THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS
LIBRARY
Q. 540.5
CC
v.97 2'
[redacted]
I'm green
CoLibrì

CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VOM

VORSTAND DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

VERTRETEN DURCH

PROF. DR. W. MARCKWALD

REDIGIERT VON

DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE UND DR. ERNST BEHRLE

97. JAHRGANG

1926. II

DRITTES QUARTAL. JULI BIS SEPTEMBER
SEITE 1—1812

VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN
1926
PRINTED IN GERMANY

Q. 540.5
CC
v. 97²
UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II. Nr. 1. 7. Juli.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Norris W. Rakestraw, *Zur Demonstration des chemischen Gleichgewichts.* Der in der Abhandlung beschriebene u. abgebildete App. soll an einem einfachen hydraul. Beispiel das dem Anfänger zuerst meist schwer verständliche Wesen des chem. Gleichgewichts in der Form des Ausgleichs verschiedener Geschwindigkeiten gefärbter Fll. zur Anschauung bringen. (Journ. Chem. Education **3**. 450—51.) GROSSMANN.

W. H. Dore, *Ein Vorschlag zur Herstellung von Modellen von Kohlenstoffverbindungen.* Der Vf. schlägt eine neue Methode vor, um sich aus einfach zugänglichen Materialien mit einigem Geschick ohne größere Kosten brauchbare Modelle herzustellen, die zur Demonstration der stereochem. Vorstellungen beim Unterricht Verwendung finden können. (Journ. Chem. Education **3**. 319—23.) GROSSMANN.

R. E. Greenfield und **A. L. Elder**, *Ein einfacher Apparat zur Demonstration der Kataphorese.* Der einfache App., dessen Beschreibung aus der beigegebenen Abbildung ersichtlich ist, läßt sich ohne größere Kosten herstellen. Als Elektroden lassen sich billige Kupferelektroden verwenden, woran allerdings eine geringe Gasentw. erfolgt, die aber bei qualitativen Demonstrationsverss. nicht wesentlich ins Gewicht fällt. Benutzt man Silberchloridelektroden, so bleibt die Gasentw. ganz aus. Für Vorlesungsexperimente genügen aber Kupferelektroden durchaus. (Journ. Chem. Education **3**. 443.) GROSSMANN.

Aristid v. Grosse, *Das periodische System und die Alkylverbindung der Elemente.* Vf. vergleicht die chem. u. physikal. Eigenschaften der *Elementalkyle* (Metall- u. Nichtmetallalkyle). Er findet bei den chem. Eigenschaften eine regelmäßige Änderung beim Übergang von einer Gruppe des period. Systems zur anderen. Von den physikal. Eigenschaften vergleicht er die Alkylvalenz, die sich vollkommen period. ändert. Sie nimmt von der 0. bis zur IV. Gruppe von 0—4 zu u. fällt dann wieder bis zur VIII. Gruppe bis auf 0. Die Elementaralkyle $E^{(y)} R y$, wo y die höchste Alkylvalenz ist, nennt er *typ. Elementalkyle* (im Gegensatz zu $Pb(C_6H_5)_2$). Beim Vergleich der Äquivalentvolumina zeigt sich, daß diese von der I.—IV. Gruppe fallen, dann bis zur VII. wieder steigen. In der gleichen Gruppe steigen sie mit dem Atomgewicht u. in der Reihe der Elementalkyle steigen sie mit der C-Atomzahl der Alkylgruppe. Die Äquivalentvolumina der Elementphenyle zeigen den analogen Verlauf. Der Vergleich der Kpp. (s. Tabelle im Original) zeigt, daß diese in einer Gruppe des period. Systems mit dem At.-Gew. steigen. In der I. u. II. Periode fällt der Kp. mit steigender Atomnummer, in den anderen Perioden steigt er von der I. (?) bis zur IV. u. fällt wieder bis zur VII. (Mit einigen Ausnahmen der Methylreihe.) Die FF. fallen in einer Periode von der IV. zur VII. Gruppe, in einer Gruppe fallen sie meistens von der I. zur IV. Periode u. steigen dann in der V. Diese Vergleiche zeigen, daß die Elemente der kleinen u. die ungeraden Reihen der großen Perioden Elementalkyle geben, während die anderen dies bis jetzt nicht tun. Auf Grund der Bohrschen Theorie kommt Vf. zu dem Schluß, daß diejenigen Elemente, bei denen alle Valenzelektronen auf Bahnen von der gleichen Hauptquantenzahl laufen oder einer Schale angehören, typische Elementalkyle geben; die anderen Elemente, bei denen diese Bedingung nicht erfüllt ist, sind nicht dazu befähigt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 133—48. Charlottenburg, Techn. Hochschule.) BR.

W. P. Jorissen, *Reaktionsgebiete.* (Chem. Weekblad **23**. 79—82. — C. **1926**. I. 2645.) Groszfeld.

H. J. Gough, D. Hanson und **S. J. Wright**, *Das Verhalten von Aluminiumeinkrystallen bei statischen und wiederholten Beanspruchungen.* (Vg. Proc. Royal Soc. London Serie A **104**. 538; C. **1924**. I. 2869.) Die an Krystallaggregaten begonnenen Verss. werden an Einkrystallen fortgesetzt, die von Carpenter u. Elam (Proc. Royal Soc. London Serie A **107**. 174; C. **1925**. I. 1673) zur Verfügung gestellt wurden. Vff. können mit Sicherheit feststellen, daß die Gleitlinien Schnitte der Gleitebenen mit der Oberfläche darstellen. Die Koordinaten der Gleitebenen stimmen innerhalb der Versuchsfehler mit den Koordinaten der Oktaederflächen überein, die Elam durch Röntgenaufnahmen ermittelte. Die beobachtete Verzerrung bei wiederholter u. stoßweiser Beanspruchung entspricht der bei den statischen Verss. von Taylor u. Elam (Proc. Royal Soc. London Serie A **102**. 643; C. **1923**. I. 1560) beobachteten. Durch Gleitung wächst die Widerstandsfähigkeit gegen weitere Gleitung an allen Flächen, am stärksten an den die ursprüngliche Gleitfläche schneidenden. Bei Beanspruchung von wechselnder Richtung wird stets Ausdehnung beobachtet, so daß wohl der Widerstand gegen Gleitung bei Kompression stärker ist als bei Dehnung. Die Härtung scheint mit einer Störung des Gitters zusammenzuhängen, doch sprechen die vorliegenden Verss. gegen die von Carpenter u. Elam (l. c.) angenommene gleichförmige Biegung. (Philos. Transact. Roy. Soc. London Serie A **226**. 1—30. Nat. Physical Lab.) Lesz.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

L. Strum, *Zur Stabilität der Atomkerne.* Auf Grund einer empir. gefundenen Beziehung: $A = 2Z + 2\,k\,Z^2$ zwischen Atomgewicht A u. Ordnungszahl Z ($k = 0{,}0066$) diskutiert Vf. den Kernbau der Elemente, u. leitet Beziehungen zwischen den Zahlen einzelner Kernkomponenten, wie α-Teilchen, He-Atome, Protonen u. Elektronen ab. Vf. folgert aus den durchgeführten Überlegungen, daß die Kerne solcher Atome am stabilsten sind, bei welchen alle Elektronen durch positive Teilchen neutralisiert sind, Z gerade. Möglich aber seltener sind Atome, in deren Kernen die Zahl der Protonen um eine Einheit die Zahl der Elektronen übertrifft, die mit α-Teilchen nicht verbunden sind, Z ungerade, A ungerade. Weniger stabil sind Atome, in denen die Zahl der Kernelektronen, die nicht mit α-Teilchen verbunden sind, eine ungerade ist, Z ungerade, A gerade. Instabil sind Atome, in deren Kernen Elektronen vorkommen, die nicht mit positiven Teilchen verbunden sind, Z ungerade, A ein Vielfaches von 4. (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 368—76. Kiew, Polytechn. Inst.) Ulmann.

L. H. Thomas, *Die Bewegung des spinnenden Elektrons.* Vf. zeigt, daß, wenn man die Bewegungsgleichung für das spinnende Elektron (vgl. Uhlenbeck u. Goudsmit, Nature **117**. 264; C. **1926**. I. 2650) vom Standpunkt der Relativitätstheorie ableitet, die Quantenmechanik von Uhlenbeck u. Goudsmit auch zu einer quantitativen Übereinstimmung mit den Beobachtungen über *Dubletttrennung* u. *anomalen Zeemaneffekt* führt. (Nature **117**. 514. Kopenhagen, Univ.) Josephy.

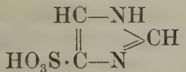
R. de L. Kronig, *Spinnende Elektronen und die Struktur der Spektren.* Vf. wendet sich gegen die Vorstellung vom spinnenden Elektron von Uhlenbeck u. Goudsmit (vgl. Naturwissenschaften **13**. 953; Nature **117**. 264; C. **1926**. I. 1106. 2650). Das der spinnenden Bewegung eines Elektrons um eine Symmetrieachse entsprechende magnet. Moment des Elektrons, das eine Dimension von der Größenordnung 10^{-13} cm haben müßte, müßte nach Vf. 1 oder 2 Bohrsche Magnetonen betragen, dann aber müßte die innere Geschwindigkeit der Lichtgeschwindigkeit sehr nahe kommen. Andererseits ist aber das Bohrsche Magneton abgeleitet aus Betrachtungen über die Bahnbewegungen der Elektronen, deren Geschwindigkeiten viel kleiner sind als die des Lichtes, u. wobei die Elektronen als Punktladungen angesehen werden können. — Weiter folgt, daß man bei der Erklärung des beobachteten Zeemaneffekts durch die Hypothese von

UHLENBECK u. GOUDSMIT annehmen muß, daß jedes Bahnelektron dasselbe magnet. Moment (von der Größenordnung eines Bohrschen Magnetons) hat, unabhängig davon, in welcher Bahn oder in welchem Atom es sich befindet. Daraus folgert der Vf., daß dasselbe auch für Elektronen im Kern gilt; dann muß aber auch der Kern ein magnet. Moment von der Größenordnung eines Bohrschen Magnetons haben, wenn sich die magnet. Momente der Kernelektronen nicht zufällig aufheben. Solch ein magnet. Moment des Kerns paßt aber nicht in die Theorie des Zeemaneffektes, u. die Wahrscheinlichkeit, daß sich in allen Atomkernen die magnet. Momente der Elektronen gerade neutralisieren, scheint dem Vf. a priori sehr gering zu sein. (Nature **117**. 550. New York, Columbia Univ.) JOSEPHY.

J. C. Slater, *Spinnende Elektronen und die Struktur der Spektren.* Wenn man wie UHLENBECK u. GOUDSMIT (vgl. Naturwissenschaften **13**. 953; Nature **117**. 264; C. **1926**. I. 1106. 2650) annimmt, daß das Elektron ein eigenes magnet. Moment von 1 Bohrschen Magneton u. ein Winkelmoment von einer halben Einheit besitzt, dann folgt, daß die magnet. Energie mit ihrer resultierenden M. viel größer ist als die elektr. Energie. Diese Schwierigkeit überwindet Vf. durch ein anderes Bild von der Elektronenstruktur, das auf der Idee des Lichtquants beruht u. eine richtige Erklärung für die Energie des Elektrons liefert. Vf. nimmt an, daß das Feld des Elektrons ein virtuelles ist, daß seine Energie aus einem Quant besteht, das immer mit ihm verbunden ist u. es mit Lichtgeschwindigkeit umläuft. Der Weg dieses Elektronenquants wird ebenso bestimmt wie der Weg eines Quants im Strahlungsfeld u. ergibt sich als Kreis mit dem Radius $r_0 = h/4\pi\, m\, c = 1{,}93 \times 10^{-11}$ cm. Die Energie des Quants wird durch die Quantenbedingung für einen Rotator als $h\,\nu/2$ gegeben, wo ν die Frequenz der Rotation ist. Durch einfache Rechnung erhält man auf diese Weise eine Erklärung für den Halbquantenwert des Winkelmoments u. sein anomales Verhältnis zum magnet. Moment. (Nature **117**. 587. HARVARD Univ.) JOSEPHY.

Gilbert Greenwood, *Konstruktion und Verwendung eines Röntgenstrahlengoniometers. Die Krystallstruktur von Glyoxalinverbindungen.* (Vgl. Mineral Magazine **20**. 293; C. **1926**. I. 674.) Es wird die Konstruktion eines Röntgengoniometers beschrieben u. mit dessen Hilfe folgende Verbb. untersucht: *Imidazol-4-sulfonsäure* (**I**), tetragonal, Raumgruppen V_d^4, $a = 11{,}08$, $c = 9{,}22$ Å. *Imidazol* (*Glyoxalin*) monoklin, Raumgruppen C_{2h}^1. $a = 7{,}67$, $b = 5{,}44$, $c = 5{,}12$, $\beta = 63^0\,11'$. (Mineral. Magazine **21**. 1—9. Manchester. Univ.) BE.

I



Elis Hjalmar, *Die Dispersion der Röntgenstrahlen bei Gips.* Bei Messungen des relativen Verhältnisses der Gitterkonstanten von Kalkspat u. Gips hatten sich bei der Darst. dieses Verhältnisses als Funktion der Wellenlänge Diskontinuitäten in den Gebieten der K-Eigenfrequenzen von Ca u. S ergeben, die auf anomale Dispersion der Röntgenstrahlen schließen ließen (Nature **115**. 85; C. **1925**. I. 1305). Die damals erhaltenen Werte ließen sich in Verb. mit einem später von **Sven Fragerberg** unter Benutzung der Ag-β_1-Strahlung erhaltenen Wert nicht in eine Dispersionskurve der üblichen Form einordnen. Vf. bestimmt die Dispersion bei *Gips* nach der direkten Methode von STENSTRÖM (Dissertation, Lund 1919), die darin besteht, daß monochromat. Strahlung in mindestens zwei Ordnungen an einem Krystall reflektiert wird, u. daß der Brechungsindex aus der Abweichung von der einfachen Braggschen Beziehung bestimmt wird. Die erhaltene Dispersionskurve, die deutlich den Zusammenhang der vorliegenden Anomalie mit den Eigenfrequenzen von Ca u. S zeigt, stimmt mit den früher indirekt erhaltenen Punkten überein. Die erhaltene Kurvenform (siehe Original) ist, wie KRAMERS nach brieflicher Mitteilung nachgewiesen hat, zu erwarten, da die Absorption im Röntgengebiet meist nicht linienförmig ist, sondern sich von einem Maximum einseitig ausbreitet. (Ann. der Physik [4] **79**. 550—56. Upsala, Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

630805

D. Coster und **J. H. van der Tuuk**, *Die Feinstruktur in der Röntgenstrahlenabsorptionskante in den K-Serien von Argon und ihre mögliche Deutung.* Mit Hilfe des Siegbahn-Vakuumspektrographen untersuchen Vff. das *K-Absorptionspektrum* des *Argons.* Durch Variation des Gasdrucks wurden leicht günstige Bedingungen für das Auftreten scharfer Absorptionskanten gefunden. Mit Gips als Analysatorkrystall konnte die Feinstruktur der Absorptionskante nicht gefunden werden, während mit Calcit als Analysator deutlich 2 verschiedene Absorptionskanten 0,1 mm von einander entfernt, durch eine ziemlich dunkle Linie getrennt, erhalten wurden. Die Feinstruktur der Absorptionskanten kann möglicherweise Übergängen des durch den Absorptionsprozeß aus der K-Schale des Atoms entfernten Elektrons in opt. Bahnen entsprechen, als solche kommen für das Ar nur die p-Bahnen in Betracht. Eine endgültige Entscheidung über diese Deutung der Feinstruktur der Absorptionskanten lassen die vorliegenden Verss. nicht zu. (Nature **117**. 586—87. Groningen, Univ.) Josephy.

J. C. Slater, *Wechselnde Intensitäten in Bandenlinien.* Vf. zeigt, daß die alternierenden Intensitäten, die bei den Banden des Spektrums von neutralem u. ionisiertem Stickstoff u. von anderen s. aus 2 gleichen Atomen bestehenden Moll. auftreten, mit der Schwierigkeit, die Eigenperiode bei der Quantelung der Rotation eines s. Systems zu bestimmen, zusammenhängen. (Nature **117**. 555—56. Harvard Univ.) Josephy.

D. C. Duncan, *CO-Banden.* Die von Vf. (Astrophys. Journ. **62**. 145; C. **1926**. I. 1367) beschriebenen neuen, dem N_2 zugeschriebenen Banden gehören, worauf O. S. Duffendack u. R. T. Birge aufmerksam machen, dem *CO* an. (Science **63**. 382. Pennsylvania, College.) Ulmann.

F. L. Mohler, *Anregungspotentiale der Spektren Argon II und Neon II.* Vf. mißt die Photoionisation, die durch Strahlung einer thermion. Entladung hervorgerufen wurde, an der Wrkg. der Photoionen auf die Raumladung anderer Thermionen in derselben Röhre, die vor der Entladung elektr. geschützt sind. Die Photoionisation in *Ar* nahm scharf zu bei 32,2 $\pm$ 0,2; 34,8 $\pm$ 0,5 u. 39,6 $\pm$ 0,5 Volt. Der 1. Wert entspricht einem Funkenanregungspotential, der 2. liefert die Arbeit, die nötig ist, um 2 Elektronen aus einer 3_2-Bahn zu entfernen, der 3. liefert die Arbeit, die erforderlich ist, um ein 3_1-Elektron zu entfernen. Das 2. Spektrum des Ar ist ein erstes Funkenspektrum. Photoionisationsmessungen in Ne lieferten die beiden krit. Potentiale 48,0 $\pm$ 1 u. 54,9 $\pm$ 1 Volt. Das 2. Spektrum fehlt bei 54 V u. ist bei 55 V deutlich sichtbar, die Linien liegen zwischen 3700 u. 3300 Å. Vf. schließt daraus, daß der Wert 54,9 V die Arbeit darstellt, die zur Entfernung zweier 2_2-Elektronen nötig ist. Das 1. Ionisationspotential beträgt 21,5 V, das Ionisationspotential des Ions beträgt 54,9 —21,5 = 33,4 Volt. Die 48 V stellen wahrscheinlich die Arbeit dar, die nötig ist, um ein Elektron zu entfernen u. ein anderes auf eine 3-Quantenbahn zu bringen. Das Ionisationspotential eines 3-Quantenelektrons in einem Ar-Ion ist somit 54,9—48,0 = 6,9 Volt. Die 3-Quantenzustände sind wahrscheinlich die Endzustände für alle Linien zwischen 3700 u. 3300 Å, während die stärksten Funkenlinien mit dem Endzustand 2_2 im Ultravioletten zwischen 470 u. 370 Å liegen. (Science **63**. 405. Bureau of Standards.) Josephy.

William V. Houston, *Das Wasserstoffdublett.* Die Messungen der Trennung des Wasserstoffdubletts wurden mit Hilfe des Fabry-Perot-Interferometers ausgeführt. Die Dubletttrennungen wurden bei einem Druck von 0,5 mm u. einer Stromstärke von 0,25 Amp./qcm zu 0,316 $\pm$ 0,002 für H_α, 0,329 $\pm$ 0,005 für H_β u. 0,353 $\pm$ 0,007 für H_γ gefunden. Die Wellenlängen jeder Komponente wurden bestimmt u. ergeben nach der Formel von Sommerfeld $R = 109677{,}70 \pm 0{,}04$. Diese Ergebnisse, die mit der einfachen Sommerfeldschen Theorie nicht übereinstimmen, können erklärt werden, wenn man annimmt, daß verbotene Komponenten, für die $\Delta k = 0$, vorhanden sind, an Intensität zunehmen, wenn der Strom zunimmt, u. polarisiert werden, wenn der elektr. Vektor der Stromrichtung parallel ist. Diese Ergebnisse scheinen die Vor-

stellung von Uhlenbeck u. Goudsmit (Nature **117**. 264; C. **1926**. I. 2650) zu stützen. (Nature **117**. 590. Pasadena [Cal.], Norman Bridge Lab.) Josephy.

N. Seljakow und **A. Krasnikow**, *Neue experimentelle Ergebnisse über das Dublett* $K\beta_1$. (Vgl. Ztschr. f. Physik **33**. 601; C. **1925**. II. 2127.) Sommerfeld hat in einem Brief an die Vff. die Meinung vertreten, daß die von den Vff. gefundene $K\beta'$-Linie (l. c.) eine Funkenlinie oder unbekannten Ursprungs sei. Darauf erwidern die Vff., daß das Verhältnis der Intensitäten der Linien $K\beta_1$ u. $K\beta'$ im Absorptions- u. Emissionsspektrum dasselbe ist. Die Linie $K\beta'$ ist also keine Absorptionslinie. Ferner ergab sich aus den Verss., daß immer (auch beim krit. Potential) bei Auftreten der Linie $K\beta_1$ auch die Linie $K\beta'$ auftrat, u. daß immer, wenn die 1. Linie fehlte, auch die 2. Linie fehlte. Daraus schließen Vff., daß der Übergang eines Elektrons aus einem n. Niveau der Anlaß zur Linie $K\beta'$ ist, u. daß die Kombination der Linien $K\beta_1$ u. $K\beta'$ ein relativist. Dublett darstellt. Für relativist. Dubletts braucht die Beziehung $\Delta\lambda$ = const. nicht zu gelten. (Nature **117**. 554—55. Leningrad [U. S. S. R.], Physikal.-techn. X-Strahlen-Inst.) Josephy.

Jean Becquerel, H. Kamerlingh Onnes und **W. J. de Haas**, *Über die Absorptionsspektren einiger Krystalle der seltenen Erden und ihre Veränderung durch ein Magnetfeld bei der Temperatur des flüssigen Heliums.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**. 1179; C. **1926**. I. 1937.) Während es bei früheren Arbeiten (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 625 [1908]) über Spektroskopie u. Magnetooptik bei niederen Temp. nur gelungen war, 14° absol. zu erreichen, sind die vorliegenden Unterss. bei 4,2° absol. — der Temp. des fl. He — ausgeführt. Untersucht wurden Salze von *Er* u. *Didym.* Der Einfluß der Temp. macht sich im allgemeinen in einer Vereinfachung des Spektrums mit sinkender Temp. geltend. Einige Banden, die bei 80° absol. stark sind u. bei 14° absol. schwächer werden, verschwinden bei 4,2° absol. gänzlich. Andererseits gibt es Banden, die erst bei niederer Temp. auftreten u. deren Intensität bei 4,2° absol. noch wächst. — Bei den Verss. über den Einfluß des Magnetfeldes haben opt. Achse des Krystalls, magnet. Kraftlinien u. der Lichtstrahl dieselbe Richtung, es wird also nur der longitudinale Effekt beobachtet. Die Wellenlängenänderungen sind unabhängig von der Temp. (untersucht bei 20,3 u. 4,2° absol.). Die durch die Aufspaltung im Magnetfeld entstehenden Komponenten zeigen in ihrer Intensität eine außerordentliche Dissymmetrie. Sie wird bei 4,2° absol. so groß, daß zwei Spektren mit umgekehrter magnet. Feldrichtung völlig verschieden aussehen. Von der Regel, daß mit sinkender Temp. die nach violett verschobene Komponente in ihrer Intensität wächst, werden zwei Ausnahmen gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 758—60. 1925.) Steiner.

J. B. van Milaan, *Intensitätsmessungen im Eisenspektrum.* I. Es wird die Intensität des von Laporte (Ztschr. f. Physik **23**. 135; C. **1924**. II. 156) analysierten starken $\overline{f'}_j - \overline{d'}_j$ Multipletts mit Hilfe der von Burger u. Dorgelo ausgearbeiteten Methoden gemessen. Bei großer Stromstärke des Fe-Bogens stimmen die gemessenen Werte schlecht mit den berechneten überein; als Ursache nimmt der Vf. Selbstumkehr an, da bei niederen Stromstärken ungefähr die berechneten Intensitätsverhältnisse beobachtet wurden. Die gemessenen Intensitäten stimmen nicht mit den von Sommerfeld, Hönl, Kronig u. Russell (für die Multipletts 1. Stufe) angegebenen Formel überein. Vf. betrachtet daher diese Formel nur als Näherungsformel. (Ztschr. f. Physik **34**. 921—23. 1925.) Steiner.

Frederick K. Bell, *Das infrarote Absorptionsspektrum organischer Ammoniakderivate.* III. *Di- und Triphenylamin.* (II. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 3039; C. **1926**. I. 3006.) *Di-* (bei 65°) u. *Triphenylamin* (bei 145°) wurden auf ihre infraroten Absorptionsspektra untersucht. Die Dicke der Absorptionsschicht betrug in jedem Falle 0,05 mm. — Die Ammoniaklinie des Anilins (2,8 μ) tritt im *Diphenyl-*

amin merklich schwächer bei 2,9 μ auf. Im *Triphenylamin* ist sie verschwunden. Die im Anilin schwächere Benzollinie (3,2 μ) ist im Di- u. Triphenylamin intensiver bei 3,3 μ. Die 6,1-μ-Bzl.-Linie des Anilins erscheint etwas verbreitert bei 6,25 μ im Di- u. scharf bei 6,3 μ im Triphenylamin. Für die Struktur der 3,3-μ-Linie in den Alkylanilinen bietet die vorliegende Unters. keine Aufklärung. Man muß annehmen, daß in Alkylanilinen die Methyl- u. Phenyllinie beide in der Gegend von 3,3 μ liegen. Die in den Alkylanilinen größere Intensität dieser Linie muß auf das Hinzukommen der neuen (Methyl-)Linie zurückzuführen sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 813—17.) HARMS.

Frederick K. Bell, *Das infrarote Absorptionsspektrum organischer Ammoniakderivate. IV. Mono-, Di- und Tribenzylamin.* (III. vgl. vorst. Ref.) *Mono-* (Schichtdicke 0,025 mm) u. *Dibenzylamin* wurden bei gewöhnlicher Temp., *Tribenzylamin* bei 105^0 (Schichtdicke wie bei Dideriv. 0,05 mm) untersucht. In der Monoverb. überwiegt deutlich die Alkyl-, in der Triverb. die Arylstruktur. Dibenzylamin ist ein Mittelding. Gemeinsam ist den 3 Verbb. die Methyllinie bei 6,9 μ. Dagegen wird die 6,75-μ-Bzl.-Bande erst im Tribenzylamin deutlich. Eine neue charakterist. Bzl.-Bande konnte bei 5,1 μ festgelegt werden. Die NH_3-Bande war in der Monoverb. bei 3,0 μ scharf ausgeprägt, im Dibenzylamin an derselben Stelle, aber bedeutend schwächer. Sie fehlt der Tribenzylaminkurve. — Die 3,4-μ-Region wurde beim Dibenzylamin auch mit 0,025 mm Schichtdicke analysiert. Die charakterist. 3,5-μ-Methylbande war von 3,3 μ, unzweifelhaft der Bzl.-Bande, scharf getrennt; ebenso im Tribenzylamin. Die Definitionsmöglichkeit der 3,3-μ-Bande wird dadurch gefördert. Im Monobenzylamin ließ sich eine Auflösung nicht erzielen. Die Annahme einer Bandenverschiebung ist nicht von der Hand zu weisen, doch reichte die Genauigkeit der Methode nicht zum Beweis aus. — Die im Vergleich zu Alkylanilinen geringe Intensität der 3,5-μ-Bande könnte auf einen schwächenden Einfluß der Phenyl- auf die Schwingungen der Methylgruppe zurückgeführt werden, zumal Phenyl im Methyl substituiert ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 818—23. Baltimore [Maryland], Univ.) HARMS.

Enrique Loedel Palumbo, *Optische und elektrische Konstanten des Rohrzuckers.* Da Vf. bei Beginn der Arbeit die Messungen von SCHÖNROCK (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **71**. 417; C. **1921**. IV. 874) nicht kannte, wurde die Abhängigkeit der Brechungsindizes von *Rohrzucker*lsgg. von der Konz. im sichtbaren Spektrum durchgemessen. Die Übereinstimmung mit den Werten von SCHÖNROCK ist gut. Es ergibt sich, daß zufällig die Refraktionskonstante des Zuckers fast gleich der des W. ist, so daß die der Lsgg. so gut wie unabhängig von der Konz. ist. Die Resultate werden zur Best. der quasielastischen Bindung rechnerisch verwertet. Die Refraktionskonstante des Zuckermoleküls, extrapoliert auf unendlich lange Wellen, hat den Wert 0,202, während die DE. $\sim$0,59 ist. Die Differenz läßt sich vielleicht durch Eigenschwingungen im Ultraroten oder durch Assoziation erklären. Die Abhängigkeit der Rotationspolarisation von der Wellenlänge stimmt gut mit der Theorie von BORN überein, dagegen nicht die Abhängigkeit von der Konz. Die Messungen von GANS über den Depolarisationsgrad des von Zuckermolekülen zerstreuten Lichts (Ztschr. f. Physik **17**. 353; C. **1923**. III. 1592) werden mit verbesserter Methode wiederholt, u. aus den Resultaten wird die Anisotropie der Bindungen errechnet.

R. Gans, der die vorliegende Arbeit mitteilt, weist in einem Anhang: „*Zur Theorie der Rotationspolarisation*". darauf hin, daß in dem Ansatz von BORN außer dem bereits verbesserten Irrtum (Ztschr. f. Physik **27**. 164; C. **1924**. IV. 2635) noch ein weiterer Fehler steckt, der darin besteht, daß die schwingenden, elektr. geladenen Teilchen bei der Mittelwertbildung nicht als magnetisierte Teilchen behandelt worden sind. Die Durchführung der Rechnung ergibt, daß durch die Korrektion der Betrag

der Drehung verdoppelt wird. In der mitgeteilten Arbeit ist die verbesserte Formel angewandt worden. (Ann. der Physik [4] **79**. 533—49.) LESZYNSKI.

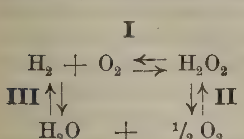
R. Ladenburg, *Die diamagnetische und die paramagnetische Drehung der Polarisationsebene.* Ausführliche Darst. nach Physikal. Ztschr. **26**. 685 (C. **1926**. I. 3007) referierten Ergebnisse. (Ztschr. f. Physik **34**. 898—906. 1925.) STEINER.

Henryk Niewodniczański, *Die Fluorescenz von Quecksilberdampf.* Im Gegensatz zu WOOD (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **99**. 362) u. WOOD u. VAN DER LINGEN (Astrophys. Journ. **54**. 149 [1921]) findet Vf., daß die Intensität der *Fluorescenz* von *Quecksilberdampf* ungeändert bleibt, wenn das ganze Gefäß auf konstanter Temp. gehalten wird, wenn also Dest. u. stärkere Verdampfung durch Erhöhung der Temp. vermieden werden. Die Fluorescenzstrahlung nimmt bei lokaler Abkühlung des Gefäßes nicht zu. Die Gesamtintensität der sichtbaren Fluorescenz in gesätt. Hg-Dampf scheint wie die einiger Banden u. Linien im Sichtbaren u. Ultravioletten bei einer gegebenen Anregungsquelle eine Funktion von der Temp. allein zu sein. In dem Fluorescenzspektrum von durch Al-Funken angeregtem Hg fand Vf. außer den Linien von WOOD u. WOOD u. VAN DER LINGEN noch die Linie 4358 Å ($2p_2$—$2s$). Sie erscheint als schwache Linie bei ca. 200°, erreicht ihr Maximum bei 230—270° u. verschwindet bei höheren Tempp. langsam wieder. Bei 345° ist sie kaum sichtbar. Die Linie 2537 Å ($1S$—$2p_2$) tritt bei 130° auf, ihre Intensität nimmt mit der Temp. zu, sie erreicht ein Maximum bei 230°, nimmt dann rasch ab u. verschwindet bei 260°. (Nature **117**. 555. Wilna [Polen], Univ.) JOSEPHY.

S. L. Martin, *Die durch Licht hervorgerufene Widerstandsänderung von Molybdänit.* Vf. untersucht den Einfluß des Lichts auf die *elektr. Leitfähigkeit* von *Molybdänit*, wenn die Kontaktwiderstände an den Stellen, wo der Strom eintritt, so gering gemacht werden, daß sie den Effekt nicht beeinträchtigen. Die Verss. ergaben, daß z. B. bei einem Streifen von 0,001 cm Dicke bei Bestrahlung mit einer 100 c. p. Pointolitlampe in 75 cm Entfernung die Leitfähigkeit um $^1/_{500}$ zunahm. Die Größe des Effekts ist unabhängig von der Richtung des Stromes. Für geringe Lichtintensität ist die Leitfähigkeitsänderung sogar proportional der Intensität. Rotes Licht verstärkt die Leitfähigkeit mehr als blaues. Verss. über die Durchlässigkeit des Molybdänits für verschiedene Wellenlängen des sichtbaren Spektrums ergaben, daß Molybdänit für alle Wellenlängen gleich durchlässig ist. — Für Stromdichten kleiner als $^1/_{10}$ Amp./qcm ist bei gegebener Lichtintensität die Änderung der Leitfähigkeit unabhängig von der Stromstärke, bei größeren Strömen nimmt die Änderung zu, wenn der Strom zunimmt. Ließ man das Licht auf die Kontaktstellen fallen, so trat ein sehr viel größerer Effekt als der beschriebene auf. (Journ. and Proc. Roy. Soc. New South Wales **58**. 150—56. 1924. Sidney.) JOSEPHY.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

E. H. Riesenfeld und **H. v. Gündell**, *Über die Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in der Knallgasflamme.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **110**. 801; C. **1924**. II. 1777.) Mit Hilfe einer besonderen Apparatur untersuchen Vff. vermittelst einer Mikroflamme die B. von H_2O_2 u. O_3 in der H_2—O_2-Flamme. Es zeigt sich, daß man bei optimaler Kühlung neben W. nur H_2O_2 erhält. Nimmt man in der *Knallgasflamme* nebenstehendes Gleichgewicht an, so lassen sich diese Gleichgewichte nicht nach den Nernstschen Näherungsformeln beschreiben. Macht man hingegen die Annahme, daß die Zeit zur Einstellung des vollständigen Gleichgewichtes nicht ausreicht, sondern daß zwar die B. von H_2O_2 entsprechend I stattfindet, dieses sich aber mit dem nach III gebildeten W. nicht ins Gleichgewicht setzt, so kann man aus der Nernstschen Näherungsgleichung die Flammentemp. errechnen. Die gefundenen Temperaturwerte zeigen Überein-



stimmung mit der Erfahrung; doch bleibt es nach Vff. fraglich, ob bei derartigen Rkk. das Massenwirkungsgesetz anwendbar ist. — Die O_3-B. findet erst außerhalb der Knallgasflamme u. nur dann statt, wenn die Abschreckung der Flammengase nicht stark genug ist, um den Zerfall des H_2O_2 zu verhindern. In diesem Falle zersetzt sich dieses H_2O_2 in H_2O u. atomaren O. Ob die hierbei entstehenden O-Atome sich zu molarem O_2 vereinigen oder mit O_2 O_3 liefern, hängt nur vom Verhältnis der Konzz. von O zu O_2 ab. Ein starker O_2-Überschuß ist daher für eine gute O_3-Ausbeute günstig. Ein Mangel an O_2 aber, wie er z. B. bei der umgekehrten Knallgasflamme herrscht, verhindert die O_3-B. auch bei unzureichender Abschreckung des H_2O_2 vollständig. (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 319—32.) ULMANN.

William A. Bone und **Frank R. Weston**, *Neue Untersuchungen über die Verbrennung von gut getrockneten Kohlenmonoxyd- und Sauerstoffgemischen.* I. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **110**. 16; C. **1926**. I. 1926.) Gut getrocknete Mischungen von CO u. O_2 lassen sich bei gewöhnlichem Druck nur sehr schwer zur Explosion bringen. Es wurde nun die Abhängigkeit der Explosionsgrenze von dem Wassergehalt untersucht. Die Einleitung der Explosion erfolgte durch elektr. Entladung. Die zur Einleitung der Verbrennung nötige Energie steigt mit steigendem Trocknungsgrad. Gemische mit 2 Vol.-% H_2O benötigen 4,600 Joules $\times 10^6$, mit 0,8 Vol.-% H_2O 24,200 Joules $\times 10^6$, mit 0,40 Vol.-% H_2O 48,400 Joules $\times 10^6$, mit 0,03 Vol.-% H_2O (getrocknet über $CaCl_2$) 126,000 Joules $\times 10^6$, während ein Gemisch, welches 6 Monate über P_2O_5 getrocknet wurde, 0,235—0,362 Joules nötig hatte. Die Verbrennung ist dann sehr unvollkommen, denn es wird nur 88% der angewandten Gasmenge umgesetzt. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **110**. 615—33.) ENSZLIN.

William A. Bone, **R. P. Fraser** und **D. M. Newitt**, *Neue Untersuchungen über die Verbrennung von gut getrockneten Kohlenmonoxyd- und Sauerstoffgemischen.* II. (I. vgl. vorst. Ref.). In diesem Teil wurden die Explosionsgrenzen in Abhängigkeit vom Druck untersucht, u. zwar wurden dazu über P_2O_5 längere Zeit getrocknete Gemische verwandt. Gemische mit der ungefähren Zus. 60% CO, 36% O_2 u. 4% N_2 explodierten bei 0—2 at nicht, zwischen 2,75 u. 5 at konnten sie zur Entzündung gebracht werden, aber die Rk. verlief nicht quantitativ unter B. von CO_2, sondern 5—10% des ursprünglichen CO-Gehalts blieben unverbraucht. Bei 10 u. mehr at tritt vollständige Verbrennung (über 99%) ein. Die Oxydation wurde spektrograph. verfolgt. Es konnte jedoch keine B. von Wasserdampf festgestellt werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **110**. 634—45.) ENSZLIN.

William A. Bone, **D. M. Newitt** und **D. T. A. Townend**, *Gasverbrennungen unter hohen Drucken.* VI. *Die Explosion von argon- und heliumverdünntem Knallgas.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **108**. 393; C. **1925**. II. 1135.) Es wurden Gemische von $2H_2 + O_2 + 6R$ (R = He oder Ar), $2CO + O_2 + 4R$ u. $2CO + O_2 + 6R$ untersucht. Diese folgen zwischen 10 u. 150 at nicht mehr dem Boyleschen Gesetz. Die Explosion des H_2-O_2-Gemischs verläuft im wesentlichen für He u. Ar gleich. Der Maximaldruck stellt sich mit He etwas früher ein. Die erreichten Tempp. berechnen sich zu 2630—2970°, während sie für Knallgas, welches mit N_2 verd. ist, 1920—2300° ergeben. Für CO-Knallgas mit He u. Ar wurde das Verhalten über 150 at. Anfangsdruck untersucht. Infolge der starken Dissoziation des CO_2 bei hohen Tempp. war es nicht möglich, die Maximaltemp. zu berechnen. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **110**. 645—59.) ENSZLIN.

Arthur Taber Jones, *Empfindliche Flammen.* Vf. beschreibt ein einfaches Verf. zur Erzeugung einer schallempfindlichen Flamme ohne Anwendung höheren Druckes u. versucht, die Erscheinung der Schallempfindlichkeit der Flammen zu erklären. (Science **58**. 355—57. SMITH Coll.) JOSEPHY.

E. Podszus, *Die Messungen des Dampfdruckes von Kohlenstoff. Zur gleichnamigen Arbeit von F. Born.* Vf. bemerkt zu der Methode von BORN (vgl. Ztschr. f. techn.

Physik **7**. 24; C. **1926**. I. 2442) zur Best. des Dampfdrucks von C, daß die Berechnung der wahren Tempp. aus den Flächenhelligkeiten, aus experimentellen Gründen nicht ohne weiteres möglich ist. (Ztschr. f. techn. Physik **7**. 161.) Enszlin.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Hugo Fischer, *Eigenschaften organischer Kolloide.* Im Gegensatz zu der gewöhnlichen Auffassung vom Wesen der natürlichen organ. Kolloide, der Stoffe, die, wie Stärke, Cellulose, Eiweiß im weitern Sinne, nur kolloid existieren, hat Vf. die folgende Auffassung: „Das Gel ist nicht ein zwei-, sondern einphasiges System, Substanz u. W. sind in jeder Molekel vereinigt. Das Gel ist wesentlich homogen, eine Fl. von großer innerer Reibung; Diffusion u. Permeabilität beruhen auf der Löslichkeit des wandernden Körpers in dieser Fl. Wenn Stoffe von hoher Molekulargröße in ein Gel nicht eindringen, so liegt das nicht an zu engen „Interstitien" sondern daran, daß die an sich geringere Bewegungsfähigkeit großer Molekeln in einem zäheren Medium = 0 werden kann." Hierfür führt der Vf. physikal. u. physiol. Tatsachen an, die als Beweis obiger Auffassung dienen sollen. (Naturwissenschaften **14**. 391. Berlin.) Josephy.

J. Voigt, *Ein Verfahren zum genauen Charakterisieren von Schutzkolloiden und verwandten Stoffen.* (Vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **48**. 226; C. **1926**. I. 3075.) Man mischt dem zu prüfenden Schutzkolloid ein *Goldhydrosol* von bekannter Teilchengröße bei u. fügt nach 15—20 Min. die gleiche Menge dest. W. oder Salzlsg. hinzu. Benutzt wurden die Schutzkolloide von *Elektrokollargol.* — $^1/_5$-n. NaCl-Lsg. wirkte immer peptisierend, $^1/_{80}$-n. nur in bestimmter Anordnung des Vers. — Gewisse Schutzkolloide vermindern die Teilchenzahl des Metallhydrosols um so mehr, je gröber ihre eigene Zerteilung ist. Durch Zusatz gewisser Elektrolytlsgg. kann dies rückgängig gemacht werden. Eine zu niedrige Elektrolytkonz. kann auch koagulieren. — Man sollte auch in Körperfll., wie im Liquor, durch Zusatz von Formolgold u. bestimmter Elektrolytlsgg. die Veränderungen in der Kolloidstruktur feststellen. (Kolloid-Ztschr. **38**. 73—75. Göttingen.) Müller.

Paul Uhlenbruck, *Über die Fällung des kolloiden Goldes durch Eiweißkörper.* Es kommt für die Au-Eiweißfällung neben der Ladung sehr wesentlich auf die Teilchengröße des Eiweißkomplexes an. Vf. beobachtete mehrere Fälle, bei denen es möglich ist, die Au-Fällung reversibel zu gestalten, d. h. den Farbenumschlag von rot nach blau durch Zusatz von Alkali oder Säure wieder umzukehren. Diese Peptisierung ist dann möglich, wenn die zusammengesinterten Au-Teilchen ihren krit. Abstand noch nicht überschritten haben u. wieder auseinander treten können. Vf. führt Verss. an, die ergaben, daß in W. schlecht l. Eiweißkörper mit dem Goldsol starke reversible Fällungen ergeben, während sie bei Zusatz von Salzen das Au schützen. Es werden noch eine Reihe weiterer Fällungen aufgeführt u. durch schemat. Abbildungen erläutert. (Klin. Wchschr. **5**. 710—11. Köln, Univ.) Frank.

Mona Spiegel-Adolf, *Hitzeveränderungen des Albumins.* (Biochem. Ztschr. **170**. 126—72. — C. **1926**. I. 2784.) Lasch.

J. R. I. Hepburn, *Das Gefrieren von anorganischen Hydrogelen.* Es wird der Einfluß länger dauernden Gefrierens auf eine Anzahl typ. anorgan. Hydrogele wie auf die *Hydroxyde* von *Fe, Cu, Al, Cr* u. *Si*, ferner auf die *Ferrocyanide* von *Cu, Fe* u. die Sulfide von *Mn* u. *Zn* untersucht. Die Substanzen wurden in $^1/_{10}$-n. Lsg. präzipitiert u. in Berührung mit der Mutterlauge zum Gefrieren gebracht. Der Verlauf des Gefrierprozesses wurde u. Mk. verfolgt u. durch Mikrophotographien wiedergegeben. Ferner wird der W.-Gehalt in verschiedenen Stadien des Gefrierens bestimmt. — Die Vers.-Ergebnisse zeigen, daß die Gefrierprodd. kolloider Natur sind, aber viele physikal. Eigenschaften aufweisen, die sonst für krystallin. Körper charakterist. sind. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 321—27. Northern Polytechnic. Dep. of Chemistry and Rubber Techn. London.) Lasch.

L. Abonnenc, *Die Rolle der Adsorption in der Kolloidchemie.* II. (I. vgl. Rev. gén. des sciences pures et appl. **37**. 106; C. **1926**. I. 2657.) Die neueren Anschauungen über die Rolle der Adsorption bei der Stabilisation u. Peptisation von Kolloiden durch Elektrolyte, der Wechselwrkg. mehrerer Kolloide, dem Mitreißen von Ndd. u. a. werden diskutiert. Für das Verh. der hydrophilen Kolloide sind Adsorptionsvorgänge weniger wichtig. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **37**. 140—45.) KRÜGER.

James W. Mc Bain, *Theorien der Adsorption und die Technik ihrer Messung.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 690; C. **1926**. I. 2938.) Die meisten angegebenen Daten über die Sorption von Gasen u. Dämpfen sind ungenau, da sie sich auf unzureichend gereinigte Oberflächen beziehen. Einfaches Erhitzen einer Substanz im Vakuum, z. B. Holzkohle auf 400°, macht die Kohle nicht von allen Verunreinigungen frei. Nach dieser Reinigung soll man vielmehr das Gas, dessen Adsorption untersucht werden soll, an der Kohle adsorbieren lassen, dann wieder im Vakuum erhitzen. Dadurch verdrängt das Gas alle übrigen Verunreinigungen, u. dann erst kann die genaue Messung der Adsorption erfolgen. Vf. wendet sich ferner gegen die aufgenommenen Adsorptionskurven, da nach Ansicht des Vf.s die Adsorption an reinen Oberflächen fast momentan erfolgt u. reversibel ist. Bei der Sorption von Gasen u. Dämpfen wird bei relativ niedrigen Drucken ein Sättigungswert erreicht, der auch bei Steigerung des Druckes konstant bleibt. Von den 3 Theorien der Adsorption: monomolekularer Film, polymolekularer Film oder Capillarkondensation wird nur die 1. Theorie allen Formen der Adsorption gerecht. Die Tatsache, daß die Adsorption bereits bei relativ niedrigem Druck beendet ist, ist ein wichtiger Stützpunkt für die Hypothese der monomolekularen Schicht. (Nature **117**. 550—51. Berkeley [Cal.], Univ.) JOSEPHY.

A. Magnus und **H. Roth**, *Über Adsorption.* Nr. 7. *Über die Adsorption von Kohlendioxyd-Wasserstoffgemischen an Holzkohle.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **151**. 140; C. **1926**. I. 2786.) Zwischen 0 u. 148,7° wurden bei 8 verschiedenen Tempp. durch Adsorption von CO_2-H_2-Gemischen wechselnder Zus. an einer gegebenen Menge Holzkohle die Adsorptionsisothermen beider Komponenten aufgenommen. H_2 wird bei konstanter Temp. im allgemeinen proportional seinem Partialdruck adsorbiert. Nur bei hohen H_2-Konzz. zeigen sich Abweichungen, die bei um so niedrigeren Partialdrucken auftreten, je höher die Temp. ist. Das CO_2 wird erst bei höherer Temp. proportional seinem Partialdruck im ganzen Konz.-Gebiet adsorbiert. Je tiefer die Temp. ist, um so enger ist das Gebiet, in dem Proportionalität gefunden wird. Vf. berechnet aus seinen Messungen für CO_2 die Konstante C nach der Formel von LORENZ-LANDÉ (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **125**. 47; C. **1923**. I. 1102) u. von EUCKEN (Ztschr. f. Elektrochem. **28**. 6; C. **1922**. I. 790). Die erhaltenen Zahlen geben jedoch keine Entscheidung zugunsten einer der Theorien. Erst im Vergleich mit den aus Messungen der Adsorptionswärme im Henryschen Gebiet berechneten C-Werten wird eine solche Entscheidung ermöglichen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150**. 311—25. Inst. f. physikal. Chemie, Frankfurt, Univ.) LASCH.

F. J. Nellensteyn, *Die direkte Hydratisierung von aliphatischem Kohlenstoff und die Kohlensäureassimilation der Pflanzen.* Läßt man auf *Carboraffin* oder *Methanruß* $KMnO_4$ oder $NaMnO_4$ bei < 50° einwirken, so bilden sich unter Erhöhung der Temp. organ., als Pb- oder Ba-Salze abscheidbare Säuren, deren Formel Vf. zu $C_6H_{7,7-8,7}\cdot O_{7,9-8,0}$ berechnete. Es muß sich um aliphat. Verbb. handeln, weil weder Mellitsäure noch durch Dest. mit NaOH Bzl. nachweisbar waren. Aus Zus. u. Eigenschaften folgt deren Wesen als aliphat. Polyoxysäuren mit im Mittel 6 C-Atomen u. wahrscheinlich 2 COOH-Gruppen. Sie sind nahe verwandt mit den Zuckersäuren, enthalten ohne Zweifel CHOH-Gruppen, keine Aldehydgruppen u. vielleicht CO-Gruppen in Form von Lactonen. Es ist also nicht eine reine Oxydation, sondern daneben Hydratisierung eingetreten, also B. von CHOH aus C, somit B. von „Kohlehydrat“ aus C. Auf die Verwandtschaft mit echten Kohlenhydraten wies auch der starke Caramelgeruch beim

Erhitzen hin. Eine typ. Eigenschaft der Säuren war starke Anziehung von W.; beim Stehen der zerflossenen Lsg. verdampfte nach einigen Wochen aber wieder ein Teil des W. unter B. eines in W. unl., in NaOH l. Stoffes, was die leichte Umsetzbarkeit der erhaltenen Säuren zeigt. Die Rolle des O kann bei dieser Rk. doppelter Art sein: Möglicherweise tritt diese Hydratisierung nur bei gleichzeitiger Oxydation auf, möglicherweise aber auch abhängig von sehr geringer Teilchengröße des C, also dann, wenn durch teilweise Oxydation die größeren Teilchen entsprechend weit abgebrochen sind, Für letzteres spricht besonders, daß bei der Oxydation eine kolloide C-Lsg. entsteht, besonders bei Zusatz von H_2O_2. — Ganz anders verhält sich dagegen *Norit* bei der Oxydation mit $KMnO_4$, der ausgesprochen Mellitsäure bildet u. dessen Prodd. bei Dest. mit NaOH Bzl. liefern. Es gibt also *2 Sorten von amorphem C*, eine aliphat. u. eine aromat., gekennzeichnet durch ihre Oxydationsprodd. Von großem Interesse ist dabei, daß nicht nur aus durch Verkohlung von Holz erhaltenem Carboraffin, sondern auch aus Methanruß obige aliphat. Säuren mit 6 C-Atomen erhalten wurden. — Da fein verteilter C äußerst reaktiv ist, kann dieser auch als Zwischenstufe bei der CO_2-Assimilation in der Pflanze angenommen werden. Durch die Lichtenergie wird CO_2 zerlegt: $CO_2 = C + O_2$. Bei Ggw. von Stabilisatoren kann der C leicht kolloid. in Lsgg. gehen u. dann W. anlagern: $x\,C + x\,H_2O = C_x(H_2O)_x$. Auf kolloiden C weist bei Fehlen einer eindeutigen Rk. bei Abwesenheit anorgan. Ultramikronen im allgemeinen Braun- oder Schwarzfärbung von Lsgg. hin, die deutlich Ultramikronen enthalten. In der Tat zeigen zerkleinerte Blätter (Epheu) mit W. B. von braunen, durch Chlorophyll schwach grün gefärbten Lsgg., deren ultramkr. Bild tatsächlich zahlreiche Teilchen in lebhafter Brownscher Bewegung aufweist. Aus der auffallend raschen CO_2-Absorption durch die Pflanze folgt ferner, daß ein starkes Adsorbens darin sein muß, wofür in erster Linie der bekanntlich stark adsorbierende C in Frage kommt. (Chem. Weekblad **22**. 565—71. 1925. Delft, Techn. Hochsch.) GROSZFELD.

P. Honig, *Bemerkung über die Eigenschaften aktiver Kohle.* Zu NELLENSTEYN (vgl. vorst. Ref.) wird bemerkt: Es fehlt der Beweis, daß Graphit u. Diamant in Lsg. selektive Adsorption zeigen. Unrichtig ist, daß Carboraffin in seinen Adsorptionseigenschaften an Diamant, Norit an Graphit anschließt. Akt. Adsorptionskohlen sind im allgemeinen nicht als Modifikationen von elementarem C aufzufassen. Aus den Oxydationsprodd. der Kohle kann man nicht auf die Träger der Adsorptionseigenschaften schließen. (Chem. Weekblad **23**. 66—68. Amsterdam, Algemeene Norit-Maatschappij.) GROSZFELD.

W. Herbig und **H. Seyferth**, *Über das Verhalten von Faserstoffen gegen Lösungen kolloiden Charakters.* Durch Abbildungen und zahlreiche Diagramme erläuterte Beschreibung von Verss., aus der Steighöhe u. Steiggeschwindigkeit von Fll. auf deren Netzfähigkeit Rückschlüsse zu ziehen. Es ergaben sich keine Gesetzmäßigkeiten. Auch der Vergleich der Oberflächenspannungen mittels Stalagmometer lieferte keine Belege für einen unmittelbaren Zusammenhang mit dem Netzvermögen. Auch einige andere Anordnungen der Verss. lieferten keine verwendbaren Ergebnisse. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **46**. 81—84. Chemnitz.) HELLER.

B. Anorganische Chemie.

Johann Jakob, *Die Chemie der Silicate auf Grund der Koordinationslehre.* Der Feinbau der Silicate kann wegen ihrer Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmm., ihres hohen F. u. der Viscosität der Schmelzen nicht unmittelbar ermittelt werden. Die Verss., Strukturformeln nach dem Muster der organ. Verb. aufzustellen, sind unbefriedigend. Vf. berichtet über seine Theorie, die Silicate als Sauerstoffsäuren aufzufassen, deren Aufbau nach der Koordinationslehre WERNERS gedacht ist. Sie ordnen sich so einem bewährten System zwanglos ein. Die Sauerstoffsäuren, die den

höchsten Oxydationsgraden ihrer Anhydride entsprechen, teilen sich in 2 Gruppen, in solche, deren Zentralatom die höchste Koordinationszahl 4 u. solche, denen die Zahl 6 zukommt. Die Säuren der letzten Gruppe haben die Eigenschaft, vornehmlich in 3 Typen aufzutreten, je nachdem sie 1, 2 oder 3 Wassermoleküle am Zentralatom gebunden enthalten. Diese Typen können nach der Zahl der koordinierten Sauerstoffatome folgendermaßen bezeichnet werden: $H_n(RO)_4$ als Tetraoxosäure, $H_{n+2}(RO_5)$ als Pentaoxosäure, $H_{n+4}(RO_6)$ als Hexaoxosäure. Diese 3 Prototypen können sich ihrerseits am Aufbau noch komplexerer Säuren beteiligen, indem sie ein oder mehrere Moleküle des betreffenden Säureanhydrids addieren. In bezug auf diese Eigenschaften gibt es zwischen allen entsprechenden Sauerstoffsäuren (besonders der in der Mineralwelt vorkommenden) keine grundlegenden Unterschiede. Vorhandene Unterschiede sind nur gradueller Art. Die einen Säuren liefern als stabile Typen vorwiegend Tetra-Oxosäuren, die anderen dagegen Hexaoxosäuren, bei wieder anderen treten alle 3 Typen auf. Dasselbe gilt für das Additionsvermögen für Säureanhydride. Gewisse Säuren zeigen nur geringe Neigung, Anhydride zu addieren, bei anderen hingegen ist dieses Additionsvermögen so stark, daß sogar mehrere Oxydmoleküle an ein Säureradikal addiert werden, die dann oft sehr komplexe, beständige Säureionen bilden. Allen diesen Säuren, Prototypen u. Additionstypen kommt dann noch ein Bestreben zu, sich zu polymerisieren, sich selbst am Aufbau noch komplexerer Verbb. koordinativ zu beteiligen. Auch in dieser Hinsicht unterscheiden sich die Sauerstoffsäuren bloß graduell. Den Schwefelsäuren u. Chromsäuren ist dies Verh. in nur geringem Grade eigen, während es bei Vanadinaten u. Silicaten in extremer Weise vorhanden ist. (Sprechsaal **59**. 19—21. 37—39. 55—57. 76—78.) SALMANG.

Henry E. Armstrong, *Bigamer Wasserstoff — ein Protest.* In anschaulichen Ausdrücken wendet sich der Vf. energ. gegen die Auffassung, daß Wasserstoff sowohl elektropositiv als auch elektronegativ u. koordinativ gebunden sein kann. (Nature **117**. 553—54.) JOSEPHY.

Walter Noddack und **Ida Tacke**, *Über das Element 61.* Nach einer allgemeinen Übersicht über die Entdeckungsgeschichte der seltenen Erden, ihre Stellung im period. System u. ihre Eigenschaften behandeln Vff. die Ergebnisse, die bei der Suche nach dem Element 61 gezeitigt wurden. Es wird eine kurze Mitteilung an die Vff. von B. S. HOPKINS wiedergegeben, der bekanntgegeben hatte, daß ihm der röntgenspektroskop. Nachweis dieses Elementes, dem er den Namen *Illinium* gegeben hat, in Nd-Sm-Fraktionen gelungen sei. Nach den Befunden von HOPKINS hat das Element 61 tatsächlich die seiner ungeraden Ordnungszahl u. seiner Stellung im period. System entsprechende sehr geringe Konz. in den Erden. (Metallbörse **16**. 985—86.) JOS.

J. J. Manley, *Quecksilberhelide.* (Vgl. Nature **114**. 861. **115**. 337. **116**. 947; C. **1925**. I. 826. 1968. II. 906.) Vf. synthetisiert mit einem neuen App. das *Quecksilberhelid*, $HgHe_{10}$, doch ist die Ausbeute daran nicht größer als in den ersten Verss. (l. c.). Mit Hilfe dreier App. hintereinander will Vf. noch ein zweites Helid des Hg, das auch bei der Temp. von fl. Luft gasförmig bleibt u. von Holzkohle nicht absorbiert wird, erhalten haben, das der Formel HgHe entspricht. Verss. mit *Ar* statt He fielen negativ aus. (Nature **117**. 587—88. Oxford, Magdalen Coll.) JOSEPHY.

Frederick George Mann und **William Jackson Pope**, *Die Komplexsalze von β,β′,β″-Triaminotriäthylamin mit Nickel und Palladium.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **109**. 444; C. **1926**. I. 2450.) Die *Komplexverbb.* von *β,β′,β″-Triaminotriäthylamin* mit *Ni* zerfallen in 2 Klassen, je nachdem ob das Ni die Koordinationszahl 4 oder 6 hat. Zur Darst. dieser Ni-Komplexverbb. geht man am besten vom *Nickelsuccinimid*, $[Ni(N:C_2O_2:C_2H_4)_2\cdot 2H_2O],6H_2O$, aus. Zur Herst. von *Triaminotriäthylaminonickelothiocyanat* u. *Tristriaminotriäthylaminobisnickelotetrajodid* wird ein Gemisch von Triaminotriäthylamintrihydrochlorid u. 33%ig. wss. NaOH auf dem Wasserbad erwärmt, bis NaCl allein ungel. zurückbleibt. Das h. Gemisch wird in

eine alkoh. Lsg. von Ni-Succinimid gegossen. Die grüne Lsg. wird schnell blau. Nach 30 Min. langem Kochen wird vom NaCl abfiltriert, die Lsg. langsam auf dem Wasserbad eingedampft, W. zugegeben u. eingeengt, bis der A. völlig entfernt ist. Die dunkelblaue Lsg. enthält ein Gemisch von den Komplexionen [Ni tren]$^{\cdot\cdot}$ u. [Ni_2 $tren_3$]$^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, die als Thiocyanat bezw. Tetrajodid isoliert werden können, je nachdem, ob die Lsg. in h. KSCN-Lsg. oder in h. KJ-Lsg. gegossen wird. Das *Thiocyanat*, [Ni tren]$(SCN)_2$, dunkelblaue Prismen, mitunter auch schmale Platten, F. 285° unter Zers., l. in h., fast unl. in k. W. Orthorhomb., pyramidal. Messungen der Prismen ergaben: $a:b:c =$ 0,736:1:1,167. Durch Zugabe von Natriumplatinichlorid fällt *Triaminotriäthylamino-nickeloplatintetrachloriddithiocyanat*, [Ni tren]$PtCl_4(SCN)_2$, aus, braunrotes Pulver, unl. in W., schrumpft bei 211—213° zusammen, schm. aber nicht unter 280°. Durch Mischen wss. Lsgg. des Thiocyanats u. Ag_2SO_4 nach 15 Min. langem Kochen, Filtrieren, Eindampfen erhält man *Triaminotriäthylaminnickelosulfat*, [Ni tren]$SO_4 \cdot 7H_2O$, dunkelblaue Krystalle. Beim Trocknen über $CaCl_2$ geht das Heptahydrat in das Dihydrat über, rotblaues Pulver, beim Erhitzen im Vakuum entsteht das wasserfreie Sulfat, blaßblaues Pulver, schm. nicht unter 300°. Mol.-Gew.-Bestst. bestätigen obige einfache Formel. — *Tristriaminotriäthylaminbisnickelotetrajodid*, [Ni_2 $tren_3$]$J_4 \cdot 3^1/_2H_2O$, nach Umkrystallisieren aus h. W. dunkelviolette Krystalle. Bei schnellem Krystallisieren wurde das Dihydrat erhalten, durch Erhitzen im Vakuum auf 110° das wasserfreie Salz, F. 307—309° (Zers.). Nach Ausfällen des rohen Tetrajodids mit KJ kann aus der Mutterlauge noch das Thiocyanat gewonnen werden. Das *Tetrabromid*, [Ni_2 $tren_3$]Br_4 kann in geringer Ausbeute durch Behandeln der Endlsg. bei der direkten Darst. mit starker NaBr-Lsg. erhalten werden, in besserer Ausbeute aus dem Tetracamphersulfonat (s. unten) mit NaBr. Schwach rötlichblaues Pulver, schm. nicht unter 290°. — Aus dem Tetrajodid u. Silber-d,α-bromcampher-π-sulfonat nach Kochen der Lsgg., Filtrieren, Eindampfen krystallisiert das wasserfreie *Tetra-d-bromcampher-π-sulfonat* des Tristriaminotriäthylaminbisnickelokomplexes, [Ni_2 $tren_3$]$(C_{10}H_{14}O_4BrS)_4$, blaßviolettes, krystallin. Pulver, schrumpft bei 180° zusammen, F. 183—185° unter Zers., in W. swl., so daß es durch doppelte Umsetzung nicht ins Bromid oder Jodid umgewandelt werden konnte. Mit h. Na-Pikratlsg. entstand das *Tetrapikrat*, [Ni_2 $tren_3$] $(C_6H_2O_7N_3)_4 \cdot 3H_2O$, dunkelgelbes Pulver, F. 205—206° unter Zers. Dieses Pikrat war in der Zus. ident. mit dem direkt aus dem Tetrajodid hergestellten. Es ist swl. in h. W., unl. in allen gewöhnlichen organ. Lösungsmm. außer Ameisensäureamid. Rotation konnte in diesem Lösungsm. nicht nachgewiesen werden. — *Tetra-d-campher-β-sulfonat*, [Ni_2tren_3]$(C_{10}H_{15}O_4S)_4$ (Darst. analog wie beim α-Bromcampher-π-sulfonat), rotviolettes, krystallin. Pulver, schrumpft bei 230°, F. 233—235°, viel löslicher als die entsprechende Bromcampherverb. Mit KJ entstand reines Tetrajodid. Es konnte auch hier keine Rotation festgestellt werden. — Ein krystallin. Tartrat darzustellen, mißlang. — Bei der Umsetzung des Tetrajodids mit Ammonium-d-bromcampher-π-sulfonat entstand nicht das obige Tetra-d-bromcamphersulfonat, sondern NH_3 wurde frei u. *Triaminotriäthylaminnickelo-d-bromcamphersulfonat*, [Ni tren]$(C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 \cdot 2H_2O$, blauviolette, krystallin. Platten. Beim Erhitzen im Vakuum auf 110° entsteht die wasserfreie Verb., F. 263—266°, Zers. Die Erniedrigung der Koordinationszahl 6 des Ni-Komplexes zu 4 durch NH_4-Salze wurde allgemein gefunden. — *Triaminotriäthylaminpalladiojodid*, [Pd tren]J_2, aus Triaminotriäthylamintrihydrochlorid, 33%ig. NaOH u. $PdCl_2$ nach Filtrieren, Einengen, Mischen mit KJ-Lsg. Feines cremefarbenes Pulver wird beim Trocknen über H_2SO_4 bei 220° dunkler, F. 224—226°, Zers. Wenn die Endlsg. bei der Darst. statt mit KJ mit verd. $PdCl_2$-Lsg. behandelt wird, entsteht *Triaminotriäthylamin-palladiopalladiochlorid*, [Pd tren]$PdCl_6 \cdot H_2O$, schokoladenbraune Nadeln, zers. sich beim Umkrystallisieren aus h. W. (Journ. Chem. Soc. London **1926.** 482—89.) Jos.

Frederick George Mann und **William Jackson Pope**, *γ,γ',γ''-Triaminotripropyl-amin und seine Komplexverbindungen mit Nickel.* (Vgl. vorst. Ref.) Während im Tri-

aminotriäthylamin das tertiäre N-Atom so schwach bas. ist, daß das Amin sowohl als tri- als auch als tetrasaure Base wirken kann, ist im *Triaminotripropylamin* das tertiäre N-Atom wegen seiner größeren Entfernung von der primären Aminogruppe so stark bas., daß es nur als tetrasaure Base wirken kann. Wegen des stark bas. Charakters der tertiären Aminogruppe im Triaminotripropylamin entsteht bei seiner Synthese aus Phthal-γ-bromopropylimid u. HBr nur *Triphthalimidotripropylaminhydrobromid* u. nicht auch die freie Base wie bei der entsprechenden Äthylverb. Die Komplexverbb. von Triaminotripropylamin mit Ni u. Pt gehören alle demselben Typus an, in ihnen hat das Metallatom die Koordinationszahl 4. Verbb. mit der Koordinationszahl 6 des Metallatoms konnten nicht isoliert werden. Es scheint demnach, daß das wohl definierte Dichlorotriaminotriäthylaminplatinichlorid, $[Cl_2Pt\ tren]Cl_2$ kein stabiles Propylhomologes hat.

Experimentelles. *γ,γ',γ''-Triphthalimidotripropylaminhydrobromid* durch Durchleiten von gasförmigem NH_3 durch geschmolzenes Phthal-γ-brompropylimid bei 150°, F. 243—245°, enthält nach Umkrystallisieren aus Essigsäure 1 Mol. Essigsäure, das bei 100—105° abgegeben wird. Aus dem Hydrobromid mit Krystallisationsessigsäure in sd. W. u. leichtem Überschuß an n. NaOH scheidet sich die Base *Triphthalimidotripropylamin* ab, aus A. feine Nadeln, F. 150—151°. — Aus dem Hydrobromid mit Krystallisationsessigsäure u. HCl (1:1) nach 4-std. Kochen am Rückflußkühler, Entfernen der abgeschiedenen Phthalsäure, Einengen u. Gießen der Lsg. in A. krystallisiert das weiße *γ,γ',γ''-Triaminotripropylamintetrahydrochlorid*, $N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3 \cdot 4HCl \cdot {}^1/_2H_2O$, F. 227—229°, Rauchentw. Das Krystallwasser wird beim Erhitzen im Vakuum auf 100° nicht abgegeben. — *Triaminotripropylaminplatinichlorid*, $N(C_3H_6 \cdot NH_2)_3 \cdot 4HCl \cdot 2PtCl_4 \cdot 3H_2O$, orangefarbene Nadeln, die wasserfreie Verb. wird bei 250° dunkler, F. 257—258°, Zers. — *Triamintripropylaminaurichlorid*, $N(C_3H_6 \cdot NH_2)_3 \cdot 4HCl \cdot 4AuCl_3 \cdot 3H_2O$, aus dem Tetrahydrochlorid u. Kaliumaurichlorid, orangegelbe Nadeln, F. 191—192°, Zers., löslicher in A. u. Aceton als in W. — *Triaminotripropylaminpikrat*, $N(C_3H_6 \cdot NH_2) \cdot 4C_6H_4O_7N_3 \cdot H_2O$, fast unl. in den üblichen Lösungsmitteln, kann aus h. W. umkrystallisiert werden, 1 l W. löst 1 g Pikrat. — *Tribenzoyltriaminotripropylamin*, $N(C_3H_6 \cdot NH \cdot COC_6H_5)_3$, aus wasserfreiem Aceton, weiße Krystalle, F. 129—131°. — Koordinationsverbb. des Triaminotripropylamins. *Triaminotripropylaminnickelothiocyanat* $[Ni\ trpn](SCN)_2$, analog wie die Äthylverb. (vorst. Ref.) aus Nickelsuccinimid, aus h. W. blaß lilablaue, krystalline Blättchen bei schnellem Abkühlen, bei langsamem Abkühlen lange Nadeln. F. 260—261°, Zers., weniger beständig als die Äthylverb. — *Triaminotripropylaminnickelojodid*, $[Ni\ trpn]J_2 \cdot 1^1/_2H_2O$, aus dem Thiocyanat mit $AgNO_3$, Eindampfen, k. konz. Lsg. in gesätt. KJ-Lsg. geben. Apfelgrünes, krystallin. Pulver. — *Triaminotripropylaminnickelooxyjodid*, $[Ni\ trpn] \cdot J(OH) \cdot 2H_2O$. Aus der w. konz. Lsg. von Ni-Succinimid beim Behandeln mit h. starker KJ-Lsg. krystallisieren meergrüne Blättchen der Zus. $2[Ni\ trpn]J(OH) \cdot KJ \cdot 2H_2O$ aus. Diese Verb. zers. sich leicht u. liefert beim Lösen in warmem W. das blaue, reine Oxyjodid. Dieses gibt im Vakuum bei 100° sein Krystallwasser ab u. unterliegt dabei der Hydrolyse. Es läßt sich in die grüne KJ-Additionsverb. überführen. Mit KSCN entsteht das Thiocyanat. Wss. Lsgg. des Oxyjodids reagieren alkal. u. absorbieren an der Luft CO_2. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 489—93. Cambridge, Univ.) Jos.

D. Organische Chemie.

James F. Norris, *Günstige Gelegenheiten für Versuche in der aliphatischen Chemie.* Anregungen u. Vorschläge. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 262—64. Cambridge [Mass.]) Gr.

J. W. Howard, *Einige Alkohole, welche die Trichlormethylgruppe enthalten.* Die Kondensation von Chlf. mit *Diäthyl-*, *Dipropyl-*, *Äthylpropyl-* u. *Methyl-i-butylketon* verlief unbefriedigend. Die Ergebnisse von EKELEY u. KLEMME (Journ. Americ.

Chem. Soc. **46**. 1252; C. **1924**. II. 614) für *Methyläthylketon* konnten bestätigt werden. Die nachfolgenden Verbb. wurden nach der Grignardmethode (HENRY, C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 205 [1904]) erhalten.

Versuche: *Trichlormethyläthylcarbinol*, $Kp._{680}$ 99°. Aus 32 g Äthylbromid 13—14 g, *Acetat*, $Kp._{680}$ 164—165°; *Benzoat*, $Kp._{680}$ 217—218°; *Trichlormethylpropylcarbinol*, $Kp._{686}$ 115°. Aus 34 g Propylbromid 10—11 g. *Acetat*, $Kp._{686}$ 168—169°. *Benzoat*, $Kp._{686}$ 197—198°. *Trichlormethylbenzylcarbinol*, $Kp._{686}$ 97°. Aus 35 g Benzylchlorid 10—11 g. *Acetat*, $Kp._{686}$ 159—160°. *Benzoat*, $Kp._{680}$ 210—211°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 774—75. Missoula [Montana], Univ.) HARMS.

Michel-O. Samsoen, *Über die Krystallisation des Glycerins*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 517; C. **1926**. I. 2873.) Das Glycerin, welches sorgfältig gereinigt u. im Vakuum über H_2SO_4 u. P_2O_5 getrocknet war, mußte erst auf mindestens —40°, am besten auf —50 bis 55° abgekühlt werden, ehe beim Wiedererwärmen Krystallisation eintrat. Die Krystallkeime, 2—15 an der Zahl, begannen sich bei — 23° zu bilden, worauf die M. spontan erstarrte. Spuren von P_2O_5 erhöhen die Anzahl der Krystallkeime, während die Anwesenheit von W. in Mengen von weniger als 0,5% die B. derselben verhindert. Die Krystallisationsgeschwindigkeit unter —25° u. über +13° ist Null. Sie zeigt ein Maximum bei —9° (3,5 mm pro Stde.), in der Nähe des Maximums bleibt sie zwischen —13 u. +5° u. bei 0° beträgt sie 1,2 mm. Der F. des Glycerins ist 18,07°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 846—47.) ENSZLIN.

J. P. Treub, *Über partielle Spaltung gemischtsäuriger Glyceride*. K. H. BAUER (Chem.-Ztg. **49**. 803 [1925]) setzt voraus, daß der stufenweise Verlauf der Verseifung gemischtsäuriger Glyceride bei partieller Verseifung durch Analyse der abgeschiedenen Säuren nachweisbar sein muß, indem nur eine der beiden Säuren abgespalten wird. Da dies in den Verss. BAUERs nicht zutrifft, schließt er daraus, daß in den untersuchten Fällen bei der partiellen Verseifung keine stufenweise Abspaltung der Säurekomponenten stattgefunden hat. — Vf. zeigt, daß die Voraussetzung BAUERs nur in einem kaum eintretenden Spezialfall richtig ist, wenn nämlich die Säuren mit genügend verschiedener Geschwindigkeit abgespalten werden u. man die Verseifung möglichst in Lsg. u. nicht in Emulsion vor sich gehen läßt. — Ferner wird an *Mono-*, *Di-* u. *Triglyceriden* gezeigt, daß, wenn die Abspaltungsgeschwindigkeit der Säuren gleich groß ist, der Mechanismus der Rk. auf mathemat. einfache Weise zu verfolgen ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 328—36. Kgl. Stearin-Kerzenfabrik Gouda.) LASCH.

Carrie Gutman Moses und **E. Emmet Reid**, *Die Einwirkung von Natrium auf Alkyldisulfide*. Die Einw. von Na auf Alkylsulfide in W.-freiem Medium ist so träge, daß nach 3 Monaten erst Spuren von Rk.-Prodd. erhalten wurden. Dagegen reagierten *Methyl-*, *Äthyl-*, *Propyl-*, *i-Propyl-*, *Butyl-*, *i-Butyl-* u. *i-Amyldisulfide* in abs. Ä. mehr oder weniger schnell nach $R\cdot S\cdot S\cdot R + 2\,Na \longrightarrow 2\,R\cdot SNa$. Die Leichtigkeit der Rk. wuchs von Methyl bis Butyl (heftige Rk., Kühlung!). Bei den höheren Disulfiden verläuft die Rk. schnell u. anscheinend quantitativ. Das flockige Rk.-Prod., das von den Na-Scheiben (Draht ist ungeeignet) abgekratzt wird, hält Ä. so hartnäckig zurück, daß dieser sich nicht vollständig entfernen läßt. *Methyl-* u. *Äthyldisulfid* reagierten selbst nach 14-tägigem Erhitzen in Druckflaschen sehr wenig. Mit *Benzyldisulfid* war nach Monaten keine Rk. eingetreten. *p-Nitrobenzyldisulfid* erfuhr tiefgreifende Zers. (NH_3-Entw.). Die durch Hydrolyse erhaltenen Mercaptane wurden als *α-Anthrachinonthioäther* isoliert (REID, MACKALL u. MILLER, Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 2108; C. **1922**. I. 1073, u. HOFFMANN u. REID, ibid. **45**. 1835; C. **1924**. I. 1375). Ein abweichender Befund war nur beim *i-Butylderiv.* festzustellen, das statt bei 144° (REID, MACKALL u. MILLER, l. c.) bei 116° schm.

Die Farben der Anthrachinonderivv. änderten sich mit den Krystallisationsmm. u. -bedingungen. Orange überwiegt. — Der Ä. als Lösungsm. konnte bei *Äthyl-*, *Butyl-* u. *i-Amyldisulfid* ohne weiteres durch abs. A. ersetzt werden. *Benzyldisulfid*

gab darin Dibenzyl u. H_2S. — Mg reagierte auch in sd. Bzl. oder Xylol nicht. Ganz ohne Lösungsm. verliefen die Rkk. langsamer. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 776—77. Baltimore [Maryland], Univ.) Harms.

Georg Sachs und **Ladislaus Balassa**, *Über die Mercaptoquecksilberbase und ein Quecksilberderivat des Bromoforms.* Beim Versetzen einer wss. Lsg. von Äthylmercaptoquecksilberacetat mit NaOH entsteht die *Mercaptoquecksilberbase,* die in $CHCl_3$ l., aber leicht zersetzlich ist. Nimmt man statt $CHCl_3$ $CHBr_3$, so erhält man eine bei 92° explodierende Verb. von der Zus. $C_2H_5SHgOH \cdot 3\,HgO \cdot 4\,CHBr_3$, diese verwandelt sich am Licht in das *Bromquecksilberbromoformquecksilberbromid,* CBr_6Hg_2, Zersetzungspunkt 140°, aus dessen alkoh. Lsg. durch Fällen mit W. das *Bromquecksilberbromoform,* CBr_4Hg, F. etwa 137° (unter Zers.) erhalten wird. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 180—84. Wien, Univ.) Brauns.

D. Mc Intosh, *Oxoniumverbindungen.* (Vgl. Maass u. Mc Intosh, Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 1273. **35**. 535; C. **1913**. I. 695. II. 491.) Es wurden noch die folgenden Substanzen auf die Fähigkeit, Cl oder Br zu addieren, geprüft, wobei C. die B. einer Verb., — die Nichtisolierbarkeit einer solchen bedeutet:

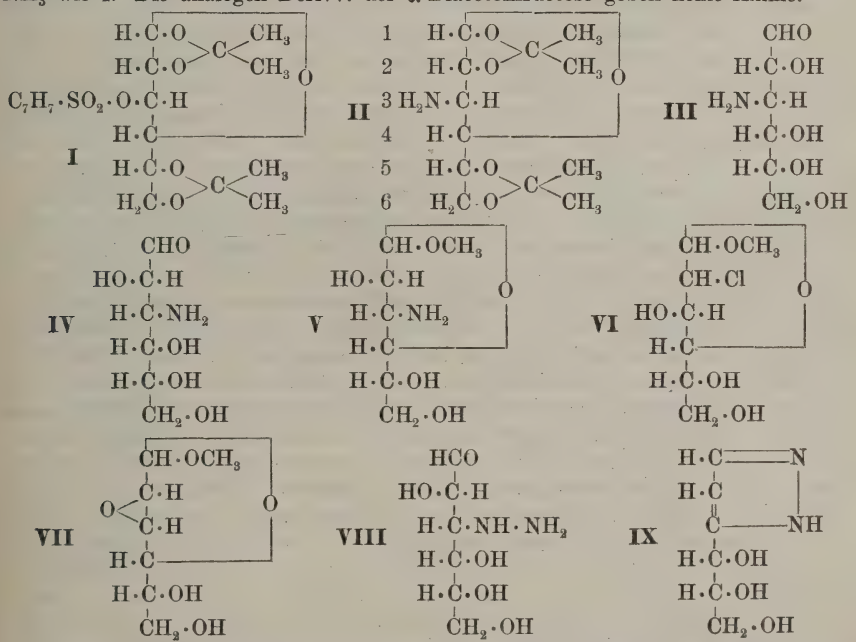
	Cl	Br	Atome Halogen auf 1 Mol. der org. Substanz
n-Propylalkohol	C.	C.	1
i-Propylalkohol	—	—	
Methyläthylketon	C.	C.	2
Essigsäuremethylester	C.	C.	3
Essigsäure-n-propylester	C.	C.	3
Essigsäure-i-amylester	—	C.	3
Propionsäuremethylester	—	—	
Buttersäureäthylester	—	—	
Essigsäureanhydrid	C.?	C.?	

Art der Herst. u. Eigenschaften der erhaltenen Verbb. gleichen den früher beschriebenen. Alle in der Tabelle genannten Substanzen gaben mit HBr Verbb., die im Gegensatz zu denen mit Halogen in Lsg. den elektr. Strom leiten. *Äthylenglykol* gab Verbb. mit 1 u. 2 HBr, keine mit HCl, HJ u. Halogenen, *Glycerin* überhaupt keine. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. III. 71—72. 1925. Halifax [N. S.], Dalhousie Univ.) Spiegel.

Henry Borsook und **Hardolph Wasteneys**, *Die Wechselwirkung von freiem Aminostickstoff und Glucose.* In alkal. Lsg. ohne Ggw. von Enzymen erfolgt eine Wechselwrkg. zwischen Glucose u. Eiweißabkömmlingen, bei welcher der freie Amino-N vermindert wird, ohne daß B. von Harnstoff, HCN oder NH_3 eintritt. Die Mischung nimmt zugleich die Fähigkeit an, Methylenblau in annähernd neutraler Lsg. zu reduzieren. Diese Red. wird im Falle von Glycin u. Pepton durch Ggw. von Phosphat beschleunigt, bei Albumin nicht, im Falle des Peptons auch durch ausgewaschenen Muskel. Die vorherige Behandlung der Eiweißderivv. mit Glucose steigert die Ausbeute an NH_3 bei Oxydation mit H_2O_2. (Biochemical Journ. **19**. 1128—37. 1925. Univ. of Toronto [Canada].) Spiegel.

Karl Freudenberg, **Otto Burkhart** und **Emil Braun**, *Zur Kenntnis der Acetonzucker.* VIII. *Eine neue Aminoglucose.* (VII. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 100; C. **1926**. I. 2190.) *Diaceton-3-toluolsulfoglucose* (I) liefert mit alkoh. NH_3 bei 170° *Diacetonglucosyl-3-amin* (II), das mit verd. Säure *Glucosyl-3-amin* (III) ergibt, dessen Derivv. auskrystallisierten. — Levene u. Meyer (vgl. Journ. Biol. Chem. **55**. 221; C. **1923**. I. 1215) erteilen dem „Epi-glucosamin“, das sie aus dem „Methyl-epi-glucosamin“ von Fischer, Bergmann u. Schotte (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 540; C. **1920**. I. 818) bereitet haben, die Formel eines Glucosyl-3-amins (IV) zu. Dem „Methyl-epi-glucosamin“ käme demnach Formel V zu. — Die hier wieder-

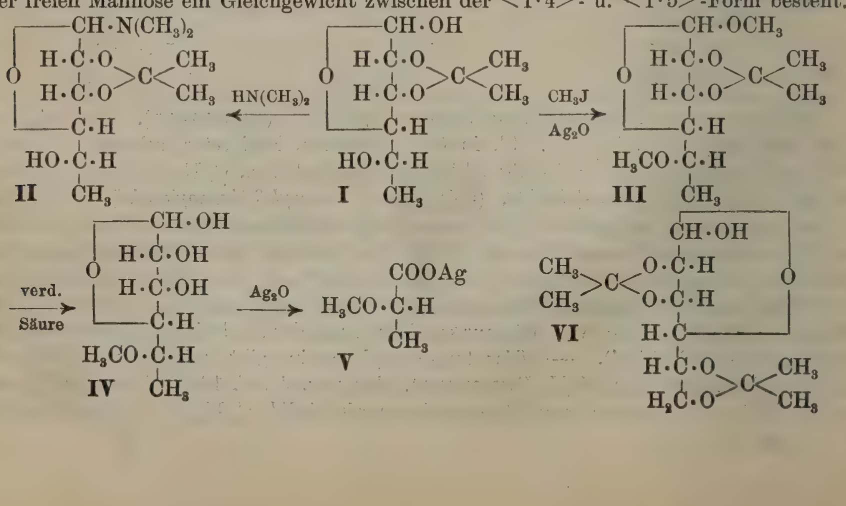
gegebene Formulierung wählen Vff., da im Methylglucosid-2-chlorhydrin (VI), aus dem FISCHER u. Mitarbeiter das „Methyl-epi-glucosamin“ hergestellt haben, die Konfiguration des C-Atoms 3 bestimmt ist. Die Bindung zwischen diesem Atom u. seinem O-Atom bleibt beim Übergang in das Äthylenoxyd (VII) unangetastet. Da sich das Äthylenoxyd am Atom 3 öffnet, bleibt bei dem Übergang von VII nach V die Konfiguration des Atoms 2 erhalten, während das Atom 3 wahrscheinlich die umgekehrte Anordnung einnimmt, da sich Äthylenoxyde gewöhnlich in diesem Sinne öffnen. Eine Stütze dieser Annahme bildet die Tatsache, daß das Aminomethylglucosid FISCHERS (V) vom entsprechenden Deriv. des Aminozuckers III verschieden ist. Infolge der Stabilität der Systeme I u. II in ster. Hinsicht ist eine Umkehrung bei dem Ersatz des Toluolsulfoxylrestes durch die Aminogruppe nicht anzunehmen. — Hydrazin gibt bei der Einw. auf das Chlorhydrin VI einen *Hydrazinozucker* VIII, der nicht gefaßt werden konnte, aber mit HCl *Glycerylpyrazol* IX liefert. (Vgl. K. FREUDENBERG u. A. DOSER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 1243; C. **1923**. III. 743.) Die β-Naphthalinsulfo- u. Äthansulfoderivv. der Diacetonglucose verhalten sich gegen NH_3 wie I. Die analogen Derivv. der α-Diacetonfructose geben keine Amine.



V e r s u c h e. *Diacetonglucosyl-3-amin*, $C_{12}H_{21}O_5N$ (BURKHART). Aus Ligroin (70—90°) Nadeln, F. 92—93°. Ll. in W., Alkoholen, Essigester, schwerer in Bzl., CCl_4 u. Ligroin. $[\alpha]^{18}_{578} = +40,5°$ ($C_2H_2Cl_4$). *Benzoylderiv.*, $C_{19}H_{25}O_6N$, aus Ligroin, F. 142—143°, $[\alpha]^{18}_{578} = +96,64°$, ($C_2H_2Cl_4$). — *Glucosyl-3-[benzoylamin]*, $C_{13}H_{17}O_6N$ (BURKHART). Aus Essigester nach mehreren Tagen weiße Nadelbüschel. F. 128—130°. — *Phenylosazon des Glucosyl-3-amins*, $C_{18}H_{23}O_3N_5$ (BRAUN). Aus Glykolchlorhydrin + Ä. gelbe Nädelchen. Zers.-Punkt 207° (korr.). $[\alpha]^{18}_{578} = -58°$ (± 6) (Pyridin). — *1-Methylglucosyl-3-aminhydrochlorid*, $C_7H_{16}O_5NCl$ (BRAUN). Aus A., F. ca. 207°. (Zers.) $[\alpha]^{18}_{578} = -46,6°$ (W.) Hieraus resultiert nach der Hydrolyse Glucosyl-3-amin. $[\alpha]^{18}_{578} = -61°$ ($\pm$ 4). — Diacetonglucosyl-3-amin gibt mit Quecksilberoxyd *3-Aminogluconsäure*, $C_6H_{13}O_6N$ (BURKHART). Aus wss. A., F. 168°. (Zers.) $[\alpha]^{18}_{578} = +13°$ (W.). — *Diacetonglucosyltetramethylammoniumjodid*, $C_{15}H_{28}O_5NJ$ (BURKHART).

$[\alpha]^{18}_{578} = +49,5^0$. (W.). — Methylglucosid-2-chlorhydrin u. wasserfreies Hydrazin werden 20 Stdn. auf 100° erhitzt. *Trioxypropylpyrazolhydrochlorid*, $C_6H_{10}O_3N_2$, HCl (BRAUN) aus Propylalkohol vom F. 139°. Ident. mit dem früher beschriebenen Glycerinopyrazolhydrochlorid (vgl. K. FREUDENBERG u. R. M. HIXON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 2119; C. **1923**. III. 1555) $[\alpha]^{18}_{578} = +5,37^0$ (W.). — *2,5,6-Triacetyl-3-toluolsulfoglucose-1-bromhydrin* (BURKHART), F. 152° — *2,5,6-Triacetyl-3-toluolsulfoglucose*, $C_{19}H_{24}O_{11}S$ (BURKHART). Aus A., F. 175°. Unl. in W., $[\alpha]^{81}_{578} = +52,8^0$ (Aceton). Sie läßt sich leicht in die *1,2,5,6-Tetracetyl-3-toluolsulfoglucose* verwandeln. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 937; C. **1922**. I. 1197.) — *3-Toluolsulfo-α-diacetonfructose*, $C_{19}H_{26}O_8S$ (BURKHART). Aus CH_3OH, F. 97°. $[\alpha]^{20}_{578} = -159,5^0$ ($C_2H_2Cl_4$). — *Diaceton-3-β-naphthalinsulfoglucose*, $C_{22}H_{26}O_8S$ (BURKHART). Aus CH_3OH, F. 101 bis 102°. $[\alpha]^{18}_{578} = -69,7^0$ ($C_2H_2Cl_4$). — *Diaceton-3-äthansulfoglucose*, $C_{14}H_{24}O_8S$ (BURKHART). Aus CH_3OH, F. 84—85°. $[\alpha]^{20}_{578} = -51,58^0$ ($C_2H_2Cl_4$). — *3-Äthansulfo-α-diacetonfructose*, $C_{14}H_{24}O_8S$ (BURKHART). F. 100—101°. $[\alpha]^{20}_{578} = -163,62^0$ ($C_2H_2Cl_4$). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 714—20. Karlsruhe, Techn. Hoschsch.) BER.

Karl Freudenberg und **Anton Wolf**, *Zur Kenntnis der Acetonzucker.* IX. *Die Konstitution der Acetonverbindungen der Rhamnose und der Mannose.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Neben der Fischerschen *Monoacetonrhamnose* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 1145 [1895]) haben Vff. eine isomere Verb. isoliert, deren Anfangsdrehung +10° u. deren Enddrehung ebenfalls +17,6° ist. Der Beweis, daß in dieser Verb. die 1-Stellung unbesetzt sei, läßt sich wie bei der Diacetonmannose (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 300; C. **1925**. I. 1396) führen: alkoh. Dimethylamin ersetzt bei 100° ein Hydroxyl, das nur das in 1-Stellung befindliche sein kann, durch die Gruppe-$N(CH_3)_2$. Mit sehr verd. CH_3COOH zerfällt das *Amin* **II** bei gewöhnlicher Temp. unter Rückbildung von *Monoacetonrhamnose* **I.** — Vff. bestätigen die Angaben von TH. PURDIE u. CH. R. YOUNG (vgl. Journ. Chem. Soc. London **89**. 1194; C. **1906**. II. 1045) bzgl. der Entstehung einer *Monoacetondimethylrhamnose* **III.** Bei der Hydrolyse liefert sie jedoch nicht wie jene Autoren angeben eine *Dimethylrhamnose,* sondern einen *Monomethyläther* des Zuckers (**IV**). Die leichte Abspaltbarkeit der einen Methylgruppe beweist, daß sie glucosid. gebunden ist. Da die Verb. **I** Fehlingsche Lsg. nicht reduziert, so folgt für den Acetonrest die 2,3-Stellung. Da Monomethylrhamnose **IV** durch Ag_2O zur *l*(—)-*α-Methoxypropionsäure* **V** abgebaut wird, so folgt für die Monoacetonrhamnose die Konst. **I.** Die gleiche <1·4>-Sauerstoffbrücke übertragen Vff. auch auf die *Rhamnose* selbst. In Analogie zur Verb. **I** ist die Diacetonmannose nach **VI** zu formulieren, u. bei der Übereinstimmung zwischen Rhamnose u. *Mannose* ist auch diese als ein <1·4>-Zucker anzusprechen. Dadurch wird nicht ausgeschlossen, daß in der freien Mannose ein Gleichgewicht zwischen der <1·4>- u. <1·5>-Form besteht.



Versuche. Bei der Darst. der Fischerschen Monoacetonrhamnose fällt aus Ä. auf Zusatz von PAe. die *isomere Monoaceton*-verb. als Sirup aus, der nach einigem Stehen krystallisiert. $Kp._{0,5}$ bei 108—110°. Aus Ä. + PAe. lange Nadeln. F. 79—80°. $[\alpha]^{20}_{578} = +17,8°$. (Endwert; W.) NH_3 beschleunigt die Mutarotation außerordentlich. Beim Ausschütteln der mit NH_3 versetzten wss. Lsg. der tieferschmelzenden Form mit Ä. fällt nach Trocknen des Ä. auf Zusatz von PAe. die höherschmelzende Modifikation aus. — *Monoacetonrhamnosyl-1-dimethylamin* (II), $C_{11}H_{21}O_4N$. Öl, $Kp._1$ bei 82—84°. $[\alpha]^{18}_{578} = -20,2°$ (W.). — *2,3-Monoacetonrhamnose-1,5-dimethyläther* (III). Öl, $Kp._{0,5-1}$ bei 65—67°. $[\alpha]^{16}_{578} = -32,5°$. — *Rhamnose-5-methyläther* (IV), gelblicher Sirup, reduziert Fehlingsche Lsg. *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_{20}O_4N_2$, aus CH_3OH oder W. Zers.-Punkt 163—164°. — IV + Ag_2O 8 Stdn. auf dem W.-Bad erhitzt, gibt *methyläthermilchsaures Ag*, $C_4H_7O_3Ag$ in silberglänzenden Nädelchen. — *ω-[α-Methoxypropionyloxy]-acetoveratron.* Inaktive *Methyläthermilchsäure* mit Ag_2O erwärmt gibt *methyläthermilchsaures Ag*; dieses wird mit KCl umgesetzt u. mit ω-Bromacetoveratron u. etwas NaJ versetzt. Aus Ä. Prismen, F. 74°. — *Aktive d(-)-Milchsäure* wird in die entsprechende *d(+)-Methyläthermilchsäure* verwandelt u. über das Ag- u. K-Salz mit Bromacetoveratron umgesetzt. Hellgelbe Nadeln vom F. 91°. $[\alpha]^{17}_{578} = +38,32°$ ($C_2H_2Cl_4$). Das aus Rhamnose-5-methyläther gewonnene Silbersalz ergab als Deriv. der l(+)-Milchsäure bei der Umsetzung mit Bromacetoveratron ein Prod. von entgegengesetzter Drehung. $[\alpha]^{18}_{578} = -38,8°$ ($C_2H_2Cl_4$). F. ebenfalls 91°. Eine Mischprobe des Racemats schmolz bei 74°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 836—40. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) BEREND.

Paul Manicke, *Beitrag zur Darstellung wasserfreier Blausäure.* Die Darst. wasserfreier *HCN* kann sehr gut in vereinfachtem App. unter Wegfall des Zieglerschen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 110; C. **1921**. I. 785) Steig- u. Sicherheitsrohrs u. des Trichterchens durch direktes Zutropfen verd. H_2SO_4 zu KCN-Lsg. erfolgen, wenn die im Original angegebene Vorschrift eingehalten wird. (Chem.-Ztg. **50**. 333—34. Leipzig.) JUNG.

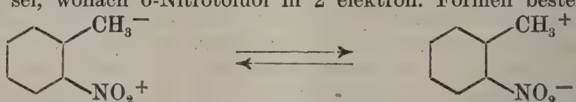
E. Wertheim, *Reaktionen des Schwefelkohlenstoffs.* I. *Mit Ammoniumhydroxyd.* Die nach $2\,NH_4OH + CS_2 \longrightarrow H_2O + NH_4{-}S{-}C(S){-}O \cdot NH_4$ mögliche B. von Trithiolkohlensäure konnte unter den Vers.-Bedingungen nicht beobachtet werden. Dagegen findet bei Überschuß von CS_2 die Rk. $(NH_4)_2S + CS_2 \longrightarrow (NH_4S)_2C{=}S$ in beträchtlichem Umfange statt. Frische Lsgg. enthalten kein H_2S; nach 3—4 Tagen ist der Gehalt sehr klein, nach 1 Woche bereits beträchtlich. Nach mehrtägigem Stehen enthalten die Lsgg. wenig NH_4HS, das bei Umsetzung mit Halogenalkyl Mercaptan gab. Eine Lsg., die einen Monat gestanden hatte, gab 33% Äthylmercaptan u. 42% Äthyltrithiocarbonat (berechnet auf Halogenalkyl). Mit einer Lsg. von NH_3 in abs. A. gibt CS_2 einen Nd. von NH_4-Trithiocarbonat oder -Dithiocarbamat, je nach den Vers.-Bedingungen. Wahrscheinlich wird zuerst das Trithiocarbonat gebildet u. dann zum Dithiocarbamat abgebaut. Mischungen von wss. NH_3, CS_2 u. wechselnden Mengen A. sahen ebenso aus wie rein wss. Lsgg. u. gaben ungefähr die gleiche Ausbeute an Trithiokohlensäureestern. — Aus einer Mischung von Benzaldehyd, CS_2 u. wss. NH_3 (D. 0,9) konnte nach 24 Stdn. Stehen *Thiobenzaldin* mit 50% Ausbeute isoliert werden.

Versuche: 200 ccm wss. NH_3 (D. 0,90) wurden mit 40 ccm CS_2 2 Stdn. auf der Maschine geschüttelt (oder 10—15 Stdn. unter häufigem Schütteln stehen gelassen), nach welcher Zeit 10 ccm CS_2 verschwunden waren u. die Lsg. eine tiefkirschrote Farbe angenommen hatte. Durch Schütteln mit CH_3J wurde die Lsg. in 5 Min. farblos. Ausbeute an *Methyltrithiocarbonat* 51,5%. $Kp._{18}$ 110—111°, $Kp._{760}$ 219—220°. Läßt sich entgegen BEILSTEIN nicht unzers. dest. *Thiocarbanilid*, F. 153—154°. — *Äthyltrithiocarbonat.* Ausbeute 44%, $Kp._7$ 102—104°, $Kp._{25}$ 145—147°. Nicht unzers. destillierbar. In beiden Verbb. läßt sich der S nicht nach CARIUS, mit alk. Permanganat, NaO_2 oder KOH, sondern nur in der Parrbombe bestimmen. — *Benzyltrithiocarbonat*,

$C_{15}H_{14}S_3$, dickes, rotbraunes Öl von eigentümlichem, aber nicht unangenehmem Geruch, Ausbeute 48%, $Kp._{55-60}$ 240—260° bei heftiger Zers. — *Thiobenzaldin*, $C_{21}H_{19}NS_2$, hatte den F. 131—133° (LAURENT, LIEBIGS Ann. **38**. 323 [1841]: 125°, BAUMANN u. FROMM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 1438 [1891]: 126°). Bei sehr schnellem Erhitzen schm. es bei 136—137°. Erhitzen allein u. mit NaOH entwickelt NH_3, Kochen mit A. H_2S. L. in konz. H_2SO_4 mit lebhaft roter Farbe unter Entwicklung von SO_2 (?). Auf Zusatz von W. entsteht langsam ein grüner Nd. u. Grünfärbung der Lsg. LAURENTS Prüfungen konnten bestätigt werden, jedoch gab die Wiederholung seiner Versuche (l. c.) eine nicht näher unters. Verb. vom F. 147° anstatt Thiobenzaldin. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 826—30. Fayetteville [Arkansas], Univ.) HARMS.

Robert H. Clark und **Robert N. Crozier**, *Der Ersatz von Halogenen aus aromatischen Verbindungen.* Zur Prüfung der *Elektronentheorie des Benzols* von FRY wurden eine Anzahl von Halogenderivv. des Bzl. mit alkoh. Lsgg. von KOH, $NaOCH_3$ u. $NaOC_2H_5$ in zugeschmolzenen Röhren auf verschiedene Tempp. erhitzt, wobei elektronegatives Halogen durch OH, OCH_3 oder OC_2H_5 ersetzt werden müßte, elektropositives nicht. Die Ergebnisse bei *o-* u. *m-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol* u. *Hexachlorbenzol* weisen auf die Elektronenvorstellung hin, diejenigen bei *2,4-Dichloranilin, 2,4,6-Trichlorphenol, 2,6,4-Dichlornitranilin, p-Chloranilin* u. *Pentabromphenol* stehen in Übereinstimmung mit der Theorie, während mit *m-Chloranilin* u. *o-* u. *p-Bromtoluol* keine erheblichen Umsetzungen bisher erzielt wurden. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. III. 153—56. 1925. Vancouver [B. C.], Univ. of Brit. Columbia.) SPIEGEL.

Robert H. Clark und **Robert N. Crozier**, *Die beiden Formen von Orthonitrotoluol.* (Vgl. vorst. Ref.) FRY nimmt an, daß Toluol eine Gleichgewichtsmischung zweier Elektromeren sei, wonach o-Nitrotoluol in 2 elektron. Formen bestehen könnte.



Nachdem für die beiden bekannten Formen, α vom E. —10,5° u. β vom E. —4,3°, die Gleichheit des Mol.-Gew. durch Best. in Anilin bestätigt, auch D. u. n_D für beide ident. gefunden waren, wurde versucht, auf chem. Wege einen Beweis für die Elektronenhypothese zu erbringen. Beide Formen wurden mit Lsgg. von NH_3 in W., A., CH_4O, $C_5H_{12}O$, Ä. u. Bzl. sowie von KOH in W. u. den genannten Alkoholen bei 0° behandelt, um das negative NO_2 durch NH_2 bezw. OH zu ersetzen. Die entstandenen Prodd. wurden nicht analysiert, vielmehr auf abgespaltene HNO_2 geprüft. In den meisten Fällen war die Verdrängung größer bei der β- als bei der α-Form, zuweilen aber auch umgekehrt. Wenn die Elektronentheorie stimmt, dann würde die stabile Form auch etwas von der β-Form, selbst bei höheren Tempp., enthalten. Nach Behandlung der α-Form 70 Stdn. mit $^1/_2$-n. Lsg. von $NaOC_2H_5$ in absol. A. bei 100° waren 23,8% der NO_2-Gruppe durch OC_2H_5 ersetzt. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. III. 157—58. 1925. Vancouver [B. C.], Univ. of Brit. Columbia.) SPIEGEL.

C. Torres, *Über einige paraalkoxylierte Benzhydrylamine.* Die Mono- u. Dialkoxybenzhydrylamine besitzen sämtlich lokalanästhesierende Wrkg. Die vom Vf. dargestellten Derivv. gehören zu der Reihe $C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot C_6H_4\cdot \overset{p}{O}R$. Ferner wurden 2 derartige Stoffe hergestellt, die sich von dem mit sympathicomimet. Eigenschaften versehenen β-Phenyläthylamin ableiten. Schließlich wurde die Spaltung des *Äthoxybenzhydrylamins* in die opt. Komponenten mit Hilfe von Bromcamphersulfosäure durchgeführt. — Die Darst. der Verbb. erfolgte aus den entsprechenden Ketonen $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OR$ durch Überführung in die Oxime u. deren Red. mit 3%ig. Na-Amalgam in A.

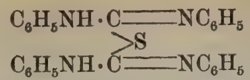
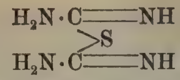
Versuchsteil. *Phenyl-p-äthoxyphenylketon*, aus Phenetol, $C_6H_5 \cdot COCl$ u. $AlCl_3$ in CS_2, F. 47—48°, Kp.$_{15}$ 215—225°, Kp.$_{25}$ 245—250° *Oxim*, F. 135—136°. — *p-Äthoxybenzhydrylamin*, ölige Fl, nicht im Vakuum destillierbar. *Chlorhydrat*, Krystalle (aus A. nach Zusatz von Ä.), F. 229°. — *Phenyl-p-propyloxyphenylketon*, kleine Schuppen (aus wenig 96%ig. A.), F. 65—66°. *Oxim*, F. 104—105°. — *p-Propyloxybenzhydrylamin*. *Chlorhydrat* (aus A. + Ä.), F. 220—221°. — *Phenyl-p-n-butyloxyphenylketon*, F. 38—39°, Kp. 235—245°. *Oxim*, F. 94—95°. — *p-n-Butyloxybenzhydrylamin*. *Chlorhydrat*, F. 213—214°. — *Phenyl-p-i-amyloxyphenylketon*, Kp. 225 bis 240°. *Oxim*, F. 93—94°. — *p-i-Amyloxybenzhydrylamin*. *Chlorhydrat*, F. 224 bis 225°. — *Phenyl-p-phenoxyphenylketon*, F. 70—71°. *Oxim*, F. 124°. — *p-Phenoxybenzhydrylamin*. *Chlorhydrat*, F. 218—219°. — *Äthylester des Phenyl-p-carboxymethoxyphenylketons*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, aus Oxydiphenylketon u. Chloressigsäureäthylester in Ggw. von NaOH, F. 84—85° (die entsprechende Säure hat F. 154—155°). *Oxim*, F. 78—79°. — *Äthylester des p-Carboxymethoxybenzhydrylamins*. *Chlorhydrat*, F. 183—184°. — *Phenylbenzylketon*, F. 57°, Kp. 320—321°, Kp.$_{12}$ 177°. *Oxim*, F. 97—98°. — *Diphenyläthylamin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$. *Chlorhydrat*, F. 251—252°. — *Benzyl-p-methoxyphenylketon*, F. 77°. *Oxim*, F. 114°. — *p-Methoxyphenylbenzylmethylamin*. *Chlorhydrat*, F. 234—235°. — *Benzyl-p-äthoxyphenylketon*, F. 105—106°. *Oxim*, F. 89—90°. — *p-Äthoxyphenylbenzylmethylamin*. *Chlorhydrat*, F. 203—204°. — Spaltung des Äthoxybenzhydrylamins führte zu *l-Base*, $[\alpha]_D = -3° 99'$, *Chlorhydrat* vom F. 221—222°, *Salz der Bromcamphersulfosäure* vom F. 201—202°, u. *d-Base*, $[\alpha]_D = +3° 38'$ (nicht ganz rein), *Chlorhydrat* vom F. 223—224°. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 82—90. Paris, Inst. PASTEUR; Hôpital BOUCICAUT.) SPIEGEL.

P. Manicke und **P. Grigel**, *Zur Darstellung der Acetylsalicylsäure, des Acetanilids und des p-Acetphenetidins*. Vff. geben Vorschriften zur Darst. kleiner Mengen von *Acetylsalicylsäure*, *Acetanilid* u. *Phenacetin*, wobei die Acetylierung mittels Acetanhydrid unter Zugabe weniger Tropfen konz. H_2SO_4 ohne äußere Wärmezufuhr ausgeführt wird. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **264**. 322—24. Labor. f. angew. Chemie u. Pharmazie der Universität Leipzig.) ROJAHN.

Luis Guglialmelli und **Armando Novelli**, *Über die Darstellung der cyclischen Thioharnstoffe*. Die Darst. des s. Harnstoffes aus *β-Naphthylamin* mit CS_2 in A. gelang bei Zusatz von KOH entsprechend der Angabe von POZZI-ESCOT mit ca. 90% der theoret. Ausbeute, aus *α-Naphthylamin* aber nur mit ca. 40%. Auch mit S als Katalysator war hier die Ausbeute nur ca. 60%, mit KOH + S ca. 70%. Dagegen stieg die Ausbeute auf ca. 90% mit $Na_2S \cdot 9H_2O$ u. noch etwas höher bei kürzerer Reaktionsdauer mit *K-Xanthogenat*. Dieses erwies sich somit im angegebenen Falle als der geeignetste Katalysator, der die Rk. sogar in der Kälte (unter Durchleitung eines Luftstromes) mit 40% Ausbeute ermöglichte. (Anales Asoc. Quim. Argentina **13**. 255—65. 1925. Buenos Aires, Fac. de Ciencias med.) SPIEGEL.

E. G. R. Ardagh und **J. G. Williams**, *Eine Untersuchung einiger Eigenschaften des Phenylhydrazins und Faktoren, welche die Bildung von Hydrazon beeinflussen*. (Proc. Trans. Roy.Soc. Canada [3] **19**. Sect. III. 75. 1925. Toronto [Ont.], Univ. of Toronto. — C. **1926**. I. 1636.) SPIEGEL.

Treat B. Johnson, *Eine neue Auffassung der Bildung von Arylguanidinen und Arylisothiocyanaten aus Arylthioharnstoffen*. Die Tatsache, daß bei den 4 Rkk. von *Diphenylthioharnstoff* mit HCl allein, mit HCl + Oxydationsmittel, mit N_2O u. SCl_2, mit Carbodiphenyldiimid als Endprodd. stets *Phenyl-i-thiocyanat* u. *Triphenylguanidin* entstehen, führt den Vf. zu der Annahme, daß die Thioharnstoffverbb. bei diesen Rkk. in ihrer Pseudo- oder Thiolform wirken. Dann läßt sich der Mechanismus dieser Rkk. durch die weitere Annahme einer allgemeinen Zwischenverb., die in ihrer Struktur einem Diimidosäureanhydrid (I) entspricht, erklären. Die Muttersubstanz von I ist II. Eine

I  II 

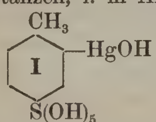
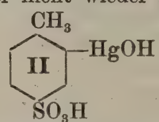
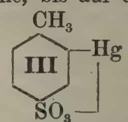
Substanz der Formel I kann in Ggw. von Säuren nicht beständig sein u. bildet bei der Hydrolyse ein i-Thiocyanat u. ein Triarylguanidin. Die vollständige Hydrolyse von Diphenylthioharnstoff mit HCl in Ggw. oder Abwesenheit eines Oxydationsmittels kann nach Obigem folgendermaßen dargestellt werden:

$$2\ {}^{C_6H_5N}_{C_6H_5NH}\!>\!CSH + HCl \longrightarrow H_2S + {}^{C_6H_5N}_{C_6H_5NH}\!>\!C\cdot S\cdot C\!<\!{}^{NC_6H_5}_{NHC_6H_5} \longrightarrow$$

$$C_6H_5NHCSN(C_6H_5)C(NHC_6H_5):NC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5NCS + (C_6H_5NH)_2C:NC_6H_5.$$

(Science **58**. 366. Yale Univ.) Josephy.

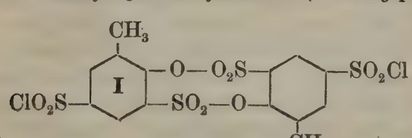
Frank C. Whitmore und **Louis Ehrenfeld**, *Die Mercurierung aromatischer Sulfonsäuren.* Vorl. Mitt. Die Methode bestand im Erhitzen der freien Sulfonsäuren oder deren Na-Salzen mit der berechneten Menge Mercuriacetat u. genügend Essigsäure in wss. Lsg. am Rückflußkühler. Die Rk. verlief besonders bei den freien Säuren sehr schnell u. war in weniger als 1 Stde. beendet. Die Na-Salze erforderten gewöhnlich mehrere Stdn. Untersucht wurden *Benzolsulfonsäure* u. *Na-Salz, p-Jod-, 2,5-Dichlor-, m-Nitrobenzolsulfonsäure, o-* u. *p-Toluol-, 2-Chlortoluol-5-sulfonsäure* u. die *Na-Salze* der *p-Chlor-, p-Brombenzol-, o-* u. *p-Toluolsulfonsäure.* Die Rk.-Prodd. waren weiße, unl. Substanzen, l. in Alkalien, aber nicht wieder fällbar. Alle, bis auf das Deriv.

der *p-Toluolsulfonsäure,* waren Mischungen. Letzteres enthält das Hg in 2-Stellung zum CH_3, wie durch Ersatz des Hg durch J u. Darst. des Säurechlorids u. Amids bewiesen wurde. — Die lufttrockene Verb. hatte die Zus. $C_7H_8O_4SHg\cdot 2H_2O$ (I), verlor über $CaCl_2$ $2H_2O$ (II) u. über P_2O_5 im Vakuum ein weiteres zu *Verb.* $C_7H_6O_3SHg$ **(III)**. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 789—91. Evanston [Illinois], Univ.) Harms.

Jakob Pollak und **Erich Gebauer-Fülnegg**, *Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole.* **Eugen Rieß.** I. Mitt. *Über Derivate der drei Kresole und des Phenols.* Vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Einw. von *Chlorsulfonsäure* auf die 3 isomeren *Kresole* u. auf *Phenol*, insbesondere mit den Prodd., die von den mit H_2SO_4 erhaltenen abweichen. Es wurden im wesentlichen 2 Reihen von Verbb. erhalten, *Sulfochloride der freien Phenole* u. *Sulfochloride von Sulfonyliden.* Bereits bei Zimmertemp. entstehen Disulfochloride (Monosulfochloride konnten nicht erhalten werden). In der Hitze tritt dann bei freier p- oder o-Stellung zur OH-Gruppe eine dritte Sulfochloridgruppe ein. Die Entstehung der Sulfonylide ist auf die kondensierende Wrkg. der Chlorsulfonsäure zurückzuführen, die den Austritt von 2 HCl aus 2 Moll. des intermediär gebildeten Oxybenzolsulfochlorids verursacht. Aus Phenol wurde kein Sulfonylid erhalten.

V e r s u c h e. *o-Kresoldisulfochlorid* (*2-Oxy-1-methylbenzol-3,5-disulfochlorid*), $C_7H_6O_5Cl_2S_2$. Zur Vermeidung von Verseifung wird das Rk.-Prod. in HCl statt in W. gegossen. Täfelchen aus PAe. F. 85—86°. Verseifung beim Kochen mit A. — *o-Kresolsulfonyliddisulfochlorid* (*6-Methylphenylen-o-sulfonylid-p,p'-disulfochlorid*), $C_{14}\cdot H_{10}O_{10}Cl_2S_4$ (I). Zers.-Punkt 280°. Beständig gegen Kochen in W. u. A. Fast unl. in den üblichen organ. Lösungsmm. bis auf Nitrobenzol. L. in konz. HNO_3. — *o-Kresolsulfonyliddisulfonsäure.* Bei höherer Temp. u. längerem Erhitzen als die vorige Verb. Sll. in

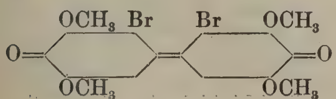


W., A., Eg., fast unl. in Bzn., Bzl., CS_2, Chlf. Wird nicht krystallisiert erhalten. *Ba-Salz der o-Kresolsulfonyliddisulfosäure*, $C_{14}H_{10}O_{12}S_4Ba + 4^1/_2$ aq bezw. $C_{14}H_{10}O_{12}S_4Ba$ Gelbliche Krystalle aus 50%ig. A. — *m-Kresoldisulfochlorid* (*3-Oxy-1-methylbenzol-4,6-disulfochlorid*), $C_7H_6O_5Cl_2S_2$. Nadeln aus CS_2, rhomb. Krystalle aus Bzn. F. 84 bis 89°. — *Di-m-kresylsulfat*, $C_{14}H_{14}O_4S$. Aus äquivalenten Mengen m-Kresol u. Chlorsulfonsäure. Aus W. F. 119°. — *m-Kresolsulfonyliddisulfochlorid* (*m-Methylphenylen-o-sulfonylid-p,p'-disulfochlorid*), $C_{14}H_{10}O_{10}Cl_2S_4$. Zers.-Punkt 290°. L. in Nitrobenzol, im übrigen swl. oder unl. — *m-Kresoltrisulfochlorid* (*3-Oxy-1-methylbenzol-2,4,6-trisulfochlorid*), $C_7H_5O_7Cl_3S_3$. Durch längeres Erhitzen auf höhere Temp. als die vorige Verb. Nadeln aus CS_2. F. 151°. Unl. in k. W., in kochendem Verseifung. — *m-Kresoltrisulfamid*, $C_7H_{11}O_7S_3N_3$. Aus 50%ig. A. Zers.-Punkt 290°. Sll. in W., in organ. Lösungsmm. swl. — *m-Kresoltrisulfonsäure*. Durch Verseifung des zur Darst. des Trisulfochlorids dienenden Rk.-Gemenges mit W. *Pb-Salz*, $C_{14}H_{10}O_{20}S_6Pb_3$. Sll. in W., unl. in A. — *p-Kresoldisulfochlorid* (*4-Oxy-1-methylbenzol-3,5-disulfochlorid*). Aus CS_2. F. 105°. Sll. in Chlf., ll. in Bzn., l. in CS_2. — *p-Kresolsulfonyliddisulfochlorid* (*p-Methylphenylen-o-sulfonylid-o,o'-disulfochlorid*), $C_{14}H_{10}O_{10}Cl_2S_4$. Stäbchen aus Bzl. Zers.-Punkt gegen 280°. — *Phenoldisulfochlorid* (*1-Oxybenzol-2,4-disulfochlorid*), $C_6H_4O_5Cl_2S_2$. Aus CS_2, dann aus PAe. F. 89°. — *Phenoltrisulfochlorid* (*1-Oxybenzol-2,4,6-trisulfochlorid*), $C_6H_3O_7Cl_3S_3$. Aus Chlf. F. 193°. Sll. in W. (nach einiger Zeit Verseifung), Ä., Aceton, l. in Bzl., Bzn., Chlf., CS_2. (Monatshefte f. Chemie **46**. 383—97. 1925. Wien, Univ.) SCHUSTER.

G. Stadnikow, **N. Gawrilow** und **A. Winogradow**, *Über die Reduktion von Kresolen.* Vff. leiteten Kresol im H-Strome bei 480—500° über Asbest, auf dem fein verteiltes Fe niedergeschlagen war. Dabei zerfiel das Kresol zunächst in C, der sich auf dem Fe abschied, H_2, CO_2 u. CO; dann ließ sich, nach Verringerung der Temp. auf 430° das Kresol mit guter Ausbeute zu Toluol reduzieren. Auch im CO_2- u. N_2-Strome ging die Red. vor sich, indem ein kleiner Teil des Kresols zur B. von akt. Kohle verwandt wurde, die dann während der Rk. in CO überging. Bei reinen Kresolen konnten 90% der Theorie an *Toluol* erhalten werden; mit S-haltigem Rohmaterial versagt die Rk. alsbald. (Brennstoffchemie **7**. 7—9. Moskau.) BÖRNSTEIN.

Franz Fischer und **Hans Tropsch**, *Notiz über die Reduzierbarkeit der Kresole nach dem Verfahren von Bergius.* Nach Versuchen von **Wilhelm Frey** und **Walther Ter-Nedden**. Bei der Red. der drei Kresole mit H unter Druck werden KW-stoffe — bei o- u. p-Kresol nachweislich Toluol- u. Carbolsäure neben CH_4 gebildet. Die Menge der so entstandenen Prodd. ist von der Rk.-Dauer abhängig. (Brennstoffchemie **7**. 2—3. Mülheim-Ruhr.) BÖRNSTEIN.

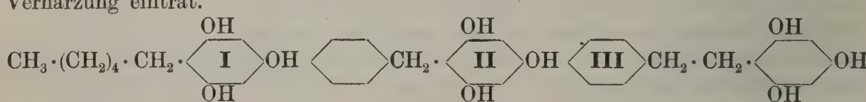
Arthur A. Levine, *Orientierung im Benzolring. Die Bromierung von Pyrogallol-2,6-dimethyläther.* Es gelang nicht, neben dem *3-Brompyrogallol-2,6-dimethyläther* eine in 4 substituierte Verb. zu fassen. Der Konstitutionsbeweis wurde folgendermaßen geführt: Oxydation mit CrO_3 gab neben 5% *3-Brom-2,6-dimethoxy-p-benzochinon* etwa 90% *3,3'-Dibrom-2,6,2',6'-tetramethoxybiphenochinon.* Die B. dieser p-Chinone ist nur möglich, wenn das Br in m-Stellung zum OH eingetreten ist. Chlorierung führte zu *3-Brom-4,5-dichlorpyrogallol-2,6-dimethyläther*, der mit CrO_3 oxydiert *3-Brom-5-chlor-2,6-dimethoxy-p-benzochinon* lieferte. *3-Brom-2,6-dimethoxy-p-benzochinon* konnte auch durch Oxydation der durch Bromierung von Syringasäure erhaltenen *2-Brom-3,5-dimethylgallusäthersäure* erhalten werden u. gab bei Chlorierung *3-Brom-5-chlor-2,6-dimethoxy-p-benzochinon.*



V e r s u c h e: *3-Brompyrogallol-2,6-dimethyläther*, $C_8H_9O_3Br$. Die Bromierung erfolgte in CS_2-Lsg. Fl. Kp.$_{40}$ 185—190°. Ausbeute 80%. — *3-Brom-4,5-dichlorpyrogallol-2,6-dimethyläther*, $C_8H_7O_3BrCl_2$, durch Chlorierung der frisch bromierten

Lsg. in CS_2. Lange, nadelähnliche Krystalle aus verd. A. F. 127—128°. Ausbeute 85%. L. in den gebräuchlichen org. Lösungsmm. außer Lg., unl. in W. *Benzoat,* $C_{15}H_{11}O_4BrCl_2$, Schuppen aus verd. A. F. 114—115°. *Acetat,* $C_{10}H_9O_4BrCl_2$, Schuppen aus verd. A. F. 97—98°. — *2-Bromsyringasäure,* $C_9H_9O_5Br$, durch Bromierung in Chlf. Lange Nadeln aus sehr verd. Essigsäure. F. 155°. Ll. in Chlf., Essigsäure u. A., mäßig in anderen Lösungsmm. Ausbeute 95%. — *3-Brom-2,6-dimethoxy-p-benzochinon,* $C_8H_7O_4Br$, mit 62% Ausbeute aus vorst. Verb. u. CrO_3. Kurze rötlichgelbe Nadeln aus Eg. F. 148°. L. in Bzl., A., Chlf., Eg., unl. in W. u. Lg. — *3,3'-Dibrom-2,6,2',6'-tetramethoxybiphenochinon,* $C_{16}H_{14}O_6Br_2$, graue Schuppen aus Nitrobzl. F. 254°. Mäßig l. in gebräuchlichen organ. Lösungsmm., ll. in Nitrobzl. — *3,3'-Dibromhexaoxybiphenyl-2,6,2',6'-tetramethyläther,* $C_{16}H_{16}O_6Br_2$, durch Red. vorst. Verb. mit SO_2 in feuchtem Aceton. Schuppen aus Eg. F. 262°. Ident. mit der Verb. HAYDUCKS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**. 929 [1876]). — *3-Brom-5-chlor-2,6-dimethoxy-p-benzochinon,* $C_8H_6O_4BrCl$. (Darst. s. o.) Rote, schuppige Krystalle. F. 164—165°. L. in den meisten organ. Lösungsmm. außer Lg. Unl. in W. Ident. mit dem durch Chlorierung von 3-Brom-2,6-dimethoxy-p-benzochinon in Chlf. erhaltenen Prod. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 797—800. Pullmann [Washington], State Coll.) HARMS.

Emil Klarmann und **William Figdor**, *Die Darstellung einiger Alkyl- und Arylderivate des Phloroglucins.* Die bei anderen Phenolen beobachtete Erhöhung der keimtötenden Kraft durch Einführung von Alkyl- u. Arylgruppen in den Kern konnte auch am Phloroglucin bestätigt werden. Dieses selbst besitzt keinerlei Desinfektionswirkung, doch hatten Hexylphloroglucin (I), 2,4,6-Trioxydiphenylmethan (II) u. 2,4,6-Trioxydiphenyläthan (III) einen um 8 liegenden Phenolkoeffizienten. (Bestimmt an Bacillus typhosus nach der Methode des Hygien. Laboratoriums.) Die Ketoverbb., von denen diese Phloroglucinderivv. abgeleitet sind, konnten nicht durch Kondensation des Phloroglucins mit den betreffenden Säuren erhalten werden, da ersteres nicht das Erhitzen mit $ZnCl_2$ verträgt. Doch war die Methode von HOESCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1122; C. **1915**. II. 598) geeignet. Die Ketoverbb. wurden mit amalgamiertem Zn u. verd. HCl reduziert, da mit Zn-Staub u. verd. CH_3COOH Verharzung eintrat.



Versuche: *Hexylphloroglucin,* $C_{12}H_{18}O_3$, durch Red. von *n-Phlorocaprophenon,* $C_{12}H_{16}O_4$. Dieses wurde nach KARRER u. ROSENFELD (Helv. chim. Acta **4**. 707; C. **1922**. I. 327) erhalten. Dünne Blättchen aus W. F. der lufttrockenen Verb. 95°, der bei 100° im Vakuumexsikkator getrockneten 118°. Die Red. gab mit 70% Ausbeute das *Hexylphloroglucin.* Kleine Plättchen aus Bzl. F. 108°. — *2,4,6-Trioxydiphenylmethan,* $C_{13}H_{12}O_3$, konnte nur als dunkles Öl erhalten werden. — *2',4',6'-Trioxydesoxybenzoin,* $C_{14}H_{12}O_4$, glänzende Platten aus W. F. 163—164°. Mit $FeCl_3$ in verd. A. dunkelrote Färbung. Daraus durch Red. mit 65% Ausbeute *2,4,6-Trioxydiphenyläthan,* $C_{14}H_{14}O_3$. Kleine Krystallaggregate aus Bzl. F. 159—160°. Mit $FeCl_3$ rosa Nd. *Diacetylderiv.,* $C_{18}H_{18}O_5$, Nadeln vom F. 135—136°, mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. brauner Nd. *Triacetylderiv.,* $C_{20}H_{20}O_6$, schweres Öl. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 803—05. Bloomfield [New Jersey], Lehn u. Fink. Inc.) HARMS.

Reynold C. Fuson, *Die Kupplungsaktion des Grignardreagenses. I. Die o- und p-Cyanbenzylhalogenide.* Bei Behandlung von o-Cyanbenzylbromid mit CH_3MgJ entstand weder o-Acetylbenzylbromid noch o-Äthylcyanbenzol, sondern *symm. Bis-(o-cyanphenyl)-äthan* (I). Für weitere Fälle dieser der Wurtzschen Synthese ähnlichen Rk. wird eine Literaturzusammenstellung gegeben. p-Cyanbenzylhalogenide zeigten wider Erwarten die Kupplung nicht. Aus dem amorphen Rk.-Prod., das

halogenhaltig, aber N-frei war, konnte keine definierte Verb. isoliert werden. Dagegen wurden aus o-Cyanbenzylbromid sowohl mit CH_3MgJ als C_2H_5MgJ ca. 40% der Verb. I erhalten; aus o-Cyanbenzyljodid mit C_2H_5MgJ ca. 25%. Daneben konnte keine der erwarteten Verbb. isoliert werden. Nur in einem Falle entstand eine Br-haltige Verb. in sehr geringem Betrage. — I wurde durch Kochen mit alkoh. KOH zu *o,o'-Dicarbaminyldibenzyl* (II) (?*) und weiter zu *symm. Bis-(o-carboxyphenyl)-äthan* verseift.



Versuche: *o-Cyanbenzylbromid*, C_8H_6BrN, wurde durch Eintropfen von Br in o-Tolunitril bei 150° erhalten (Sonnenlichtexposition!). Kp.$_4$ 124°. Nach 5-fachem Umkrystallisieren aus A. u. verd. Essigsäure wurde F. 71,5—72,5°, gefunden (DRORY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 2570 [1891]: 76°). Ausbeute 57%. — *o-Cyanbenzyljodid*, C_8H_6NJ, aus dem Bromid mit NaJ in Aceton. Blättchen. F. 76,5—78,5°. — *symm. Bis-(o-cyanphenyl)-äthan*, $C_{16}H_{12}N_2$, Platten oder säulenförmige Nadeln aus A. F. 138,5—139,5°. L. in Bzl. u. h. Aceton, wl. in A., fast unl. in k. Ä. Durch sd. HCl nicht verseifbar. Die alkoh. Mutterlaugen zeigten deutliche Fluorescenz. — *o,o'-Dicarbaminyldibenzyl*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, durch 1-std. Kochen von I mit 40%ig. KOH. Feine Nadeln aus 95%ig. A. F. 241—242°. Ausbeute 70%. — Daraus *symm. Bis-(o-carboxyphenyl)-äthan*, $C_{16}H_{14}O_4$, durch weitere 38 Stdn. Kochen, nach welcher Zeit noch 20% unverseift waren. Büschel zarter Federnadeln aus 50%ig. A. F. 226—228°. Als Nebenprod. entstand wahrscheinlich *1-o-Amidophenyl-2-o-carboxyphenyläthan*. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 830—36. Cambridge [Mass.], Univ.) HARMS.

Henry Gilman und **Agnes Wood**, *Die Oxydation von Arylmagnesiumhalogeniden.* Die Vff. erklären die schlechte Ausbeute an Phenolen mit der intermediären B. von α-Äthoxyäthylwasserstoffsuperoxyd, ($C_2H_5OC[H][CH_3]OOH$), das bei der Zers. u. a. Acetaldehyd u. dessen Acetal gibt. Diese setzen sich mit C_6H_5MgBr zu *Phenylmethylcarbinol* um, das in großer Menge als Nebenprod. auftritt. Die B. reichlicher Mengen Bzl. könnte durch Rk. des C_6H_5MgBr mit akt. H_2 (Ä.-Peroxyd, Monoacetal, A. u. Essigsäure aus den Zers.-Prodd. des α-Äthoxyäthylwasserstoffsuperoxyds) gedeutet werden. Wahrscheinlich üben die Arylmagnesiumhalogenide auf die B. des Peroxyds einen katalysierenden Einfluß aus. Der Phenolbildung in äth. Lsg. ist somit wahrscheinlich eine obere Grenze gesetzt. Dem wünschenswerten Ersatz des Ä. stehen jedoch die Bildungsschwierigkeiten der Verbb. RMgX in anderen Lösungsmm. entgegen. — Die durchschnittlichen Ausbeuten an Phenol betrugen bei 0° 26%, bei —5° 29%. Schon beim Kochen der C_6H_5MgBr-Lsg. bei Luftzutritt (ohne Durchleiten von O_2) entstanden 6,8% Phenol (8 Stdn.). 16,1% entstanden bei Ersatz des Ä. durch Bzl. (8 Stdn. bei 78°); 21,9% mit Toluol (6 Stdn. bei 108°). — Aus einem Mol. C_6H_5MgBr wurden 3% Diphenyl u. 18% Phenylmethylcarbinol als Nebenprodd. erhalten, aus 1 Moläquivalent *p-Tolylmagnesiumbromid* 15,3% p-Kresol, 16% Ditolyl, 11% Toluol u. 11% p-Tolylmethylcarbinol. — Gelbes HgO, Ag_2O u. NaO_2 gaben bis 18% Phenol, doch war die Luft nicht abgeschlossen, so daß diese an der Phenolbildung beteiligt gewesen sein dürfte. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 806 bis 810. Ames [Jowa], State College.) HARMS.

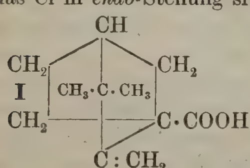
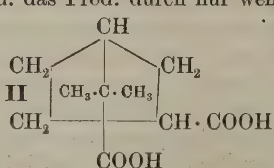
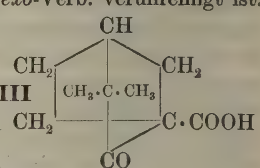
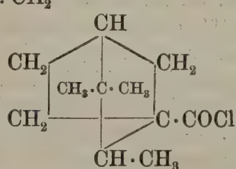
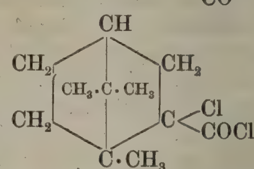
J. Cryer, *Die Reaktion von Acetylderivaten organischer Säuren mit Benzol und Aluminiumchlorid.* (Vgl. Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **18**. Sect. III. 119; C. **1925**. I. 1492.) *Essigsäurebenzoesäureanhydrid* wurde durch Behandlung von Benzoesäure mit Essigsäureanhydrid u. Verdampfen des Überschusses von diesem im Vakuum bei Zimmertemp. hergestellt. Der ölige Rückstand gab mit Bzl. u. $AlCl_3$

* Das Original bezeichnet die Verb. als s-Bis(o-amidophenyl)-äthan.

fast quantitativ *Benzophenon*, nur sehr wenig *Acetophenon*. Dieses wurde in lebhaften Rkk. mittels Bzl. u. $AlCl_3$ aus *Aspirin* (ca. 70% Ausbeute) u. *Essigsäurephenyl-* u. *-äthylester* gewonnen. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. III. 29. 1925. Toronto, Univ.) Spiegel.

E. J. King, *Die Reaktion von Lactonen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aluminiumchlorid. Phthalid* liefert bei dieser Rk. mit Bzl. lediglich *o-Carboxydiphenylmethan, Diphenylphthalid* reagierte gar nicht. Bei Anwendung von *Naphthalin* in Bzl.-Lsg. reagiert Phthalid nur mit dem Bzl., in CS_2 gab jenes mit Phthalid u. *Phenylphthalid* nur die β-Naphthylderivv. *Cumarin* lieferte mit Bzl. u. $AlCl_3$ sehr wenig eines bei ca. 82° schm. Prod., das mit Br in Kälte eine Verb. vom F. ca. 112° gab. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. III. 29—30. 1925. Toronto, Univ.) Spiegel.

J. Houben und **E. Pfankuch**, *Über Umlagerungen in der Campherreihe. Über Campher und Terpene.* III. (II. vgl. Houben u. Willfroth, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2530; C. **1913**. II. 1671.) Houben u. Willfroth (l. c.) stellten reine Camphencarbonsäure dar, die von Vff. als ein Gemisch des Racemats mit der opt.-akt. Form erkannt wurde. Das l. c. beschriebene Amid wurde als *Camphan-2-carbonsäureamid* identifiziert. Aus *2-Chlorcamphan-2-carbonsäure* entsteht β,γ-ungesätt. *Camphen-1-carbonsäure* (I). Bei der Oxydation liefert sie eine einheitliche *Campheniloncarbonsäure*, die mit der von Aschan (Liebigs Ann. **410**. 240 [1915]; C. **1915**. II. 1296) u. Hintikka (Ann. Akad. Scient. Fennicae, Serie A. T. VI.; C. **1919**. I. 839) untersuchten *Camphenonsäure* (III) ident. ist. Man kann sie durch H_2O-Abspaltung aus *Camphen-camphersäure* (II) darstellen. Der Beweis, daß man es mit einer Camphen-1-carbonsäure zu tun hat, ließ sich noch dadurch erbringen, daß das *Chlorid* (IV) der schon von Houben u. Willfroth dargestellten *i-Camphancarbonsäure* sich weder bromieren, noch chlorieren läßt. — Die Chlorierung von *Camphan-2-carbonsäure* verläuft analog der B. von i-Bornylchlorid aus Borneol. Sowohl *endo-* wie *exo*-Säure liefern fast reines *2-endo-Chlorcamphan-2-exo-carbonsäurechlorid* (V), das rechts dreht. Mit NH_3 erhält man daraus *2-endo-Chlorcamphan-2-exo-carbonsäureamid*. Aus dieser Verb. läßt sich durch den Reaktionsverlauf der HCl-Abspaltung in A.-W.-Pyridinlsg. beweisen, daß das Cl in *endo*-Stellung sitzt u. das Prod. durch nur wenig *exo*-Verb. verunreinigt ist.

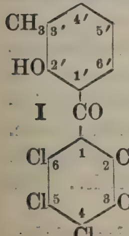
I

II

III

IV

V


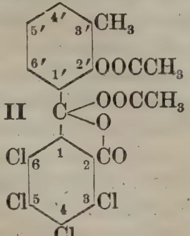
Versuche: Zur Darst. von I behandelt man *Camphan-2-carbonsäure* mit PCl_5. Verseifung des entstandenen Chlorids u. Überführung in *Camphen-1-carbonsäure*, nach Umkrystallisieren aus PAe., F. 109—110°. — Oxydation zu *Camphenonsäure* mit $KMnO_4$; aus W. rhomb. Täfelchen, nach Krystallisation aus Xylol, F. 124°. Die Alkalischmelze liefert nach Hintikka (l. c.) II. — I wird in 1 Teil Ä. u. 3 Teilen PAe. gel. u. mit trocknem HCl behandelt; es entsteht *2-Chlorcamphan-2-carbonsäure*, ($C_{11}H_{17}O_2Cl$), F. 146° (unter HCl-Abspaltung). — Hydrierung von I mit Pd-$BaSO_4$-Wasserstoff zu *Dihydrocamphen-1-carbonsäure*, F. 126°. Diese Säure liefert bei Rk. mit Thionylchlorid IV, ($C_{11}H_{17}OCl$), Kp.$_{21}$ 108°. — *Camphencarbonsäureamid* wird in

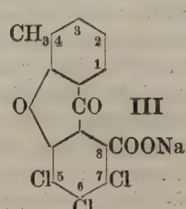
a b s o l. Ä. suspendiert u. t r o c k n e r HCl eingeleitet. Es entsteht *Camphencarbonsäureamidchlorhydrat*, HCl wird in der Amidgruppe angelagert. Bei Ggw. von W. verläuft die Rk. so, daß sich *2-Chlorcamphan-2-carbonsäureamidchlorhydrat* bildet. — *2-Chlorcamphan-2-carbonsäurechlorid* erhält man bei der Darst. von I aus Camphan-2-carbonsäure mit PCl_5. — I kann als einfaches Racemat gekennzeichnet werden, indem man das Brucinsalz herstellt u. dieses durch Krystallisation aus W. in die beiden opt.-akt. Komponenten zerlegt. Es zeigte sich, daß bei dem schwerer l. Salz: $[\alpha]_D =$ —23,00° u. bei dem leichter l. Salz: $[\alpha]_D = +28,1°$ war. Eine vollständige Trennung der beiden Isomeren wurde jedoch noch nicht erzielt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 956 bis 62. Berlin-Dahlem, Chem. Lab. d. Biol. Reichsanstalt.) Falkenthal.

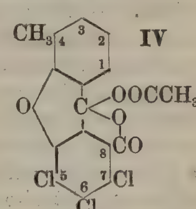
Emil Klarmann, *Die Darstellung von 2,4-Dioxydiphenylmethan und von 2,4-Dioxydiphenyläthan.* *2,4-Dioxydiphenylmethan*, $C_{13}H_{12}O_2$, wurde aus Benzylchlorid u. Resorcin in Ggw. von $AlCl_3$ in Nitrobzl.-Lsg. erhalten (Ausbeute 50%) oder durch Red. des m-Dioxybenzophenons (aus Resorcin u. Benzonitril in Ggw. von $ZnCl_2$ durch HCl-Gas nach Hoesch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1122 [1915]) (Ausbeute 30% des Resorcins). Krystalle aus Bzl. F. 76—77°. $Kp._{12}$ 210—215°. Phenolkoeffizient (nach der Methode des Hyg. Lab. an Bac. typhosus) 22. — *2,4-Dioxydiphenyläthan*, $C_{14}H_{14}O_2$, aus Benzylcyanid u. Resorcin wie oben. Ausbeute an *m-Dioxydesoxybenzoin* 75%. F. 121° statt 104° (Finzi, Monatshefte f. Chemie **26**. 1128 [1915],) bezw. 115° (Chapman u. Stephen, Journ. Chem. Soc. London **123**. 404; C. **1923**. I. 1224). Mit $FeCl_3$ entstand *dunkelrote* (nicht schwarzviolette) Färbung. Red. erfolgte durch amalgamiertes Zn u. HCl. Krystalle. F. 131°. Ausbeute 70% des Ketons. Mit $FeCl_3$ keine Färbung. Phenolkoeffizient 40. — *4-Oxydiphenylmethan*, $C_{13}H_{12}O$, F. 82—83°, hatte einen Phenolkoeffizienten von nur 4,6. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 791—94. Bloomfield [New Jersey], Lehn u. Fink Inc.) Harms.

W. R. Orndorff und **Carlisle Schade**, *2'-Oxy-3'-methylbenzoyl-3,4,5,6-tetrachlorbenzoe-2-säure, i-o-Kresoltetrachlorphthalein und einige ihrer Derivate.* *2'-Oxy-3'-methylbenzoyl-3,4,5,6-tetrachlorbenzoe-2-säure*, $C_{15}H_8Cl_4O_4$ (I), wurde aus o-Kresol u. Tetrachlorphthalsäureanhydrid nach Ullmann u. Schmidt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2098; C. **1919**. I. 528) erhalten. Krystalle aus Xylol u. Bzl. F. 219—220°. Da sie mit o-Kresol i-o-Kresoltetrachlorphthalein gibt, wird sie „Zwischensäure" genannt. *Diacetat*, $C_{19}H_{12}Cl_4O_6$ (II), Krystalle aus Aceton. F. 182°. Unl. in W., Ä., A., CCl_4 u. PAe., ll. in Aceton u. Chlf. Wird durch sd. W. nicht hydrolysiert, dagegen unter Gelbfärbung durch 1%ig. wss. NaOH. Beim Kochen entsteht das Na-Salz der Trichlorxanthonsäure (s. u.). *Anhydrid*, $C_{15}H_6Cl_4O_3$, wurde nur zufällig beim Kochen von I mit Acetanhydrid u. einigen Tropfen konz. H_2SO_4 erhalten. Spätere Wiederholungen mißlangen stets. Krystalle aus Bzl. F. 242,5°. L. in Methyl- u. Äthylacetat, ll. in Chlf., unl. in W., Ä., CH_3OH, A., CCl_4 u. PAe. Läßt sich nicht zur 2'-Oxy-3'-methylbenzoyl-3,4,5,6-tetrachlorbenzoe-2-säure zurückhydrolysieren, ist also kein echtes Anhydrid. *Zinksalz*, $C_{30}H_{14}Cl_8O_8Zn + 3\,H_2O$, hochgelbe Krystalle aus W., sll. in Ä., A., CH_3OH, Aceton u. Chlf., ll. in Bzl., wl. in W., unl. in PAe. *Bariumsalz*, $C_{30}H_{14}Cl_8O_8Ba + 9{,}5\,H_2O$. — *Na-Salz der 4-Methyl-5,6,7-trichlorxanthon-8-carbonsäure*,

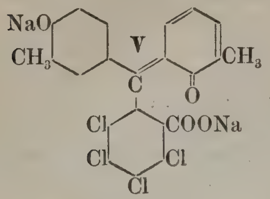

I


II


III


IV

$C_{15}H_6O_4Cl_3Na$ (III), nach Ullmann u. Schmidt (l. c.) mit 7%ig. wss. NaOH. Es genügt aber schon sd. 0,5%ig. wss. NaOH oder sd. 10%ig. Na_2CO_3-Lsg. Kleine Krystalle, wl. in W., unl. in organ. Lösungsmm. — *4-Methyl-5,6,7-trichlorxanthon-8-carbonsäure*, $C_{15}H_7O_4Cl_3$, leichte, flockige Krystalle aus 95%ig. A., F. 269—270°. Die rohe Säure schm. bei 285—287° u. nach dem Umkrystallisieren aus Bzl. + Aceton oder aus Methyläthylketon bei 286—289°. *Monoacetat*, $C_{17}H_9O_5Cl_3$, leitet sich analog mit anderen γ-Ketonsäuren von der Laktonform ab (IV). Krystalle durch Eingießen der CH_3OH-Lsg. in Ä. F. 275 bis 280° (Zers.). L. auch in Eg., wl. in Äthyl- u. n-Propylalkohol, in anderen organ. Lösungsmm. unl. *Methylester* ließ sich nach der katalyt. Esterifikationsmethode nicht erhalten (Victor-Meyer-Regel!). — *i-o-Kresoltetrachlorphthalein*, $C_{22}H_{14}O_4Cl_4$, nach Orndorff u. Patel (Amer. Chem. Journ. **47**. 863; C. **1925**. III. 30). Krystalle aus CH_3OH. F. 258—260° (Zers.). In verd. Alkalien mit tiefblauer Farbe l. (Tautomerie). — *Dinatriumsalz*, $C_{22}H_{12}O_4Cl_4Na_2 + 2\ C_2H_5ONa$ (V) (chinoider Typus), durch Kochen des i-Phthaleins mit Na-Äthylat (mehrere Stdn.). Dunkelblaue Krystallmasse nach Eingießen der alkoh. Lsg. in abs. Ä. In W. mit roter Farbe l., die auf Zusatz von Alkalien in blau umschlägt. — *Diacetat*, $C_{26}H_{18}O_6Cl_4$. Krystalle aus CH_3OH + Bzl. u. dann aus Äthylacetat. F. 224—227°. Wl. in CH_3OH, A. u. Ä., unl. in W. Wird durch 4%ig. wss. NaOH-Lsg. bei Zimmertemp. nur wenig, durch konz. H_2SO_4 sofort hydrolysiert. *Dimethylester*, $C_{24}H_{18}O_4Cl_4$. Krystalle aus Bzl. F. 261—264° (Zers.). Wl. in A. u. CH_3OH, unl. in Ä., Chlf. u. W. H. alkoh. NaOH hydrolysiert nur langsam, konz.. H_2SO_4 leicht. Wegen der Farblosigkeit wird der Verb. wie auch dem Diacetat die Laktonformel zugeschrieben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 769—73. Ithaca [New York], Univ.) Harms.



Arthur N. Parrett und **Alexander Lowy**, *Die katalytische Reduktion von α-Nitronaphthalin zu α-Naphthylamin.* Bei der katalyt. Red. von α-Nitronaphthalin wurden *Temp., Druck, Katalysatoren, Rk.-Dauer* u. *Lösungsmm.* variiert, um optimale Bedingungen zu finden. In jedem Falle wurde mit 1000 Touren/Min. gerührt. *Nickel* zeigte ganz unbefriedigende Ergebnisse. Die höchste Ausbeute von 98,44% gab ein 3-std. Vers. bei 70° mit $6^2/_3$ Atmosphären H_2-Druck u. einer Lsg. von 5 g α-Nitronaphthalin in 100 ccm Glykol. Als Katalysator diente 0,2 g Pd-Schwarz. Dieses u. auch Platinoxyd $PtO_2 \cdot 2\ H_2O$ gaben auch bei höheren Konzz. u. mit anderen Lösungsmm. (Glycerin, W., i-Propylalkohol) in $1^1/_2$ Stdn. immer Ausbeuten über 90%. Selbst geschmolzenes α-Nitronaphthalin ohne Lösungsm. gab mit PdO als Katalysator bei 100—10° in 3 Stdn. 93,9% Ausbeute. — Der Gehalt an *α-Naphthylamin* wurde nach einer Tüpfelmethode mit $NaNO_2$ bestimmt. Der Endpunkt galt als erreicht, wenn die Titrierlsg. 5 Min. nach dem Zusatz von 2 Tropfen 0,102-n. $NaNO_2$ mit Jodstärkelsg. sofortige Blaufärbung gab. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 778—82. Pittsburg [Pa.], Univ.) Harms.

Richard Weiß nnd **Karl Woidich**, *Über das 1-Phenylnaphthalin und seine Derivate. 1-Phenylnaphthalin* wurde aus C_6H_5MgBr u. 1-Tetralon u. Dehydrieren des entstandenen *1-Phenyldialins* mit S dargestellt, ferner aus α-Naphthylmagnesiumbromid u. Cyclohexanon u. Dehydrierung des gebildeten *Tetrahydrophenylnaphthalins* mit S. An Derivv. wurden erhalten: ein Nitrokörper, der sich zu einem nicht diazotierbaren Amin reduzieren ließ; es kuppelte jedoch mit p-Nitrophenylnitrosaminnatrium. Der entstandene Farbstoff ergab bei der Red. ein Diamin, das sich durch Ausbleiben der Chinoxalinb. mittels Benzil als p-Deriv. des 1-Phenylnaphthalins erwies. Die Aminogruppe ist also in 5- oder 8-Stellung eingetreten.

Versuche. *1-Phenyldialin*, $C_{16}H_{14}$. $Kp._{12}$ 175—177°. — *1-Phenylnaphthalin*,

$C_{16}H_{12}$. Farbloses Öl. Kp.$_{770}$ 334°. — *1-Tetrahydrophenylnaphthalin*, $C_{16}H_{16}$. Kp.$_{760}$ 332°; F. 36°. — *Brom-1-phenylnaphthalin*, $C_{16}H_{11}Br$. Nadeln aus A. F. 70°. — *1-Phenylnaphthalinsulfosaures Na*, $C_{16}H_{11}O_3SNa$. Nadeln aus W. — *5(8)-Nitro-1-phenylnaphthalin*, $C_{16}H_{11}O_2N$. Gelbe Nadeln aus A., dann aus Lg. F. 132°. Nicht identisch mit dem von KÜHLING hergestellten Nitrophenylnaphthalin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 168). — *5(8)-Amino-1-phenylnaphthalin*, zähflüssiges Öl. — *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{13}N \cdot HCl \cdot {}^1/_2H_2O$. Nadeln aus verd. A. Zers.-Punkt 234°. — *5(8)-Acetylamino-1-phenylnaphthalin*, $C_{18}H_{15}ON$. Aus Eg. F. 169—170°. — *p-Nitrophenylazo-p-aminophenylnaphthalin*, $C_{22}H_{16}O_2N_4$. Kuppelung in A. Grünlich schimmernde Nadeln aus A. F. 220—222°. — *p-Diamino-1-phenylnaphthalin*, läßt sich nicht umkrystallisieren. — *Diacetylverb.*, $C_{20}H_{18}O_2N_2$. Nadeln aus Eg. F. 278°. (Monatshefte f. Chemie **46**. 453—58. 1925.) SCHUSTER.

J. E. Zanetti und **P. F. Kerr**, *Der Dimorphismus von Furfurylfuroat.* Die als *α-Form* bezeichnete unstabile Verb. vom F. 19,5° krystallisiert im monoklinen System, prismat. Klasse. *Rhomb. Prismen* (h 0 1) (h k l); *Pinakoide* (1 0 0) (0 0 1). *Winkel* (1 0 0):(h 0 1) 63° 30′ (ber.); (h 0 1):($\bar{h}$ 0 1) 33°; (0 0 $\bar{1}$):($\bar{h}$ 0 $\bar{1}$) 78° 30′; (h k l):($\bar{h}$ k $\bar{l}$) 68°. Ihre Isolierung war nicht einfach, da sie schon durch den geringsten Druck oder Kratzen in *β*-Form übergingen. Bei längerem Stehen bei 0° gingen sie, ohne ihre Krystallform zu ändern oder zu schmelzen, in *β*-Form über, die durch ihren F. 27,5° erkannt wurde. In unterkühlten Esterlsgg. wuchsen sich die Krystalle zur *β*-Form aus, die bis zu 20 mm Durchmesser erhalten wurde. Sie gehören zum triklinen System, pinakoide Klasse. — Pinakoide (1 0 0) (0 1 0) ($h\,k\,l$) ($0\,h\,l$) ($0\,\bar{h}\,l$) ($h\,\bar{k}\,l$) ($\bar{h}\,\bar{k}\,l$). *Winkel* (1 0 0):(0 1 0) 1 0 1°; (0 1 0):($0\,k\,l$) 53°; (0 $\bar{1}$ 0):($0\,\bar{k}\,l$) 57°; ($h\,k\,l$):(1 0 0) 52°; ($h\,\bar{k}\,l$):(1 0 0) 52° 30′, sämtlich gemessen. — Für die α-Form ist D.$_4$ 1,330, für die *β*-Form 1,395. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 794—97. New York, Univ.) HARMS.

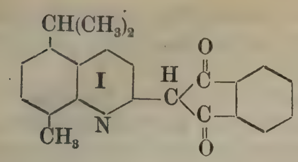
Marston Taylor Bogert und **Hugh Blake Corbitt**, *Untersuchungen über Thiazole. IX. Weitere Studien über Abkömmlinge des 2-Phenylbenzthiazols.* (VIII. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 248; C. **1926**. I. 2585.) Die von HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**. 1223 [1880]) kurz erwähnte Chlorverb. ist *6-Chlor-2-phenylbenzthiazol*, da dieselbe Verb. aus 6-Amino-2-phenylbenzothiazol oder durch Schmelzen von Benzal-p-chloranilin mit S erhalten werden kann. Durch direkte Nitrierung wurde *6-Nitro-* u. ein *Dinitro*deriv. erhalten. *2-(m-* u. *p-Nitrophenyl)-benzthiazole* wurden durch Einw. der betreffenden Nitrobenzoylchloride auf Zink-o-aminophenylmercaptid gewonnen. Sie ließen sich mit Sn + HCl zu *Aminen* reduzieren. Der *Farbstoff* aus dem mit H-Säure gekuppelten diazot. 6-Amino-2-phenylbenzothiazol ließ sich zu schwierig reinigen, um ihn eingehend auf pharmakolog. Wirksamkeit zu prüfen. Die Synthesen von *2-(o-Oxyphenyl)-* u. *2-(p-Oxyphenyl)-benzthiazol* aus den zugehörigen Aldehyden u. die B. der 2-(p-Oxyphenyl)-Verb. aus dem 2-(p-Aminophenyl)-Deriv. bestätigen die Ansichten von BOGERT u. STULL (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 3078; C. **1926**. I. 1811) im Gegensatz zu CLAASZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1031 [1912]. **49**. 1141 [1916]). Ferner wurden *6-Oxy-2-phenylbenzthiazol* aus der 6-Aminoverb. u. ein *Mononitro-* u. *Monoamino*deriv. des *2-(p-Oxyphenyl)-benzthiazols* erhalten.

V e r s u c h e. *6-Chlor-2-phenylbenzthiazol*, $C_{13}H_8ClNS$, mit 30—35% Ausbeute aus a) 2-Phenylbenzothiazol u. PCl_5; mit 21,4% Rohausbeute aus b) diazot. 6-Amino-2-phenylbenzothiazol in konz. HCl u. Zusatz von Kupferbronze (MORGAN u. WEBSTER, Journ. Chem. Soc. London **119**. 1070; C. **1921**. III. 1121); mit sehr geringer Ausbeute nach dem c) Schmelzprozeß (s. o.). Kleine glänzende Blättchen. F. zu a) aus n-Butylalkohol 156,7° (korr.), zu b) aus Eg. in gelblichen Schuppen 157,7—158,3° (korr.); zu c) 155,7°. F.-Depressionen der Gemische wurden nicht beobachtet. Weitere Chlorierung mit PCl_5 ließ sich nicht erzielen. Ersatz des Cl durch Kochen mit LiBr war nicht möglich. — *6-Nitro-2-phenylbenzthiazol*, $C_{13}H_8O_2N_2S$. Die Nitriertemp. wurde auf

45—50° herabgesetzt (vgl. Bogert u. Abrahamson, Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 832; C. **1922**. III. 150). Neuer F. (aus CCl_4 u. Eg.) 196° (korr.) statt 188° (l. c.). — *Dinitrophenylbenzthiazol*, $C_{13}H_7O_4N_3S$, kleine verfilzte citronengelbe Nadeln. F. 223° (korr.). — *2-(m-Nitrophenyl)-benzthiazol*, $C_{13}H_8O_2N_2S$, Nadeln aus Eg. u. dann A., F. 186,8—187,3° (korr.). Ausbeute ca. 35%. — *2-(p-Nitrophenyl)-benzthiazol*. Neuer F. 233° (korr.) statt 231° (korr.). Ausbeute 62,2%. — *6-Amino-2-phenylbenzthiazol*, F. 206,6°. Exotherm verläuft die Rk. (Bogert u. Abrahamson, l. c.) nur bei Verunreinigung des Mono- mit Dinitrat. — *2-Phenylbenzthiazol-6-azo-„H-Säure“* zeigt auf künstlicher Seide ungewöhnlich lichtbeständige hellrosa Lavendelfarbe. Vorverss. an Kaninchenblutflecken zeigten, daß die roten Blutkörperchen durch 0,1%ig. neutrale Lsg. schwach gefärbt wurden, u. daß der Farbstoff das Plasma, aber nicht den Kern der Leukocyten färbte. — *2-(m-Aminophenyl)-benzthiazol*, $C_{13}H_{10}N_2S$. Nadeln aus verd. A., F. 140,4—140,9° (korr.). Die alkoh. Lsg. zeigt grünlichblaue Fluorescenz. Ausbeute 32%. — *2-(p-Aminophenyl)-benzthiazol*, F. 156,2—156,7° (Bogert u. Snell, Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 1310; C. **1924**. III. 656) 155°. Das Zinndoppelsalz, dessen Sn sich nur schwer entfernen läßt, hydrolysiert sich weitgehend beim Kochen mit W., so daß das Amin so vom Sn befreit werden kann. — *6-Oxy-2-phenylbenzthiazol*, $C_{13}H_9ONS$. Fast farblose Krystalle, F. 228—229° (korr.). Ll. in A. u. Eg.; prakt. unl. in W. Die Lsg. in wss. Alkali zeigte schön grüne Fluorescenz. — *2-(o-Oxyphenyl)-benzthiazol*. Glänzende farblose bis schwach gelbliche Krystalle, F. 131—131,7° (korr.) (Hofmann, l. c. 129°). Ident. mit Claasz' (l. c., b)) 2-(o-Oxyphenyl)-benzothiazolin. Die alkoh. Lsg., speziell in Ggw. von etwas A., zeigt schön blaue Fluorescenz. — *2-(p-Oxyphenyl)-benzthiazol*, $C_{13}H_9ONS$, a) aus dem 2-(p-Aminophenyl)-deriv. oder b) aus p-Oxybenzaldehyd u. Zink-o-aminophenylmercaptid. Kleine blaßrahmfarbene Nadeln. F. 228,6—229,1° (korr.). Ausbeute zu a) 69% (roh), zu b) 47%. Die verd. wss. alkal. Lsg. zeigt violette Fluorescenz mit Stich ins Gelbliche. *Nitroderiv.*, $C_{13}H_8O_3 \cdot N_2S$. Hellgelbe Krystalle aus verd. Essigsäure, sehr leicht, F. 199,2—199,7° (korr.). Mit kaust. Alkali hellrote Farbe, nach Verdünnung l. zu einer rotgelben Lsg. Wl. in A. Vor dem Schmelzen scheint geringe Zers. einzutreten (rotes Sublimat!). Völlige Verflüssigung tritt erst 20—30° über dem F. ein. *Dinitroderiv.* (?), $C_{13}H_7O_5N_3S$, entsteht bei Nitrierung bei 10—15°, von voriger Verb. durch die Schwerlöslichkeit in Eg. zu trennen. F. 252—256,8° (korr.). — *Monoamino-2-(p-oxyphenyl)-benzthiazol*, $C_{13}H_{10}ON_2S$, durch Red. mit Sn + HCl. Feine, fast farblose Nadelbüschel aus A. auf Zusatz von W., F. 234,5—235,5° (korr.). Ausbeute ca. 20%. Ll. in A. mit schwachbläulicher Fluorescenz. Die Lsg. dunkelt an der Luft nach. Gibt ein unl. rötlichorangefarbiges Diazoniumsalz, das mit alkoh. β-Naphthollsg. zu einem prächtig purpurnen oder violetten Nd. kuppelte. *Sn-Doppelsalz*: Feine goldgelbe Nadeln, F. 179—180° (korr.), wird unmittelbar danach wieder fest u. geht in eine rote Substanz über, die bei 255° noch nicht geschmolzen, aber gebräunt war. Ll. in W. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 783—88. New York, Univ.) Harms.

C. M. Jephcott, *Die Reaktion von Chinolinsäureanhydrid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aluminiumchlorid.* (Vgl. Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **18**. Sect. III. 120; C. **1925**. I. 1408.) Mit *Naphthalin* in Bzl.-Lsg. wurde eine Ausbeute von 22% erhalten, woraus *α-Naphthoylpicolinsäure*, F. 155°, u. *β-Naphthoylpicolinsäure*, F. 145°, isoliert wurden. Von beiden wurden die *HCl-Salze* u. die *Methylester* hergestellt. — Mit *Acenaphthen* in Bzl. wurde in ca. 10% Ausbeute die *4-Acenaphthoylpicolinsäure* gewonnen, Zers. 168—170°, die kein HCl-Salz bildet, aber ein *Hydrat* vom F. 121° u. den *Methylester* vom F. 112—114°. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. III. 28. 1925. Toronto, Univ.) Spiegel.

Max Phillips und **Marshall J. Goss**, *Die Darstellung und Eigenschaften des Methyl-i-propylchinolingelbs.* Der Farbstoff (I) wurde aus 2-Amino-p-cymol nach Doebner u. Miller (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**. 2814 [1881]) u. nachfolgende Kondensation



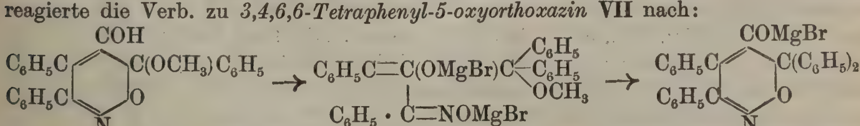
des 2,8-Dimethyl-5-i-propylchinolins mit Phthalsäureanhydrid erhalten. Die Methyl-i-propylsubstitution hat auf das Absorptionsspektrum keinerlei Einfluß. Auch bei der Disulfonsäure war kein Unterschied gegenüber dem Chinolingelbderiv. (Chinolingelb S.) zu bemerken. Die Disulfonsäure färbt Wolle u. Seide grünlichgelb. Die Beständigkeit gleicht der des Chinolingelb S. (Farbenindex Nr. 801).

Versuche: *2,8-Dimethyl-5-i-propylchinolin*, $C_{14}H_{17}N$, glänzende Tafeln aus 60%ig. A. F. 78,2° (korr.). Ausbeute 22,5%. Unl. in W., l. in Bzl., A., Ä., Chlf., CCl_4 u. Aceton. *Golddoppelsalz*, $C_{14}H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, gelbe mkr. Nadeln. — *Methyl-i-propylchinolingelb*, $C_{22}H_{19}O_2N$, nach der Methode von JACOBSEN u. REIMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**. 1082 [1883]). Gelbe Nadeln aus einem gleichteiligen Gemisch Eg. + A. (95%). F. 220,4° (korr.). Ausbeute 61%. Unl. in W., swl. in A., CH_3OH u. Aceton; l. in Eg., Bzl. u. CCl_4. *Na-Disulfonat*, $C_{22}H_{17}O_2N(SO_3Na)_2$ mit rauchender H_2SO_4 (23% SO_3) bei 150° (2 Stdn.), gelbes Pulver, mit grüngelber Farbe in W. l. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 823—26. Washington, U. S. Department of Agriculture.) HARMS.

A. W. Homberger und **H. Jensen**, *Kondensation von 9-Methylacridin mit Formaldehyd und die Darstellung von Acridyl-9-carbonsäure. 9-Methylacridin* ließ sich mit Formaldehyd zu *Acridinmono-* u. *-dimethylol* kondensieren. Beide Verbb. ließen sich krystallisieren, erstere mit 75% Ausbeute erhalten. Verss., mit HNO_3 die Carbonsäure zu erhalten, gaben zum größten Teil Nitroderivv., doch ließ sich die Säure durch Oxydation des Methylols mit CrO_3 u. H_2SO_4 bequem erhalten.

Versuche. *Acridylmonomethylol*, $C_{15}H_{13}ON$, aus 9-Methylacridin u. 20%ig. Formaldehyd auf dem Wasserbad (4 Stdn.). Feine gelbe Nadeln aus 75%ig. A., F. 155 bis 156°, unl. in W. u. Ä., wl. in A. u. Bzl. *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{14}ONCl$. Gelbe Nadeln. F. 240—260° (Zers.). L. in W., wl. in A. u. unl. in Ä. *Pikrat*, $C_{21}H_{16}O_8N_4$. Goldbraune kurze Nadeln aus A., F. 186°. *Benzoylderiv.*, $C_{22}H_{17}O_2N$. Seidige Blätter, F. 159°. — *Acridyldimethylol*, $C_{16}H_{15}O_2N$, wie oben mit 40%ig. Formaldehyd (8 Stdn.). Schwefelgelbe Nadeln, F. 194°. *Hydrochlorid*, $C_{16}H_{16}O_2NCl$. Feine, dunkelgelbe Nadeln, F. 250 bis 265° (Zers.). *Pikrat*, $C_{22}H_{18}O_9N_4$. Gelbe Nadeln aus A., F. 195°. — *Acridyl-9-carbonsäure*, $C_{14}H_9O_2N$. Dünne gelbe Nadeln aus Pyridin, F. 300° (Zers.). (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 800—802. Louisville [Kentucky], Univ.) HARMS.

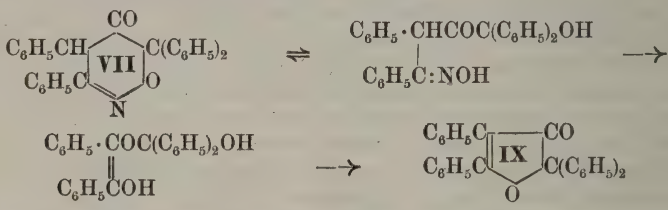
E. P. Kohler, *Einige Orthoxazinderivate.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 3030; C. **1926**. I. 1651.) Wird das gelbe Oxim **I** mit CH_3OH erhitzt, ohne vorher den geringen Säuregehalt zu neutralisieren, so bildet es neben dem Oxyisoxazolin **II** eine fast gleiche Menge einer anderen farblosen Verb., die noch labiler ist als das Oxyisoxazolin. Wird die aceton. Lsg. mit Ä. u. dann mit viel W. verd., so geht sie wieder in das gelbe Oxim über (**IV, IVa, I**). Bei Berührung mit der methylalkoh. Mutterlauge verwandelt sie sich langsamer, aber auch vollständig in das Oxyisoxazolin. Nach Diskussion mehrerer offener u. Isoxazolformelmöglichkeiten gibt der Vf. der Verb. $C_{23}H_{19}O_3N$ die Struktur eines *3,4,6-Triphenyl-5-oxy-6-methoxyorthoxazins* **VI**, die sich mit der B. einer Na-, Monoalkyl- u. Monobenzoylverb. u. dem sonstigen Verh. verträgt. Mit C_6H_5MgBr reagierte die Verb. zu *3,4,6,6-Tetraphenyl-5-oxyorthoxazin* **VII** nach:



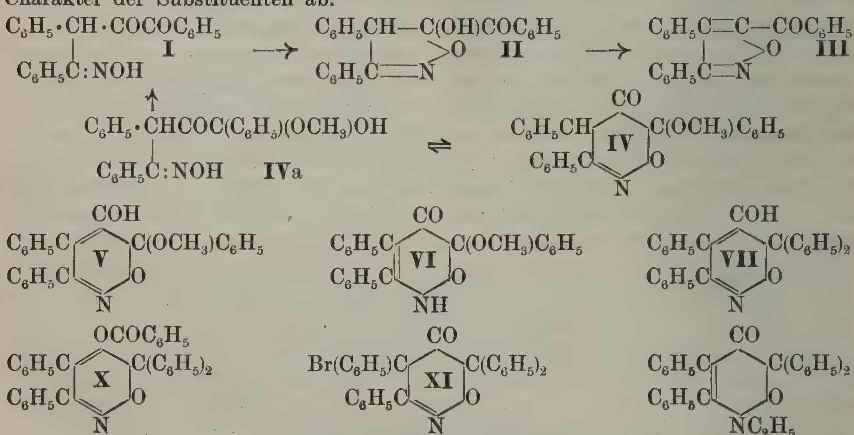
Durch die Grignardrk. ist also eine Methoxyl- durch eine Phenylgruppe ersetzt worden. Da sich diese Verb. nur sehr schlecht ozonisieren läßt, ist die Wahl zwischen den 3 tau-

tomeren Formeln mehr oder weniger willkürlich. Doch scheint die Wahl der Hydroxylformel zweckmäßig zu sein, da die Farbe der Verb. mit derjenigen ihrer Mg- u. Alkaliverb. genau ident. ist.

Bei sehr vorsichtiger Oxydation mit CrO_3 gibt das Phenylderiv. Benzil, Benzilsäure u. Benzophenon u. bei Digestion mit methylalkoh. HCl sehr langsam das Furanketon **IX**. Die Trägheit dieser Rk. läßt sich durch die Langsamkeit der Hydrolyse des bei Öffnung des Ringes entstandenen Oxims erklären:



Bei Ozonisierung einiger Derivv. der Phenylverb. ergaben sich bemerkenswerte Unterschiede. Die Äthylderivv. ließen sich sehr schnell ozonisieren u. gaben das offene Diketon **VIII** in fast theoret. Ausbeute. Das Benzoylderiv. wird nur sehr schwierig ozonisiert u. gibt Benzil, Benzilsäure u. andere Verbb. Das Br-Substitutionsprod. wird von Ozon nicht angegriffen. Dies verschiedene Verh. wird durch Formulierung der Derivv. nach **X**—**XII** erklärt. Die entsprechenden Derivv. der Verb. **V** verhalten sich gegenüber Ozon ganz analog. — Verallgemeinerungen, daß der Orthoxazinring sich leicht öffnet oder daß Orthoxazinderivv. unbeständig sind, sind nicht haltbar. Die Beständigkeit dieser Derivv. hängt vielmehr weitgehend von der Zahl, der Stellung u. dem Charakter der Substituenten ab.



VIII $C_6H_5COCOC(C_6H_5)_2OH$

Versuche. *3,4,6-Triphenyl-5-oxy-6-methoxyorthoxazin*, $C_{23}H_{19}O_3N$, Nadeln, die durch schnelles Lösen des sehr fein gepulverten Prod. in sd. abs. CH_3OH u. Abkühlen in einer Kältemischung erhalten werden. Färbt sich bei 160° rot, F. ca. 173° (Zers.). Swl. in Ä., CH_3OH u. CCl_4, mäßig in Chlf. u. Aceton. Alle Lsgg. sind gelb, die in Chlf. wird mehr oder weniger schnell purpurrot (Anhydridbildung). Eine Suspension in wenig Ä. scheidet gelbe Triketonoximkrystalle (I) ab, desgleichen in Methylalkohol das Oxyisoxazolin II. Im Licht färbt sich die Verb. gelb (Autoxydation ?). *Na-Verb.*, $C_{23}H_{18}O_3NNa$. Die farblose wss. Lsg. wird bald gelb. Angesäuert, gibt die Lsg. einen Nd., gemischt aus der Methoxylverb. u. dem gelben Oxim. *Benzoat*, $C_{30}H_{23}O_4N$, am besten nach der Pyridinmethode. Feine Nadeln aus Ä. F. 163°. Kann nicht zum Aus-

gangsmaterial hydrolysiert werden, da sich mit Alkali das Isoxazol **III**, mit Säure das Anhydrid bildet. *Methylderiv.*, $C_{24}H_{21}O_3N$, mit CH_3J in 10%ig. Na-Methylatlsg. Ausbeute fast quantitativ Dicke Tafeln aus CH_3OH, F. 147° (Zers.). Wl. in Ä. u. k. CH_3OH, ll. in Aceton u. Chlf. Die Verb. muß von der tautomeren Form **VI** abgeleitet werden, da sie ihrem Verh. nach keine 2 Methoxylgruppen enthalten kann, nach ZEISEL aber statt 8,4% bis 13,1% OCH_3 bezw. $OCH_3 + NCH_3$ liefert. Mit Ozon liefert sie ein farbloses, schwach explosives Ozonid, das sich aber — mit Ausnahme sehr geringer Mengen Benzoe- u. Phenylglyoxylsäure — nicht zu faßbaren Prodd. zers. ließ. — *3,4,6,6-Tetraphenyl-5-oxyorthoxazin*, $C_{28}H_{21}O_2N$, aus der gelben Mg-Verb. (s. o.) wie üblich als leicht oxydierbares Pulver, das durch Lösen in Pyridin u. Fällung mit Ä. krystallisiert erhalten wurde. Feine citronengelbe Nadeln, F. ca. 220° (Zers.), wl. in allen üblichen Lösungsmm. Gegen Substitutionsmm. verhält es sich wie ein Phenol, indem das Ring-H-Atom mit größter Leichtigkeit durch Halogen-, Nitro- u. Sulfonsäuregruppen ersetzt wird u. sich durch Autoxydation komplexe, alkaliunl. Prodd. bilden. Eine ähnliche wl. farblose Verb. bildet sich auf Zusatz von Br zur gesätt. k. Eg.-Lsg. Sie löst sich fast augenblicklich wieder auf u. erst dann setzt die Substitution ein. *Benzoat*, $C_{35}H_{25}O_3N$, mit theoret. Ausbeute nach der Pyridinmethode. Nadeln, F. 217°. Wl. in Aceton u. Chlf., prakt. unl. in den gebräuchlichen Lösungsmm. Läßt sich glatt hydrolysieren. — *3,4,6,6-Tetraphenyl-4-brom-5-oxo-orthoxazin*, $C_{28}H_{20}O_2NBr \cdot C_6H_6$ (**XI**). Tafeln aus Bzl. mit 1 Krystallbenzol, F. 160°. — *3,4,6,6-Tetraphenyl-4-chlor-5-oxoorthoxazin*, $C_{28}H_{20}O_2 \cdot NCl$, mit PCl_5. Kleine Würfel, F. 165°. — *3,4,6,6-Tetraphenyl-4-nitro-5-oxo-orthoxazin*, $C_{28}H_{20}O_4N_2$, mit konz. HNO_3 in Eg. Lsg. Nadeln aus Aceton, F. 150° (Zers.). Diese u. die vorigen Verbb. lassen sich durch langes Kochen mit CH_3OH in **VII** zurückverwandeln. — *2-Äthyl-3,4,6,6-tetraphenyl-5-oxo-orthoxazin*, $C_{30}H_{25}O_2N$ (**XII**), durch Kochen mit C_2H_5J in abs. A. + C_2H_5ONa (15 Min.). Diamantähnliche Tafeln, F. 167—168°. Wl. in Ä., ll. in Aceton u. Chlf. — *2-Methyl-3,4,6,6-tetraphenyl-5-ketoorthoxazin*, $C_{29}H_{23}O_2N$ Quadrat. Platten, F. 189—190°. — Die reine trockene Hydroxylverb. scheint völlig luftbeständig zu sein, jedoch setzen Lsgg. in Aceton oder Chlf. allmählich einen weißen außerordentlich wl. Nd. ab, der sich bei ca. 165° zers. u. auch durch Oxydation der Acetonlsg. mit $KMnO_4$ entsteht. — Das tiefgelbe Furanketon **IX** konnte auch durch langes Kochen mit Grignardlsg., sowie mit alkoh. Alkali oder alkoh. Säurelsg. erhalten werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 754—63. Cambridge [Massachusetts], Univ.) HARMS.

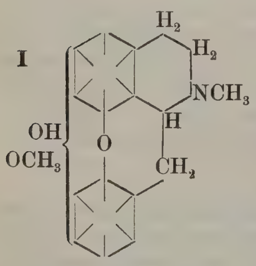
Frank Lee Pyman, *Farben aus Ipecacuanhaalkaloiden.* Die Schlußfolgerung von PALKIN u. WALES (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2005; C. **1925**. IV. 1767), daß *Emetamin* mit p-Nitrodiazobzl. kuppelt, ist unzutreffend. Verss. mit reinen Alkaloiden zeigten, daß weder *Emetin*, noch *O-Methylpsychotrin* oder *Emetamin* mit p-Nitrodiazobzl. kuppeln, wohl aber *Psychotrin*. Der Farbstoff löst sich in wss. NaOH mit purpurroter Farbe, ähnlich dem mit *Cephaelin* erhaltenen. Beiläufig stellt der Vf. richtig, daß er Emetamin nicht „wahrscheinlich als Amin" betrachtet, sondern als ditert. u. Psychotrin als sek.-tert. Base. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 836. London, Wellcome Chem. Res. Lab., Manchester, Municip. Coll. of Techn.) HARMS.

S. Palkin und **H. Wales**, *Farben aus Ipecacuanhaalkaloiden. Eine Erwiderung.* Die Vff. vermuten, daß neben den bekannten Ipecacuanhaalkaloiden noch ein unbekanntes existiert, das weder Phenol, noch Amin ist u. nicht mit Alkali aus der äth. Lsg. entfernt werden kann. — Reines *Psychotrin* stand den Vff. nicht zur Verfügung. Die Farbe des mit einem aus Ipecacuanhaextrakt nach HESSE isolierten *Psychotrin* erhaltenen Farbstoffs war augenscheinlich mit dem aus *Cephaelin* ident. Die Vff. nahmen deshalb an, daß ihr „Psychotrin" mit Cephaelin verunreinigt war, u. daß der Psychotrinfarbstoff, wenn überhaupt entstanden, von dem aus Cephaelinverunreinigung gebildeten völlig überdeckt war. — Die Einwände der Vff. gegen die Struktur des

Emetamins nach CARR u. PYMAN werden hinfällig. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 836—37. Washington, U. S. Departm. of Agricult.) HARMS.

J. Gadamer und **W. v. Bruchhausen**, *Zur Kenntnis des Oxyacanthins.* Vff. wählen ebenso wie SPÄTH (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2280; C. **1926**. I. 1201) für das *Oxyacanthin* eine doppelt so große Formel wie bisher angenommen wurde, ohne zu entscheiden, ob $C_{38}H_{42}O_6N_2$ oder, wie SPÄTH annimmt, $C_{37}H_{40}O_6N_2$ das Richtige trifft. Von den 6 O-Atomen sind 3 als Methoxyl u. eins als phenol. Hydroxyl anzusprechen, während die Funktion der beiden fehlenden O-Atome noch nicht ermittelt werden konnte. Bzgl. des N hat POMMEREHNE (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **233**. 127; [1895]) nachgewiesen, daß er tertiär gebunden ist. Vff. haben ermittelt, daß beide N-Atome als Methylimide monocycl. gebunden sind u. das Ringsystem bei beiden ein Tetrahydroisochinolinring ist. — Läßt man Oxyacanthinchlorhydrat längere Zeit bei Zimmertemp. mit C_6H_5COCl stehen, so entsteht für die verdoppelte Formel ein Monobenzoylprod. Diese Base ist zweisäurig u. dreht wie die Muttersubstanz stark rechts. Die Benzoylierung in alkal. Medium ergab eine schwach rechtsdrehende Dibenzoylverb., $C_{38}H_{40}O_6N_2(C_6H_5CO)_2 \cdot H_2O$, die nur noch eine einsäurige Base ist u. 1 Mol. H_2O mehr enthält als zu erwarten ist. — Oxyacanthin, Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat ergaben bei Zimmertemp. ein schwach linksdrehendes Gemisch einer Monoacetyl- u. einer Diacetylverb. + W. In der Siedehitze wurde dagegen unter sonst gleichen Bedingungen ein nicht mehr bas. Körper erhalten, der stärker links drehte. Die Analysen lassen auf ein Tetracetylderiv. schließen, das unter Aufnahme von 2 Mol. H_2O entstanden ist. — Die leichte Aufspaltbarkeit der beiden Ringe unter dem Einfluß von Säureanhydriden u. Chlorkohlensäureester erinnert an die Aporphinabkömmlinge. Zum Unterschiede von diesen ist die Aufspaltung je eines Ringes mit der Aufnahme von je einem Mol. H_2O verknüpft. Es entstehen Acylderivv. von Alkoholbasen. Damit tritt das Oxyacanthin in Parallele zum i-Chondodendrin, dem FALLIS u. NEUMANN (vgl. Monatshefte f. Chemie **42**. 311; C. **1922**. I. 1108) die Formel **I** zuerteilen. — Der Hofmannsche Abbau ergab 2 verschiedene Methinbasen A u. B, von denen nur A vom F. 212° weiter untersucht wurde. Die Analysenzahlen passen am besten für eine Formel $C_{40}H_{48}O_7N_2$. Es müßte also auch hierbei ein Eintritt von H_2O angenommen werden. Die weitere Methylierung von A u. darauffolgende Verkochung mit NaOH führte zu Trimethylamin u. einem N-freien, stark rechts drehenden Körper, dessen Formel nicht eindeutig bestimmt werden konnte. Auch die Oxydation mit $KMnO_4$ ergab hierfür keine Anhaltspunkte.

I



Versuche. *Oxyacanthin*, $C_{38}H_{42}O_6N_2$ oder $C_{37}H_{40}O_6N_2$, aus Ä. warzenförmige Krystalle, F. 208—209° (unkorr.). Man muß vor Licht geschützt arbeiten, weil sonst infolge Oxydation gelbrötliche Färbungen auftreten. $[\alpha]_D^{20} = +279°$ (Chlf.; c = 1,0). — *Bas. Oxyacanthinchlorhydrat*, $C_{38}H_{42}O_6N_2 \cdot HCl$, amorph. — Oxyacanthinchlorhydrat u. Benzoylchlorid wurden 14 Tage stehen gelassen. Die Benzoylverb., $C_{38}H_{41}O_6N_2(C_6H_5CO)$, ist amorph; bei 130° Sinterung, zwischen 135—140° wird die Substanz schaumig unter Dunkeln. $[\alpha]_D = +90,5°$ (A.; c = 1,0). *Chlorhydrat*, $C_{38}H_{41}O_6N_2(C_6H_5CO) \cdot 2\,HCl$, glänzende Nadeln. *Chloroaurat*, $C_{38}H_{41}O_6N_2(C_6H_5CO) \cdot 2\,HAuCl_4$. — Die Methylierung der Hydroxylgruppe mit Diazomethan ergab ein harziges Prod., das in das gut krystallisierende Bromhydrat $C_{39}H_{44}O_6N_2 \cdot 2\,HBr$ u. Chlorhydrat $C_{39}H_{44}O_6N_2 \cdot 2\,HCl$ übergeführt wurde. F. beider Salze über 275°. — Bei der Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN entsteht eine amorphe Verb. $C_{38}H_{40}O_6N_2 \cdot (C_6H_5CO)_2 \cdot H_2O$; bei 120—130° Sinterung u. Dunkelfärbung unter Aufschäumen. $[\alpha]_D = +20,6°$ (c = 4). *Hydrochlorid*, $C_{38}H_{40}O_6N_2(C_6H_5CO)_2 \cdot H_2O \cdot HCl$. — Die Einw. von Essigsäure-

anhydrid in der Siedehitze ergab, wie bereits POMMEREHNE (l. c.) beschrieben hat, ein weißes, nicht krystallisierendes Pulver, $C_{38}H_{38}O_6N_2(CH_3CO)_4 \cdot 2H_2O$. Bei 100° Sinterung, bei 110—112° Schmelzen unter Aufschäumen. $[\alpha]_D = -45°$ (abs. A.; c = 2). Essigsäureanhydrid lieferte nach 14-tägiger Einw. bei Zimmertemp. ein amorphes Prod. von $[\alpha]_D = -13,5°$ (abs. A.; c = 1). — Die Einw. von Chlorkohlensäureester auf Oxyacanthin führte zu einer amorphen *N-Dicarbäthoxyverb.* $C_{38}H_{40}O_6N_2(COOC_2H_5)_2 \cdot H_2O$. Im isolierten Zustand scheint sie opt.-inakt. zu sein. — Bei der erschöpfenden Methylierung nach HOFMANN erfolgte dieselbe an beiden N-Atomen gleichzeitig. Nur wenn das bas. Salz des Oxyacanthins methyliert wurde, erhielt man eine quartär-tertiäre Base. Sowohl die Methylierung mit Jodmethyl als auch mit Dimethylsulfat führte zum gleichen *Jodmethylat* $C_{38}H_{42}O_6N_2(CH_3J)_2$. Aus 50%ig. A. umgel. Bei 250° Dunkelfärbung unter Aufschäumen. $[\alpha]_D = +42°$ (50%ig. A.; c = 1,2). — Die Verkochung mit NaOH lieferte eine krystalline *Methinbase A* vom F. 212° u. $[\alpha]_D = +65°$ (Chlf.; c = 2) u. eine amorphe *Methinbase B*; die Analysen ließen unentschieden, ob A nach $C_{38}H_{40}O_6N_2 \cdot 2CH_3 \cdot H_2O$ oder $C_{38}H_{40}O_6N_2 \cdot 2CH_3 \cdot 2H_2O$ zu formulieren ist. Das bei der Acetylierung der Methinbase bei Zimmertemp. entstehende amorphe Prod., welches bei 110—115° sinterte, bei 121° klar schmolz u. $[\alpha]_D = +100°$ (CH_3OH; c = 0,4) zeigte, läßt auf die erste Formel schließen. — Der Abbau der Methinbase A ergab einen N-freien Körper. Aus CH_3OH umgel. Sintern bei 215°. $[\alpha]_D = +153,7°$ (abs. A.; c = 4). Die Oxydation mit $KMnO_4$ in Acetonlsg. lieferte einen amorphen Körper. — Die Oxydation des Oxyacanthins mit Mercuriacetat war bei gewöhnlicher Temp. nach 9 Monaten beendet. Das organ. gebundene Hg wurde mit HCOOH entfernt. Das amorphe Oxydationsprod. ergab bei der Red. mit Zn u. H_2SO_4 kein Oxyacanthin oder ein Stereomeres, sondern eine gelbe Abscheidung, die mindestens 2 O-Atome mehr als Oxyacanthin enthält. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **264**. 193—210. Marburg, Pharmazeut.-chem. Inst.) BEREND.

James B. Conant und **Norman D. Scott**, *Die Adsorption von Stickstoff durch Hämoglobin.* Bestst. der Löslichkeit von N_2 in Hämoglobinlsgg. verschiedener Konz. bei Drucken von 740 mm bis herab zu 4 mm lieferten Ergebnisse, die mit der Adsorptionsisotherme in Einklang stehen, bestätigen damit die Ansicht von FINDLAY, daß die abnormen Löslichkeitsverhältnisse auf Adsorption des N_2 durch das Hämoglobin zurückzuführen seien. Entgegen Angaben von BOHR wurde die Löslichkeit des N_2 in Hämoglobinlsg. auch bei Abwesenheit von O_2 größer als in W. gefunden. Die nachgewiesene Fähigkeit des Hämoglobins, Gase zu adsorbieren, ist von Bedeutung für den Fall derjenigen Gase, die reversible Verbb. mit ihm eingehen, in erster Linie O_2 u. CO. Einerseits ist die adsorbierte Menge bei Studien über die betreffenden Systeme zu berücksichtigen, andererseits sind gewisse Beziehungen gleich den durch die Hillsche Gleichung wiedergegebenen für die chem. Bindung zu erwarten, was des näheren ausgeführt wird. (Journ. Biol. Chem. **68**. 107—21. Cambridge, HARVARD Univ.) SPIEGEL.

O. Schumm, *Spektrochemische Untersuchungen an Porphyrinen und Hämatinen.* I. *Über den Nachweis von Koproporphyrin und die Bedeutung spektrochemischer Methoden für die Porphyrin- und Porphyratinforschung.* II. *Über das im Blutserum Kranker auftretende Hämatin.* Eine Lsg. von reinem Hämatoporphyrin-Nencki in konz. H_2SO_4 gibt im Gegensatz zu Koproporphyrin ein etwas weniger scharfes Spektrum, dessen Streifengruppe, gemessen am Hauptstreifen „I", schon gleich nach Herst. der Lsg. um rund 5 $\mu\mu$ weiter rotwärts liegt als beim Koproporphyrin. Bei Lsgg. in Salzsäure (25%) beträgt der Unterschied nur ungefähr 2,5 $\mu\mu$. Die Lsg. des Koproporphyrins zeigt die Hauptstreifen in derselben Schärfe wie die Lsgg. in 25%ig. HCl. Auch Mesoporphyrin Zaleski, Hämoporphyrin Willstätter u. Kopratoporphyrin Schumm lassen sich durch die angegebene Probe von Hämatoporphyrin Nencki unterscheiden, nicht aber α-Porphyroidin Schumm (α-Hämatoporphyrin) u. Uroporphyrin Fischer. Die

mit dem Gitterspektrometer in 98%ig. H_2SO_4 ermittelten Werte betragen für *Kopratoporphyrin* I 591,6, II 548,0; *Hämoporphyrin* I 593,7, II 548,9; *Mesoporphyrin* I 593,8, II 549,1; *Koproporphyrin* I 594,0, II 550, 5; *Saproporphyrin D.* I etwa 597,5, II 552,0; *Hämatoporphyrin* Nencki I 599, II 554; *Uroporphyrin* I 600,0, II 555,5; *α-Hämatoporphyroidin* I 601, II 555; *Phylloporphyrin β*-Marchlewski I 604,5 (Max,). II 556. *β-Phyllohämin* Marchlewski gibt in Pyridin + NH_2-NH_2 ein dem Hämochromogen ähnliches, jedoch nicht ident. Spektrum. In konz. H_2SO_4 I 606,5, III uneinheitlich breiter Schatten mit Maximum 556,5. Gemische aus Hämatoporphyrin u. Koproporphyrin geben ein Mischspektrum. In alkoh. Lsg. gibt Koproporphyrin mit Br ein Umwandlungsprod., das sich spektrophotometr. von dem analogen Br-Deriv. des Hämatoporphyrins Nencki deutlich unterscheidet. Der Unterschied zeigt sich nur bei freiem Koproporphyrin deutlich, weniger bei dessen Estern. Vf. betont die Leistungsfähigkeit spektrochem. Unterss.-Verff. durch Aufzählung der bisher von ihm damit erzielten Resultate u. durch Beschreibung des spektrochem. Untersuchungsganges für kleine (weniger als 1 mg) Porphyrinmengen, die sich elementar analyt. u. krystallograph. nicht mehr erkennen lassen. Die Vorbedingungen zur Erzielung einwandfreier photogrammetr. Messungen werden auseinandergesetzt. Die genauere spektrochem. Unters. des bei gewissen Krankheiten — Hämatoporphyrie, perniciöse Anämie — aufgefundenen Hämatins läßt dessen Identität mit α-Hämatin erwiesen erscheinen, entgegen H. FISCHER u. HILGER (Ztschr. f. physiol. Ch. **128**. 167; C. **1923**. III. 1038), welche das Vorliegen der Fe-Verb. des Kot- bezw. Uroporphyrins nicht ausgeschlossen erachteten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **152**. 1—17. Hamburg, Univ., Allg. Krankenh. Eppendorf.) GUGGENHEIM.

O. Schumm, *Über den Muskelfarbstoff und Mac Munns Myohämatin.* II. (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **149**. 111; C. **1926**. I. 1828.) Durch Verss. an Herzen von Mäusen ließ sich bestätigen, daß das Herz unmittelbar nach dem Tode bedeutende Mengen des von MAC MUNN (Journ. of Physiol. **8**. 51 [1887]) *Myohämatin* genannten Farbstoffs enthält. Das Myohämatin ist spektr. fast oder nahezu ident. mit Keilins Cytochrom. Es konnte bis jetzt nicht rein dargestellt werden, doch ist das *Myochromogen* (l. c.) sicher einheitlich. Das Auftreten des für letzteren charakterist. Streifens bei 550 $\mu\mu$ kann auch die Anwesenheit geringer Myohämatinmengen bedeuten, die sich bei größerer Konz. durch das volle Spektrum 606, 564, 550, 521 zu erkennen geben. Es erscheint möglich, daß unter physiol. Verhältnissen Myochromogen nicht gesondert vorkommt, sondern nur als Komponente des Myohämatins. Ob das Myochromogen von α-Hämatin verschieden ist, wird nicht entschieden. Es wird jedoch darauf hingewiesen, daß es sich mit Eg. + HBr in einen dem Hämatoporphyrin Nencki ähnlichen Farbstoff verwandelt. Aus der Brustmuskulatur von Wespen ließ sich mit $H_2N \cdot NH_2$ + Eg. ein Porphyrin abspalten, das sich wie α-Hämatoporphyroidin verhielt. Anhaltspunkte für das V. von Fischers Hämoglobin B konnten nicht ermittelt werden. Porphyratinhaltige Farbstoffe des frischen Muskels sind nach Vf. Hämoglobin, Mörners Myochrom u. Mac Munns Myohämatin. Erstere beiden enthalten wahrscheinlich dasselbe Porphyratin. Die Beziehungen zwischen Myochrom u. Myohämatin sind noch ungeklärt, doch kann letzteres Koproporphyrin, wenn überhaupt, sicher nur in kleinen Mengen enthalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **152**. 55—65. Hamburg, Univ., Allg. Krankenh. Eppendorf.) GUGGENHEIM.

Otto Dischendorfer, *Untersuchungen auf dem Gebiete der Phytochemie.* 2. Mitt. *Über die Amyrine des Elemiharzes.* (I. vgl. Monatshefte f. Chemie **44**. 123; C. **1924**. I. 919.) Um die Erkennung der Zus. eines Gemisches von α- u. β-Amyrinbenzoaten zu erleichtern, stellt Vf. ein Diagramm der „Klärungspunkte" auf, d. h. der Tempp., bei denen das Krystallskelett gerade in der Schmelze verschwindet. Diese Kurve der Benzoate zeigt einen eutekt. Punkt. Außerdem wurden die *m-Nitrobenzoate*, die *Anisate* u. die *Formiate* der *Amyrine* dargestellt, um die Möglichkeit einer Trennung

über diese Ester zu prüfen. Die Anisate haben kein Eutektikum, bei den m-Nitrobenzoaten unterscheidet sich der Schmelzpunkt des Gemisches nicht wesentlich von den Schmelzpunkten der Komponenten. Die gut krystallisierenden Formiate zeigen einen eutekt. Punkt.

Versuche. *α-Amyrinanisat*, $C_{38}H_{56}O_3$. Darst. in Gemisch von Bzl. + Pyridin. Nädelchen aus Eg. u. aus Chlf. + A. F. 193°. Ll. in Chlf.,, CCl_4, Bzl. Fast unl. in PAe. u. CH_3OH. Liebermanns Cholestolprobe gibt schwache Rotfärbung, konz. H_2SO_4 löst farblos. $[\alpha]_D^{20} = 102,2°$, 101,5°. — *β-Amyrinanisat*, $C_{38}H_{56}O_3$. Rhomb. Blätter aus Aceton oder Eg., Nadeln aus Chlf. + A. F. 250°. Ll. in Chlf., wl. in Aceton u. Eg., fast unl. in Ä. u. CH_3OH. Liebermanns Cholestolprobe gibt blaustichiges Rot. $[\alpha]_D^{20} = 97,36°$, 98,29°. — *α-Amyrin-m-nitrobenzoat*, $C_{37}H_{53}O_4N$. Aus Chlf. + A. F. 233°. Liebermanns Cholestolprobe gibt schwache Rotfärbung, konz. H_2SO_4 löst farblos. $[\alpha]_D^{20} = 97,62°$, 98,79°. — *β-Amyrin-m-nitrobenzoat*, $C_{37}H_{53}O_4N$. Nädelchen aus Chlf. + A. F. 236°. Wird beim Trocknen bei 100° leicht gelblich. Liebermanns Cholestolprobe gibt Rotfärbung mit Blaustich. — *α-Amyrinformiat*, $C_{31}H_{50}O_2$. Nadeln aus Eg. F. 190°. Cholestolprobe gibt Dunkelviolettfärbung. $[\alpha]_D^{20} = 73,87°$. Bei der Verseifung wird reines α-Amyrin zurück erhalten. — *β-Amyrinformiat*, $C_{31}H_{50}O_2$. Blättchen aus Eg. oder Chlf. + A. F. 240°. Cholestolprobe gibt intensive Rotfärbung. Die Verseifung ergibt reines β-Amyrin. — Eutekt. Punkt der Benzoate: 182,5° (78,8% α- u. 21,2% β-Deriv.), der Formiate 177,5° (73,3% α- u. 26,7% β-Deriv.). (Monatshefte f. Chemie **46**. 399—408. 1925. Graz, Techn. Hochschule.) Schuster.

Frank A. Csonka, Joseph C. Murphy und **D. Breese Jones**, *Die isoelektrischen Punkte verschiedener Proteine.* Eine Reihe vegetabil., nach Jones, Gersdorff u. Möller (Journ. Biol. Chem. **62**. 183; C. **1925**. I. 678) erhaltener Proteine wurde nach einer Methode auf ihre isoelektr. Punkte untersucht. Da gegen das Michaelische Verf. (Michaelis u. Davidson, Biochem. Ztschr. **30**. 144 [1910]; Michaelis u. Pechstein, Biochem. Ztschr. **47**. 260 [1912]) einzuwenden ist, daß die Proteine in ihrer alk. Lsg. event. verändert werden können, u. da die Schätzung des maximalen Nd. schwierig ist, wurden die Proteine direkt in den Pufferlsgg. gel. u. das Filtrat mit Na-Wolframat gefällt. Der Sörensensche Wert (p_H) derjenigen Pufferlsg. deren Filtrat nach Zusatz von genügend 0,667-n. H_2SO_4, um auf p_H 2,6 zu kommen (Merrill, Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 257; C. **1924**. II. 1720) die geringste Trübung zeigte, wurde als isoelektr. Punkt angesehen. Wurden die Rückstände mit derselben Pufferlsg. frisch extrahiert, so wurden dieselben Ergebnisse erhalten, doch war eine deutliche Beeinflussung der Löslichkeit zu verzeichnen. Das Protein muß von der Pufferlsg. also irgendwie affiziert sein. Die Genauigkeit betrug p_H 0,2. — Bemerkenswert ist, daß die Werte für Albumine (7 Muster) zwischen p_H 4 u. p_H 5 liegen, für Globuline (32 Muster) zwischen p_H 5 u. p_H 5,5 u. für Prolamine (5 Muster) zwischen p_H 6 u. p_H 6,5. Bei den Albuminen bildete das Albumin aus Robinia pseudacacia-Rinde mit p_H 5,5 eine Ausnahme; bei den Globulinen waren 6 Ausnahmen, die wahrscheinlich, wie das *Glycinin* der Sojabohnen, aus mehreren Globulinen zusammengesetzt sind. Ohne Ausnahme hatten diejenigen α-Globuline, die durch $(NH_4)_2SO_4$ vor den β-Globulinen gefällt werden, die höheren isoelektr. Punkte. Überhaupt scheinen Beziehungen zwischen dem isoelektr. Punkt u. der Fällung durch $(NH_4)_2SO_4$ zu bestehen. Das Robinia pseudacacia-Rindenalbumin wird schon durch geringere $(NH_4)_2SO_4$-Konzz. gefällt als die meisten anderen Albumine u. zeigt auch den höchsten isoelektr. Punkt. Der Einfluß verschiedener stark variierter $(NH_4)_2SO_4$-Konzz. war maximal p_H 0,3. — *Albumine* schienen in Pufferlsgg. löslicher zu sein, die nach der Alkaliseite des isoelektr. Punktes lagen. *Globuline* andererseits zeigten größere Löslichkeit nach der Säureseite. Als Pufferlsgg. wurden die Sörensensche Phosphatmischung u. Walpoles Acetatpuffer (Clark, „The Determination of Hydrogen Ions etc.“ Williams & Wilkins Co. Ed. 2.

1922) benutzt. — Auf sll. Proteine ist die Methode nicht anwendbar (Gelatine, Eieralbumin). Auch swl. Proteine bieten Schwierigkeiten. *Zein* (Mais) wurde vor dem Zusatz zur Pufferlsg. in verd. A. gel. Für *Edestin* (Hanf) müßte eine Pufferlsg. benutzt werden, worin es löslicher ist, als in den oben benutzten. Das Prinzip der Methode ist von der benutzten Pufferlsg. unabhängig. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 763—68. Washington, U. S. Departm. of Agricult.) Harms.

Andrew Hunter, *Proteinstruktur und Proteolyse nach einigen neuen Auffassungen.* (Vgl. Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **16**. Sect. V. 71; C. **1923**. III. 1239.) Zusammenfassender Bericht über die neueren Forschungen. Nach neuen Verss. von **M. Delamere** mit Prüfung der Prodd. durch Arginase scheint in den Frühstadien der trypt. Verdauung ein gewisser Teil (ca. $^1/_4$) des Amid-N von *Casein* in Form von freiem Amid aufzutreten, bei einem Gemisch von Proteosen aus *Gliadin* wurde keine Spur davon gefunden; hier wäre auch eher Glutamin als Arginin zu erwarten, u. es ist noch nicht festgestellt, ob die verwendete Arginase auch auf jenes wirkt. Jedenfalls scheint Asparagin durch Trypsin nicht schnell u. vollständig freigemacht zu werden. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. V. 1—23. 1925. Univ. of Toronto.) Spiegel.

E. Biochemie.

Matilda Moldenhauer Brooks, *Die Permeabilität des Protoplasmas für Ionen.* As dringt in Valonia macrophysa je nach ionalem Gehalt ein, nicht molekular. Die Verss. wurden mit As_2O_3 u. As_2O_5 ausgeführt. Die Annahme von Osterhout (Journ. Gen. Physiol. **8**. 131), daß in lebendes Protoplasma nur undissoziierte Moll. eindringen, ist unrichtig. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 116—20. Washington.) Müller.

Marian Irwin, *Der Mechanismus der Farbstoffspeicherung in Nitella auf der Grundlage des Farbstoffeintritts als undissoziiertes Molekül.* (Vgl. Journ. Gen. Physiol. **8**. 147; C. **1926**. I. 413.) *Brillantkresylblau* dringt bei 25° in 2×10^{-6}-mol. Lsgg. bei $p_H = 6{,}1—9{,}3$ ($^1/_{150}$-mol. Phosphate oder Borate als Puffer) nur in Form undissoziierter Moll. ein. Im Gleichgewicht ist die in Nitella eingedrungene Menge proportional der Konz. der freien Base in der Außenfl. (Journ. Gen. Physiol. **9**. 561—73. Rockefeller Inst.) Müller.

Robert Chambers und **Paul Reznikoff**, *Mikrochirurgische Studien in der Zellphysiologie. I. Die Wirkung von Chloriden von Na, K, Ca und Mg auf das Protoplasma von Amoeba proteus.* U. Mk. wurden die Amöben operiert u. injiciert. 1. Plasmahaut: NaCl schädigt die Oberflächenmembran bis zum Platzen, KCl nicht; sie wird eher fester. $MgCl_2$ u. $CaCl_2$ sind ohne Wrkg. — 2. Protoplasma: W. injiciert ins Innere, diffundiert oder bildet eine Blase. HCl von p_H 1,8—2,2 dichtet, NaCl u. KCl verflüssigen. $CaCl_2$ u. $MgCl_2$ festigen, Ca viel stärker als Mg. 3. Die veränderte Oberfläche wird in dest. W. schnell wieder hergestellt, langsamer in NaCl u. KCl. In $CaCl_2$ u. $MgCl_2$ geschieht es fast gar nicht. 4. Permeabilität: NaCl u. KCl dringen schnell ins Innere ein, $CaCl_2$ u. $MgCl_2$ nicht. 5. NaCl u. KCl sind giftiger für die Oberfläche als für das Zellinnere, $CaCl_2$ u. $MgCl_2$ umgekehrt. 6. Die Giftwrkg. von NaCl u. KCl wird durch $CaCl_2$ aufgehoben an der Zelloberfläche, trotzdem dringt NaCl ins Innere ein. (Journ. Gen. Physiol. **8**. 369—401. Cornell Univ.) Müller.

E_1. Enzymchemie.

Richard Willstätter und **Wolfgang Grassmann**, *Über die Proteasen der Hefe. 6. Abhdlg. über pflanzliche Proteasen.* (5. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **152**. 164; C. **1926**. I. 3158.) Dernby (Biochem. Ztschr. **81**. 107; C. **1917**. II. 111) unterscheidet in der Hefe 3 Proteasen: 1. Pepsinase, welche optimal bei $p_H = 4{,}5$ genuenes Eiweiß in Peptone überführt, 2. Tryptase, welche Eieralbumin u. Hefeneiweiß nicht angreift,

dagegen Gelatine, Casein u. Wittepepton optimal bei $p_H = 7,0$ spaltet, und 3. eine Peptidase mit Optimum bei $p_H = 7,8$. — Die Vff. bestätigen die Befunde von DERNBY über die Peptidase (Erepsin), finden dagegen außer dieser Protease nur ein einziges Trypsin, welches (analog dem Papaincyanhydrin) Fibrin, Gelatine u. Pepton bei saurer Rk. (optimal bei $p_H = 5$—$5,8$), nicht aber Eieralbumin (auch nicht denaturiertes) zu spalten vermag. — Die Unters. des Trypsins erfolgte in Autolysaten, deren erept. Wrkg. infolge längeren Aufbewahrens sehr geschwächt war. Die Best. der Wrkg. des Trypsins erfolgt am besten so, daß man Hefenautolysat in erheblicher Menge 24 Stdn. bei $p_H = 5,0$ auf Gelatine wirken läßt. — Bei Hydrolyse des Peptons wird als Optimum nicht — wie sich aus den Befunden von DERNBY ergeben würde — das Optimum durch $p_H = 7,0$ u. 7,8 gefunden, sondern bei $p_H = 5,2$ in $2^0/_0$ig. u. $p_H = 5,5$ in $6^0/_0$ig. Peptonlsg. Der Verlauf der p_H-Abhängigkeitskurve, welche nach der sauren Seite steil, nach der alkal. flach abfällt, ist unabhängig von der Spaltungsdauer. Das Trypsin ist durch HCN nicht aktivierbar. Es ist in bezug auf die p_H-Abhängigkeit dem Papain ähnlich, weicht aber im Verh. gegen HCN davon ab. In der Spezifität ähnelt es der Kürbisprotease, da es verhältnismäßig stark auf Peptone u. schwächer auf Gelatine wirkt. — Ein frisches Hefenautolysat enthält das *Erepsin*, welches d,l-Leucylglycin bei $p_H = 7,8$ optimal spaltet. Als scheinbare Einheit wird die Enzymmenge angesehen, welche bei einem Gesamtvol. von 10 ccm, $p_H = 7,8$ u. 40° die in 0,225 g ($^6/_5$ Millimol) d,l-Leucylglycin enthaltene Menge l-Peptid in 60 Min. zur Hälfte spaltet. — Hefeerepsin unterscheidet sich vom Trypsin durch seine geringere Beständigkeit; Erepsin verschwindet in Autolysaten quantitativ in einer Zeit (z. B. 2 Monate), in der das Trypsin noch fast in seiner ganzen Wrkg. erhalten ist. Während der ersten Woche nach B. der Autolysate geht der später beobachteten Abnahme eine Steigerung der Enzymwrkg. voraus, die bei Trypsin etwa $100^0/_0$ u. bei Erepsin etwa $66^0/_0$ der anfänglich vorhandenen scheinbaren Mengen beträgt. Durch Erhitzen inaktivierte Autolysate wirken durchweg hemmend auf die trypt. Peptonspaltung. Ausgleichende Hemmung wird dabei jedoch nicht erreicht. Die hemmende Wrkg. des Autolysates nimmt mit seinem Alter ab. Trennt man den bei rascher Autolyse in 1 Stde. erhaltenen Verflüssigungssaft sofort von der Hefenmasse ab, so enthält dieser ebenfalls Hemmungsstoffe, welche die Peptidspaltung auf $^1/_5$ erniedrigen. Käufliches Eieralbumin hemmt ebenfalls das Trypsin. — Erepsin wird bei $p_H = 4$ u. 9,3 schon in einer Stde. größtenteils zerstört, während das Trypsin 3 Stdn. Verweilen bei $p_H = 3,8$ u. $p_H = 9,5$ überdauert.

Die Freilegung des Erepsins aus der Hefe erfolgt am besten durch Abtöten der Hefe mit Essigester oder Toluol, während die Autolyse unter Zusatz von $CHCl_3$ u. Neutralisieren ungeeignet ist. Den Gehalt der Hefe an Trypsin kann man in reproduzierbarer Weise bestimmen, wenn die Autolyse in Ggw. von $CHCl_3$, Toluol oder Essigester 48 Stdn. dauert u. die abgetrennte Lsg. dann noch die gleiche Zeit stehen bleibt. — Trockenpräparate des Hefetrypsins erhält man aus den gealterten, erept. wenig wirksamen $CHCl_3$-Neutralautolysaten durch Fällen mit Aceton; 1 g des Trockenpräparates enthielt 0,2 scheinbare Erepsineinheiten u. 10 scheinbare Trypsineinheiten. *Saccharase* kann man abtrennen, indem man das Hefeeiweiß durch Ansäuern ausfällt, wobei der größte Teil der Protease u. nur wenig Saccharase mitgefällt werden; das mitadsorbierte Invertin wird durch Waschen mit Essigsäure entfernt u. zu der Suspension des Nd. in W. vorsichtig NH_3 gesetzt, wobei das Trypsin zusammen mit dem größten Teil des Proteins in Lsg. geht. Man kann den Reinheitsgrad des Trypsins steigern, wenn man diese Eiweißfällung nach längerem Altern der eiweißhaltigen Lsg. wiederholt. Die Darst. der beiden Hefeproteasen wird genau beschrieben. — Man kann die beiden Proteasen der Hefe trennen, indem man das Essigesterneutralautolysat bei 0° mit Tonerde C in essigsaurer Lsg. behandelt, wobei das Trypsin (u. ein Teil des Erepsins) adsorbiert werden; bei Wiederholung der Adsorption bleibt eine von Trypsin freie Lsg. des Erepsins zurück. Aus dem Adsorbat konnte das Trypsin nach Waschen mit

verd. Essigsäure mit $^1/_{20}$-n. NH_3 eluiert werden. Die Elution war frei von Erepsin. (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 250—82. München, Akad. d. Wiss.) HESSE.

James B. Sumner, *Ist Cyansäure ein Zwischenprodukt der Einwirkung von Urease auf Harnstoff?* Vf. hat die von FEARON (Biochemical Journ. **17**. 84. 800; C. **1923**. I. 1632. **1924**. I. 1547) unter Verwendung von Sojabohnenmehl beschriebenen Verss. mit dem viel ureasereicheren Jackbohnenmehl nachgeprüft, dabei niemals die B. von Cyansäure in irgendeinem Stadium nachweisen können. Er hält sie auch aus theoret. Gründen für unwahrscheinlich. (Journ. Biol. Chem. **68**. 101—05. Ithaca [N. Y.], CORNELL Univ. Med. coll.) SPIEGEL.

A. Schürmeyer, *Über Ionenantagonismus bei den Systemen Invertase-Eiweiß und Invertase-Lecithin.* In Fortsetzung der früheren Verss. (vgl. PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **208**. 595; C. **1925**. II. 1447) wird untersucht, welche Rolle die Rk. bei der Salzhemmung eines Systems Invertase + Kolloid spielt u. wie weit die Kationen $Mg^{\cdot\cdot}$ u. $Ca^{\cdot\cdot}$ durch andere Kationen in ihrem Antagonismus gegenüber der NaCl-Hemmung vertreten werden können. Die antagonist. Einw. von NaCl u. $CaCl_2$ im hemmenden Einfluß auf Invertase + Globulin u. Invertase + Lecithin geht auf der alkal. Seite der isoelektr. Punkte von Globulin u. Lecithin vor sich. Auf der sauren Seite ist weder ein Antagonismus, noch eine Hemmung bemerkbar. Die NaCl-Hemmung wird außer durch Ca u. Mg auch durch $Ba^{\cdot\cdot}$ u. $La^{\cdot\cdot\cdot}$, nicht aber durch $Co^{\cdot\cdot}$ u. $Ni^{\cdot\cdot}$ antagonist. beeinflußt. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **210**. 755—58. 1925. Kiel, Physiol. Inst.) OPP.

Arrigo Perin, *Über das amylolytische Ferment in Speichel und Urin.* 2 ccm Speichel n. Individuen (bei gemischter Kost) erzeugen in 40 ccm 1$^0/_0$ Lsg. von Stärke bei 37^0 in 1 Stde. 0,28—0,30 g Zucker (ber. als Maltose). 5 ccm Urin erzeugen unter gleichen Bedingungen 0,16—0,183 g. Bei vegetabil. Kost lauteten die Werte 0,299 bis 0,2615 g bezw. 0,1884—0,1086 g; bei Fleischdiät 0,2724 g bezw. 0,1126 g. Nach Atropin war die Speichelwrkg. unverändert, die Urinwrkg. verschwunden. Nach Pilocarpin war die Wrkg. sowohl im Speichel, wie im Urin herabgesetzt. (Boll. de soc. med.-chir. Pavia **37**. 461—70. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 898. Pavia, Istit. di patol. spec. med. Ref. SCHULZ.) OPPENHEIMER.

E. J. Kasanskaja, *Zur Frage des Amylasegehaltes der Frauenmilch und über die Bedeutung der Amylase für die Entwicklung des Kindes.* Der Amylasegehalt der Frauenmilch schwankt zwischen einem Amylasewert (WOHLGEMUTH) von 330—5000 (Verss. mit 72 Frauen). Ernährung hat keinen Einfluß auf den Amylasegehalt, auch Beziehungen zur Entw. des Kindes fehlen. Krankheit u. körperliche Anstrengung setzen die amylat. Funktion der Milch herab. (Žurnal po izučeniju rannego detskogo vozrasta **3**. 3—8. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 898. Ref. SEREBREISJKI.) OPPENH.

A. Verwey, *Die örtliche Wirkung von Oxydasen.* Es entsteht eine blaue Färbung, wenn Milch mit H_2O_2 u. 1$^0/_0$ Lsg. von Dimethylparaphenylendiamin zusammengebracht wird. Kochen der Milch verhindert die auf dem Peroxydasegehalt beruhende Rk. Oxydaselsgg. (Milch oder Extrakt von Meerrettich in A.) in den Conjunktivalsack instilliert haben auf gewisse experimentelle Augenerkrankungen (Trachom, Keratitis luica etc.) einen günstigen Einfluß. (Kaninchenverss.) (Med. journ. of South Africa **20**. 65—69. 1924; Ber. ges. Physiol. **33**. 897. Ref. BLOCH.) OPPENHEIMER.

S. Mori, *Über die Schnelligkeit des Abbaus von Harnstoff durch Urease.* Die Rk. ist beinahe monomolekular. Der Geschwindigkeitskoeffizient sinkt unbedeutend mit der Zeit u. zwar nicht infolge Wechsel von $[H^{\cdot}]$, sondern durch Wirksamkeitsabnahme des Enzyms. (Journ. of biophysics **1**. 54. 1924; Ber. ges. Physiol. **33**. 899. Tokyo, Gen. meet., physiol. soc. Ref. MORI.) OPPENHEIMER.

M. Landsberger, *Zur Wirkung der Magenlipase in arteigenen und -fremden Molken.* Von Säuglingen gewonnene Magenlipase spaltet Tributyrin im Milieu der Frauenmilchmolke rascher als im Milieu der Kuhmilchmolke. In enteiweißten Molken ist der Unterschied nicht nachweisbar. Die Ursache der Differenzen muß also in den kolloidalen

Stoffen, nicht im verschiedenen Ionengehalt zu suchen sein. (Ztschr. f. Kinderheilk. **39**. 665—67. 1925. Ber. ges. Physiol. **33**. 897—98. Marburg, Univ. Kinderklin. Ref. THOENES.) OPPENHEIMER.

E_2. Pflanzenchemie.

E. Maurin, *Untersuchung über Anthracenderivate in den Rumex- und Polygonumarten.* Nach den früher beschriebenen Methoden (vgl. Bull. Sciences Pharmacol. **32**. 27; C. **1925**. I. 1640) wird der Oxymethylanthrachinongehalt bestimmt in Rumex arifolius, patientia, acetosa, alpinus, scutatus, crispus u. obtusifolius u. in Polygonum bistorta, cuspidatum, aviculare, convolvulus, alpinum, tinctorium, dumetorum, orientale, persicaria, cymosum lapathifolium, fagopyrum, amphibium u. hydropiper. Der Gebrauch der Rinde, Wurzel oder Blätter dieser Pflanzen als *Abführmittel* — als solche dienen sie in der Volksmedizin — scheint danach, abgesehen von den letzten Polygonum- u. der letzten Rumexart nicht unrationell. (Bull. Sciences Pharmacol. **33**. 138—40. Toulouse.) OPPENHEIMER.

Robert George Fargher und **Maurice Ernest Probert**, *Die im Wachs amerikanischer Baumwolle vorhandenen Alkohole.* Die Alkohole des *Baumwollwachses* sind hauptsächlich *Gossypylalkohol*, $C_{30}H_{62}O$, u. *Montanylalkohol*, $C_{28}H_{58}O$, mit geringen Mengen der Alkohole $C_{32}H_{66}O$ u. $C_{34}H_{70}O$, sowie der Glykole $C_{30}H_{62}O_2$ u. $C_{28}H_{58}O_2$. (Journ. Textile Inst. **15**. T 337—46. 1925.) SÜVERN.

Tadaichi Hashimoto, *Eine chemische Untersuchung von Chaulmugraöl.* I. Da DEAN u. WRENSHALL (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 2626; C. **1921**. I. 575) nur 85—90% der Fettsäuren mittels Dest. im Vakuum zu bestimmen vermochten, so setzen Vff. die Unters. bei Höchstvakuum fort. Der hierfür benutzte App. ist abgebildet u. beschrieben. Das Vakuum wird mittels Sprengel-, Hg-Dampf-, Nelson- u. zwei weiteren Kondensationspumpen auf 0,01 mm bis höchstens 0,05 mm gehalten. Durch Eintauchen des gesamten Destillationskolbens in ein elektr. beheiztes u. ständig gerührtes Ölbad war der Temp.-Unterschied zwischen Bad u. Kolbeninhalt geringer als 10°. Zur Unters. kamen die aus einem n. Öl dargestellten Äthylester in Mengen von je einem Liter. Die hochsiedenden restlichen 10—15% konnten ohne nennenswerte Zers. destilliert werden. Es wurden darin gefunden: *Taraktogensäure*, $C_{36}H_{60}O_6$ F. 113,5° (unkorr.), Jodzahl 42,51, opt.-inakt., ll. in Chlf., Ä., w. W. u. Aceton, wl. in k. PAe. Aus h. Bzl. umlösbar. — *Isogadoleinsäure*, $C_{20}H_{38}O_2$, F. 65,5—66°, Jodzahl 78.13, ll. in Chlf., Ä., PAe., d. A., wl. in Aceton. — Ferner konnte neben harzigen, in organ. Mitteln unl. Stoffen Arachinsäure wahrscheinlich gemacht werden, sowie zwei andere feste Säuren u. eine laktonähnliche Substanz $C_{18}H_{32}O_2$ vom F. —11,6°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2325—33. 1925. Stanford-Universität, Calif.) HELLER.

Camilo Anastasi, *Über das Vorkommen eines Alkaloids in „Julocroton montevidensis“.* Die Wurzel dieser zu den Euphorbiaceen gehörenden Pflanze wird in der Provinz Corrientes, wo sie den Namen *Turubita* führt, wegen ausgesprochen diuret. Wrkg. als Heilmittel bei Nierenkrankheiten benutzt. V. von Alkaloiden bei Julocrotonarten war bisher nicht bekannt. Vf. konnte in der Wurzel eine N-haltige, schwach bas. Substanz nachweisen, die mit den meisten Alkaloidreagenzien positive Ergebnisse liefert. Die üblichen Methoden zur Isolierung von Alkaloiden, so weit sie die Anwendung von Alkalien oder Säuren bedingen, führten wegen der besonderen Eigentümlichkeiten des hier vorliegenden Alkaloids nicht zum Ziele. Es mußten neutrale Lösungsmm. verwendet werden, am besten PAe., der das wirksame Prinzip bei Siedehitze löst u. bei Abkühlung großenteils in krystallin. Form sich abscheiden läßt. Ausbeute ca. 0,6—0,9% je nach Alter der Pflanze. Reinigung durch Fällung aus äth. Lsg. durch PAe. Das reine Alkaloid, *Yulocrotin*, dem nach den Analysen vorläufig die Formel $C_{19}H_{26}O_3N_2$ erteilt wird, bildet weiße Krystalle, F. 105° (unkorr.) zu öliger, dunkelgelber Fl., bei Erkalten nicht erstarrend, bei Erhitzen über den F. hellrot unter

Ausstoßung von aromat. Dämpfen, linksdrehend, wl. in PAe., l. in A., Ä., Chlf., Bzl., neutral gegen Lackmus u. Phenolphthalein. Die Lsg. in 1 : 5 verd. H_2SO_4 gibt mit Bouchardatschem Reagens dunkelroten, mit Meyerschem weißen, mit Dragendorffschem roten, mit Lepageschem gelben Nd. (sämtlich in W. ll.), mit Pikrinsäure gelbe, wl. Krystalle, mit wss. Tanninlsg. hellen Nd.; die meisten Metallchloride fällen es aus der Lsg. in konz. HCl, $PtCl_4$ erst nach längerem Stehen bei 0°, am schärfsten $FeCl_3$. Flückigers Reagens färbt sofort smaragdgrün, Mandelinsches bläulichgrün. Bei gelindem Erwärmen mit Sulfanilsäure entsteht eine rötliche, durch Säuren u. Alkalien nicht veränderliche Färbung. Verdampft man eine Lsg. in HNO_3 mehrmals im Wasserbade, so gibt der Rückstand bei Behandlung mit alkoh. KOH-Lsg. einen angenehmen, piperonalähnlichen Geruch, mit NH_3 an einigen Stellen violette Färbung, deren färbender Stoff sich mit Aceton abtrennen u. mit A. u. W., in denen er unl. ist, reinigen läßt. Konz. H_2SO_4 löst mit gelber Farbe, bei langsamem Erwärmen tritt Verkohlung u. gleichzeitig Dest. einer nach Essigsäure riechenden Fl. ein, bei raschem in offener Schale entstehen weiße Dämpfe von angenehmem Geruch, u. das losgemachte Prod. sublimiert leicht. Verd. H_2SO_4 (1 : 5) bildet beim Kochen Fettsäuren, unter denen *Buttersäure* u. *Valeriansäure* vorzuherrschen scheinen. Konz. HCl löst das Alkaloid, das aber bei Verd. mit W. wieder abgeschieden wird. Nach Einw. von trockenem HCl auf die äth. Lsg. bei —17° bildet sich beim Verdunsten ein violetter Farbstoff, l. in A., durch Alkalien grünblau, durch Säuren rötlich gefärbt, mit Benzolsulfochlorid eine durch HCl fällbare Verb. liefernd. Alkalicarbonate lösen das Alkaloid nicht, Alkalien bilden Salze, großenteils l. in W., aus denen Säuren eine von der ursprünglichen Verb. verschiedene, durch Aufspaltung einer Lactonbindung entstandene, abscheiden. Läßt man die Alkalien konz. in der Kälte einwirken, so scheiden sich die Salze als ölige Schicht ab, beim Kochen entsteht eine mit W.-Dampf flüchtige Base u. eine N-haltige Säure. Wird diese Operation mit verd. Alkali ausgeführt, so kann sich das Mol. vereinfachen u. definierte Prodd. liefern. (Anales Asoc. Quim. Argentina **13**. 348—56. 1925. Buenos Aires, Fac. de Ciencias med.) SPIEGEL.

A. M. Barriga Villalba, *Ein neues Alkaloid, das Yajeïn.* (Bull. Sciences Pharmacol. **33**. 252—56. — C. **1925**. II. 1176.) ROJAHN.

A. Rouhier, *Ergänzende Notizen über den Yaje.* (Vgl. vorst. Ref.) Yaje ist eine Liane der trop. Wälder des oberen Amazonenbeckens. Er gedeiht in Brasilien, Venezuela, Peru, Columbien u. vielleicht in Guyana. Am Westabhang der Cordillieren heißt er *Pilde.* Die Stammpflanze ist die Apocynacee *Haemadictyon amazonicum* Benth. 50—100 Tropfen einer Tinktur 1 : 5 regen die Nerven an, bewirken Wohlbefinden, stärken den Geist u. die Muskeln u. erweitern die Pupillen, größere Dosen (5—10 ccm) verursachen nach dem Excitationsstadium Schlaf, noch größere (30 g Droge) Hallucinationen u. Visionen. Vf. beschreibt die Darst. u. die Eigenschaften der Tinktur 1 : 5, die 0,33% Alkaloide enthält, das Kraut hat also 1,65%. Vf. gibt die Unters. Ergebnisse einer indian. Zubereitung mit einem Alkaloidgehalt von 0,26% an. (Bull. Sciences Pharmacol. **33**. 256—61.) ROJAHN.

Kenichiro Ohta, *Studien über die Alkaloide von Cocculus diversifolius D. C.* I. Mitt. *Das Kukolin.* II. Mitt. *Das Diversin.* Getrocknete Wurzeln der Pflanze werden mit HCl-haltigem A. extrahiert; Extrakt eingedampft, mit W. aufgenommen, mit Na_2CO_3 neutralisiert, mit Chlf. u. dieses wieder mit W. (sauer) ausgeschüttelt. *Kukolin*krystalle scheiden sich beim Eindunsten aus. Mutterlauge abfiltriert, stark alkalisiert, Nd. mit Chlf. aufgenommen, mit saurem W. ausgeschüttelt, eingedunstet, von Krystallen (Kukolin) abfiltriert. Der auf diese Weise gereinigte, graubräunliche, amorphe Nd. stellt das *Diversin* dar. (Vgl. hierzu auch Japan med. world **3**. 268. 1923; C. **1925**. I. 391.) (Kitasato arch. of exp. med. **6**. 259—81. 283—300. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 352. 1925.) OPPENHEIMER.

M. Métin, *Variationen des Alkaloidgehaltes von „Aconitum Napellus" L.* (Vgl. Bull. Sciences Pharmacol. **31**. 330; C. **1924**. II. 1233). Der Alkaloidgehalt der beiden Varietäten *vulgare* u. *pyramidale* ist gleich. Es wurde gefunden, daß der Gehalt, abgesehen von der Herkunft abhängig ist: 1. Von der Höhenlage des Standorts. (Pyrenaeen 550—2500 m). Er belief sich auf 0,4—1% u. nahm mit der Höhe zu. 2. Von dem Alter. Während sich der Gehalt der Hauptknollen während der Blütezeit der Pflanze vermindert, zeigt der der Ersatzknollen u. der Wurzeln der Haupt- u. der Ersatzknollen während der Samenbildung ein Maximum. Der Gehalt der Blätter ist im Frühling am höchsten, vermindert sich vom Mai ab, um später konstant zu bleiben. Sie sollten daher früh gesammelt werden. 3. Von der Kultur. Der Gehalt ändert sich nicht. Blätter, Knollen u. Wurzeln sind jedoch größer u. zahlreicher, die Samen haben bessere Keimkraft. Die Alkaloide der Knolle der blühenden Pflanze desselben Standortes sind toxischer als die der Ersatzknollen. Die physiolog. Wrkg. der Akonitdrogen ist, in Übereinstimmung mit amerikan. Verss. nicht proportional dem Alkaloidgehalt. (Bull. Sciences Pharmacol. **33**. 197—202. Univ. Paris.) ROJ.

M. Eisler und **L. Portheim**, *Weitere Untersuchungen über Hämagglutinine in Pflanzen.* (Vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **29**. 419; C. **1912**. I. 505. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **66**. 309; C. **1912**. II. 1569.) Hämagglutinin tritt bei *Phaseolus multiflorus* in Blättern, im allgemeinen auch Stengeln u. Wurzeln, ferner in Staubbeuteln, Pollen, Samenlagen mit unbefruchteter u. befruchteter Eizelle nicht auf, in den Samen hier wie auch bei *Ricinus communis* u. *Datura Stramonium* erst in einem gewissen Entwicklungsstadium, das in einer bestimmten Größe der Samen u. einer gewissen Speicherung von Reservestoffen, bei Phaseolus auch in der Färbung der Samenschale zum Ausdruck kommt. Das Auftreten hämagglutinierender Stoffe scheint auch mit gewissen Veränderungen der Reservestoffe zusammenzuhängen. Trocknet man Samen von Phaseolus in einer Entwicklungsstufe, wo sie keine oder nur geringe Mengen Agglutinin enthalten, bei Zimmertemp. oder erwärmt man sie auf 36° oder 50°, so geben sie Extrakte, die agglutinierend bezw. stärker agglutinierend wirken, was nicht auf Erhöhung der Konz. infolge Verlustes von W. beruht. In Lsgg., aus zerriebenen Feuerbohnen mittels NaCl-Lsg. u. Zentrifugieren erhalten, ist bei gleicher Konz. unter Verwendung reifer Bohnen ca. 400-mal so viel Agglutinin als bei Verwendung unreifer in einer gewissen Entwicklungsstufe bei mindestens doppelt so viel durch Essigsäure fällbaren Eiweißes. Nahezu das gesamte Agglutinin findet sich im Abguß von der Essigsäurefällung. Beim Aussalzen mit $(NH_4)_2SO_4$ — auch hier sind die Fällungen in Extrakten reifer Bohnen reichlicher als in denen unreifer — fand sich der Hauptanteil flockender Körper bei den erst durch Ganzsättigung erhältlichen Eiweißkörpern. Aus diesen Ergebnissen u. denen von WIENHAUS (Biochem. Ztschr. **18**. 228; C. **1909**. II. 549) kann geschlossen werden, daß das Agglutinin der Bohnen kein eigentlicher Eiweißkörper ist, sondern eine niedere, einen Baustein höherer darstellende N-Verb. Eine immunisierende Antigenwrkg. konnte mit dem aus Datura hergestellten Agglutinin bei Kaninchen nicht nachgewiesen werden. — Einen neuerlichen Beweis dafür, daß Hämagglutinine nur gebildet werden, wo Speicherung von Reservestoffen stattfindet, lieferte die Beobachtung, daß aus im allgemeinen davon freien Hypokotylen u. Wurzeln von Phaseolus wirksame Stoffe extrahiert werden konnten, wenn diese Organe Knollen entwickelten oder die Tendenz dazu zeigten. — Zum V. von Hämagglutinin in vegetativen Pflanzenteilen ist als neu die Feststellung in Topinamburknollen erwähnt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I **47**. 59—82. Wien, Staatl. Serotherapeut. Inst.; Biol. Vers.-Anst. d. Akad. d. Wissenschaften.) SPIEGEL.

Edna V. Eastcott, *Die Biogene, inaktive Muttersubstanzen der zwei Biosarten.* (Vgl. Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **18**. Sect. III. 117; C. **1925**. I. 1411.) *Biogen II* konnte frei von den Biosarten u. von Biogen I erhalten werden. Erwärmen mit

Alkalilsg. verwandelt die Biogene in Bios, Einw. von A. oder Säurelsgg. oder trockenes Erhitzen umgekehrt Bios II in Biogen. Beide Biogene werden aus alkoh. Lsgg. durch CaO oder BaO gefällt. Bezeichnet man die Stoffe, die in der Pflanze die Umwandlung der Biogene in Bios bewirken, als *Biogenasen*, so ergibt sich aus den früheren Verss., daß in Gerstenmehlinfus nur Biogenase I, in Citronensaft, Tomatensaft u. dem alten Insulin Biogenase II enthalten ist. Diese konnte bzgl. ihres Verh. im Citronensaft gegen Hitze, A., Kohle u. andere Reagenzien untersucht, aber bisher nicht isoliert werden. Die Entdeckung der Biogene hat zur Reinigung von Bios II verholfen. Es zeigte sich, daß es entgegen den früheren Annahmen den Einww. von Fehlingscher Lsg., neutraler $KMnO_4$-Lsg., J u. H_2O_2, nach Unterss. von **Sparling** auch dem Erhitzen mit konz. H_2SO_4, Essigsäureanhydrid u. Acetylchlorid widersteht. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. III. 21—24. 1925. Toronto, Univ.) SPIEGEL.

R. Binaghi und **P. Falqui**, *Untersuchung über die Wurzel von Gentiana lutea L., wildwachsend auf den Ausläufern von Gennargentu (Sardinien).* Botan. Beschreibung an der Hand mkr. Bilder. Die Rohanalyse ergab W. 13,78%, Asche 6,21%, alkoh. Extrakt 52,00%. An charakterisierten Verbb. ließen sich bestimmen (Analysengang im Original!) *Gentiosterin*, seidige Nadeln aus absol. A., F. 142—143°, $[\alpha]_D^{20} = -29,4°$, ein *gelbes amorphes Harz, Gentiopikrin*, weiße Prismen aus Essigäther, F. 127—128°, $[\alpha]_D^{20} = -197,63°$, entspricht der Formel $C_{16}H_{20}O_9 \cdot {}^1/_2H_2O$, zerfällt bei der Hydrolyse in Glucose 53,08% u. *Gentiogenin* 46,88%, *Gentiamarin*, $[\alpha]_D^{20} = -83,30°$, entsprechend der Formel $C_{16}H_{22}O_{10}$ oder $C_{16}H_{20}O_{10}$; *Gentisin*, weiße Krystalle, F. 274—275°, $[\alpha]_D^{20} = +39,93°$, entspricht der Formel $C_{25}H_{28}O_{14}$; *Gentianose*, viereckige Lamellen, F. 207 bis 209°, $[\alpha]_D^{20} = +31,74°$; *Saccharose.* (Annali Chim. Appl. **15**. 386—96. 1925. Cagliari.) GRIMME.

Paul Gillot, *Untersuchungen über die Samen von Euphorbia helioscopia L.* Die Samen enthalten in % 7,74 W., 32,61 Fett, 17,43 Protein, 2,18 Zucker, 6,22 Mineralstoffe, 33,82 Cellulose. Das durch k. Pressung erhaltene Öl ist klar, dünnfl., blaßgelb, ohne charakter. Geruch u. von angenehmem Geschmack. Durch PAe. Extraktion wird Öl mit gleichen Eigenschaften erhalten. Es hat folgende Konstanten. Absorptionsspektrum (5 cm) mit 3 schmalen Banden, n_D (l = 2) + 8′, $D.^{15}_{15}$ 0,9346, Refr. 15°: 1,4847, 22° 1,4821, Refr. nach CRISMER (A. = 0,7967) 64,6°, E. —28°, SZ. 0,6 = 0,33% Ölsäure, l. Fettsäuren (PLANCHON) 0,4 ccm 0,1-n. KOH für 150 ccm entsprechend 0,06% Buttersäure, unl. Fettsäuren u. Unverseifbares (HEHNER) 95,67%, flüchtige Fettsäuren (REICHERT-WOLNY): l. Säuren 0,1, unl. Säuren 0,2 ccm 0,1-n. KOH, VZ. 191,1, Jodzahl (WIJS) 204,4, AZ. (ANDRÉ) 5,6; Unverseifbares 0,7%, Ä. unl. bromierte Glyceride (HEHNER u. MITCHELL) 58,4%, Oxydationsgrad (BISHOP) 19,48%, negative Rkk.: Elaidin, Belliersche HCHO, Halphensche, von VILLAVECCHIA u. FABRIS, von TOCKER mit Pyrogallol, von BLAREZ (auf Arachinsäure) von BELLIER. Bei der Halphenschen Bromrk. entstand sofort Nd., die Belliersche Resorcinrk. gab violette Mischung u. gelbe Säure. Eigenschaften der Gesamtfettsäuren: n_D = 40° 1,4670, Jodzahl (WIJS) 213,5. Das Öl gleicht dem der Mercurialisarten, wirkt energisch purgierend u. eignet sich wegen seiner trocknenden Eigenschaften zur Verwendung an Stelle von Leinöl. (Bull. Sciences Pharmacol. **33**. 193—96. Univ. Nancy.) ROJ.

Pietro Condorelli, *Über die Bestandteile der Samenschalen von Anagyris foetida.* Nach einem kurzen Überblick über die verschiedenen Galaktane wird die Unters. reifer trockener, von Hülsen u. Kotylidonen befreiter Samenschalen beschrieben. Aus einem mit sd. W. hergestellten Extrakt von Samenschalen der *Anagyris foetida* wurde nach Eindampfen bis zur sirupösen Konsistenz u. Fällung mit A. zunächst eine gelatinöse Substanz abgeschieden, die nach Filtrieren mit A. gewaschen würde. Der im Filtrat enthaltene Zucker wurde nach Reinigung über das Pb-Salz mit Phenylhydrazin als *Osazon* isoliert, das nach Lösen in A. u. Fällung in W. F. 193—194° zeigte. Mithin war der vorliegende Zucker, wie auch durch die $[\alpha]_D = -72,72°$ be-

stätigt wurde, *Galaktose*. — Die von der Zuckerlsg. filtrierte, seimige Substanz wurde nach nochmaligem Lösen in W. u. Fällung mit A. solange mit A. gewaschen, bis sie vollkommen weiß erschien. Diese vom Vf. als *Podalirin* bezeichnete Substanz war opt. inakt., ll. in W. u. fiel aus der wss. Lsg. mit A. oder Pb-Acetat, dagegen nicht mit $(NH_4)_2SO_4$ oder $MgSO_4$ u. gab mit J keine blaue Färbung, mit HCl u. Phloroglucin die Rk. der Pentosen; Aschengehalt 3,5% (meist SiO_2). Hydrolyse des Podalirins: Nach 6-std. Behandlung mit 4%ig. H_2SO_4 wurde nach Entfernung der überschüssigen H_2SO_4 mit $BaCO_3$ durch Eindampfen des Filtrats ein Rückstand erhalten, der opt. inakt. war u. beim Erwärmen mit Resorcin u. HCl nur schwache Rotfärbung zeigte (SELIWANOFFs Ketosenprobe). Die Trennung des Osazons der Pentose von dem der Galaktose wurde mit W. von 60° durchgeführt, wobei das Galaktosazon ungel. zurückblieb, während das *Phenylpentosazon* aus der Lsg. beim Abkühlen krystallisierte. F. 160—162°. Aus dem opt. Verh. muß auf Anwesenheit vom *Osazon* der *Arabinose* geschlossen werden. Das von diesem abgetrennte *Phenylgalaktosazon* schmolz bei 189—192°. Nach der Elementaranalyse kommt dem Podalirin die Formel $(C_{11}H_{22}O_{11})_2 \cdot C_5H_8O_4$ zu. Bei Herst. von Furfurol aus Podalirin durch Dest. mit HCl ($s = 1,06$) wurden aus 4,8250 g Ausgangsmaterial nur sehr wenig, nämlich 0,4473 g *Furfurol* erhalten. Aus 2 g Podalirin wurden mit HNO_3 ($s = 1,15$) 0,4684 g *Schleimsäure* gewonnen. (Annali Chim. Appl. **15**. 426—31. 1925. Catania, Univ.) LEHMANN.

Carlo Ghirlanda, *Über tanninhaltige Substanzen des „Morus alba“*. Der Tanningehalt nimmt in folgender Reihe ab: Blätter, Wurzelrinde, Astrinde u. Wurzelholz. Wasserextrakt des Holzes der Äste gibt $FeCl_3$- u. Bromwasser Rk. nicht. Am Morgen enthalten die Blätter mehr Tannin als am Abend. (Padua. Annuario d. R. staz. bacol. sperim. **44**. 359—62. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 351. 1925. Ref. KAISER.) OPP.

Helmut Urban, *Zur Kenntnis des Fichtenholzes*. Vf. gewinnt aus fein gemahlenem, mit A.-Bzl. extrahiertem *Fichtenholz* durch mehrtägige Behandlung mit einem Gemisch von 3 Voll. konz. HCl (D. 1,18) u. 1 Vol. 84%ig. H_3PO_4 (D. 1,7) bei 20° hellbraune, fast chlorfreie *Lignin*präparate in einer Ausbeute von 20—26%, ihre Zus. entspricht der Formel $C_{39}H_{36}O_{12}(OCH_3)_4$. Bei wiederholter Methylierung des Lignins mit Dimethylsulfat u. KOH in der Wärme steigt der Methoxylgehalt rasch bis ca. 24%, maximal bis 28,5%; in der Kälte konnte dagegen ein Gehalt von 32,4% OCH_3 erreicht werden. Bei der Hydrolyse mit HCl-H_3PO_4 verliert das hochmethylierte Lignin etwas (OCH_3); bei der Dest. im Hochvakuum wird es erst bei 400° unter B. von ca. 10% teeriger Bestandteile zers. Bei der Kalischmelze bei 280° entsteht ca. 14% Protocatechusäure, weder hierbei noch bei der Oxydation mit $KMnO_4$ wurde Veratrumsäure gefunden. — *Cellulose* (mit Aceton extrahierte Rohbaumwolle) gibt bei zweimaliger Methylierung mit KOH u. Dimethylsulfat bei 20° unter Erhaltung der Faserstruktur eine *Methylcellulose* mit 44,7% OCH_3, die in W., A., Ä., Essigester, Aceton, CCl_4 u. CS_2 unl. ist u. mit Chlf. u. Acetylentetrachlorid hochviscose Lsgg. liefert, Sulfitzellstoff ließ sich nur bis 41,2% OCH_3 methylieren. — Kalte Methylierung von Holz führte zu Prodd. mit maximal 41% OCH_3; verschieden hoch (über 20% OCH_3) methyliertes Holz hinterläßt bei der Hydrolyse mit HCl-H_3PO_4 stets *Methyllignin* von ca. 24% OCH_3, durch Extraktion von methyliertem Holz mit A.-Chlf. wird das Methyllignin etwas angereichert. Unter wiederholter Einw. von p-Toluolsulfochlorid in Ggw. von 2-n. NaOH bei 75—80° nimmt Lignin 2—3 $(SO_2 \cdot C_7H_6)$-Reste auf; Methyllignin wird unter den gleichen Bedingungen nicht verändert. Lignin enthält also offenbar 2—3 besonders leicht angreifbare Hydroxyle. Der $(SO_2 \cdot C_7H_6)$-Rest ist vorwiegend an aliphat. Hydroxyl gebunden. — Ein mit Cl_2 vorbehandeltes Gemisch von Eg., Essigsäureanhydrid u. $ZnCl_2$ löst bei 75° Fichtenholz, Zellstoff oder Lignin, wenn während der Rk. Cl_2 eingeleitet wird; aus der Lsg. fällt W. Cl- u. acetylhaltige, in Chlf. l. Prodd., in denen das Cl vorwiegend an den Ligninanteil gebunden ist u. die Hydroxyle

des Lignins u. der Cellulose weitgehend acetyliert sind. (Cellulosechemie **7**. 73—78. Beil. zu Papierfabr. 24.) KRÜGER.

E_8. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Groh, *Über Reaktionen der Wurzelsäfte einzelner Pflanzen und die Beeinflussung der Reaktion verschiedener Nährsalze durch die Pflanzen.* Die [H˙] einer KCl-Lsg. wird durch die wachsende Pflanze schnell verändert. Erbsen, Pferdebohnen, Lupinen, Weizen verschieben die [H˙] ins saure, Hafer, Gerste, Roggen, Senf ins alkal. Gebiet. Durch Auskochen ging die [H˙] wieder stark zurück, was auf flüchtige Säuren hinweist. Die Gramineen produzieren schon im Jugendstadium mehr Säure als die Leguminosen. (Landw. Jahrbb. **63**. 483—500. Landsberg a. W., Preuß. Vers.- u. Forschungsanstalten.) TRÉNEL.

Th. Weevers, *Die Funktion des Kaffeins beim Stoffwechsel von Paullinia cupana.* Ebenso, wie Vf. früher bei Coffea liberica festgestellt hatte, fand er auch bei Paullinia Kaffein in allen jungen, in der Entw. begriffenen Pflanzenteilen, aus denen es dann bei vollendeter Entw. verschwindet (nur in den Samen nimmt es gegen die Reife hin zu). Auch hier bestätigt sich also die Ansicht, daß die Xanthinderivv. nicht Endprodd., sondern Zwischenprodd. des Pflanzenstoffwechsels sind. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 301—03.) SPIEGEL.

August Rippel, *Die Regel der Konstantenverschiebung in der Ertragkurve und ihre Ursachen. (Eine weitere Kritik der Mitscherlichschen Auffassung des Wirkungsgesetzes der Wachstumsfaktoren.)* Da die Mitscherlichschen „Wirkungsfaktoren" nicht konstant sind, ist die experimentelle Erforschung der „Konstantenverschiebung" eine notwendige Ergänzung der Mitscherlichschen Arbeiten. Die „Ertragskonstante" wird für jeden Faktor um so kleiner, je höher die absolute Trockensubstanz-Produktion wird oder auch je mehr die relative Beeinflussung der beiden Faktoren sinkt. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A. **7**. 1—12.) TRÉNEL.

Alfred Mitscherlich, *Zur Konstanz des Wirkungsfaktors eines Wachstumsfaktors.* Erwiderung auf die Kritik RIPPELS (vgl. vorst. Ref.). Vf. lehnt die Überlegungen RIPPELS ab, weil sie an untauglichem Material u. ohne Berücksichtigung der Fehlergrenzen angestellt sind. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A. **7**. 13—16.) TRÉ.

August Rippel, *Zu den vorstehenden Bemerkungen Mitscherlichs.* (Vgl. vorst. Ref.) Wenn die bisherigen Verss. MITSCHERLICHS ungeeignetes Material darstellen, so folgt daraus, daß die Konstanz der Wirkungsfaktoren noch nicht bewiesen ist. Die Annahme der Konstanz ist ein Trugschluß, weil das den Kurven zugrunde liegende A als Höchstwert angenommen wird. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A. **7**. 16.) TRÉNEL.

E. C. Tims, *Über die Natur der Widerstandsfähigkeit gegen Kohlgelbsucht.* Die Gelbsucht des Kohls wird durch Fusarium conglutinans verursacht. Es wurde gefunden, daß Pflanzen von widerstandsfähigen Varietäten beim Wachsen in infiziertem Boden gewöhnlich in begrenztem Maße von dem Pilze befallen werden, u. daraufhin die Existenz von Stoffen in der Pflanze vermutet, welche für die Hyphen desselben tox. sind. Verss. über die Einw. der Säfte oder Extrakte von widerstandsfähigen u. empfänglichen Pflanzen auf Keimung u. Wachstum des Pilzes ließen keine konstanten Unterschiede erkennen. Auch Unterschiede in der [H˙], auf die man die Widerstandsfähigkeit zurückführen könnte, ergaben sich nicht; der Pilz wächst auf verschiedenen Nährböden in einem p_H-Bereiche von 3—9. Morpholog. Unterschiede zwischen empfänglichen u. widerstandsfähigen Pflanzen bestehen auch nicht. Vielleicht besteht eine S-haltige Verb. in letzteren in genügender Menge, um wenigstens teilweise dabei zu wirken. S findet sich im Kohl in merklicher Menge sowohl in Form von Glucosiden als auch in flüchtiger Form. (Journ. Agricult. Research **32**. 183—99. Univ. of Wisconsin.) SPIEGEL.

Th. Sabalitschka und **H. Weidling**, *Der Einfluß von Acetaldehyd auf den Kohlenhydratgehalt von Pflanzen.* Die Verss. über den Einfluß von *Acetaldehyd* auf den *Kohlenhydratgehalt* von Pflanzen zeigen, daß eine Erhöhung des Stärkegehalts bei Pflanzen, deren n. C-Assimilation unterbunden ist, durch Acetaldehyd bewirkt werden kann. Wahrscheinlich verwertet die Pflanze den Aldehyd direkt zur Synthese der Kohlenhydrate. Eine ähnliche Erhöhung des Zucker- u. Stärkegehalts besteht bei *Formaldehyd*; bei Propionaldehyd konnte eine solche nicht festgestellt werden. — Der Wasserpest (Elodea canadensis) wurde im Hellen sowie im Dunkeln Acetaldehyd geboten u. gleichzeitig bei den Verss. im Hellen nur CO_2-freie Luft. Vor dem Vers. enthielten die bereits 4 Tage im Dunkeln sich befindenden Pflanzen 16,1 g Stärke in 100 g Trockensubstanz, nach 10-tägiger Unterbindung der n. Assimilation enthielten die Pflanzen im Hellen 18,1 g, die Pflanzen im Dunkeln 16,5 g Stärke bei der optimalen Konz. des Acetaldehyds von 0,032⁰/₀, ohne Zusatz von Acetaldehyd im Hellen 8,9 g, im Dunkeln 9,7 g Stärke . Bei einer Konz. des Aldehyds von 0,064⁰/₀ sinkt der Stärkegehalt, was wohl durch eine Schädigung der Pflanze bedingt ist, denn weitere Verss. ergaben, daß auch Assimilation, Atmung u. die Fähigkeit, H_2O_2 zu zerlegen, durch diese Aldehydkonzz. gehemmt werden, während Konzz. von 0,016 u. 0,032⁰/₀ diese Vorgänge fördern, vielleicht auf Grund einer Reizwrkg. Die mit Acetaldehyd unter 0,016 u. über 0,032⁰/₀ behandelten Pflanzen sahen bei weitem nicht so gut aus, wie die Pflanzen der Konzz. 0,016 u. 0,032⁰/₀. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 650—53. Berlin, Univ.) SCHUSTER.

Karl Boresch, *Zur Analyse der frühtreibenden Wirkung des Warmbades.* II. Die Ursache der frühtreibenden Wrkg. des Warmbades ist der in den Knospen aus Zucker entstehende $CH_3 \cdot CHO$. (Biochem. Ztschr. **170**. 466—96.) TRÉNEL.

R. Bruynoghe und **J. Maisin**, *Wirkung der β- und γ-Strahlen des Radiums auf die Triebe der Wurzeln von Pisum sativum.* In den Zellen bestrahlter Wurzeltriebe stellen sich sehr rasch Veränderungen ein. Man beobachtet Stillstand der Mitosen u. atyp. Teilungsbilder. (C. r. soc. de biologie **93**. 851—52. 1925.) OPPENHEIMER.

S. F. Cook, *Die Wirkungen bestimmter schwerer Metalle auf die Atmung.* Bei Aspergillus niger wurde die Atmung nach der Indicatormethode nach OSTERHOUT gemessen. Die Farbe des Phenolsulfophthaleins wird mit Pufferlsgg. zwischen p_H 7,36 u. 7,09 verglichen. Bei *Cu-*, *Ag-* u. *Hg*-Salzen nimmt die CO_2-B. entweder sofort ab, oder auch sie nimmt zunächst zu u. dann erst ab. — Die Schnelligkeit der Giftwrkg. ist der Konz. proportional. Der Temp.-Koeffizient ist 1,5—2,0. (Journ. Gen. Physiol. **9**. 575—601. Harvard Univ.) MÜLLER.

R. W. French, *Basisches Fuchsin für Endonährböden.* Die Rk. auf Endonährböden ist von p_H prakt. unabhängig, sie wird durch B. von Aldehyden hervorgerufen. Das zu verwendende *bas. Fuchsin* muß zuvor mit Na_2SO_3 u. Formalin im Reagensglas geprüft werden. Der Farbenumschlag muß schnell erfolgen. — Man verwende *Rosanilinhydrochlorid* als Zusatz zu den Nährböden, besser als andere Stoffe der Fuchsingruppe. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 571—72. Washington.) MÜLLER.

Lottie E. Munn und **B. S. Hopkins**, *Untersuchungen über Tellur. Der Wert einiger Tellurverbindungen als Desinfektionsmittel. Tellurweinsäure* wirkt gegen Bacterium coli u. Typhusbazillus stärker, gegen Staphylokokken schwächer als *Phenol*, *Diäthylammoniumtellurchlorid* wirkt gegen Coli ebenfalls stärker. *Kaliumjodtellurit* u. noch stärker *Silberammoniumtellurit* wirken in Abwesenheit organ. Stoffe gut desinfizierend gegen alle 3 der genannten Erreger. Nur gegen Milzbrandsporen erwies sich $AgNO_3$ stärker. (Journ. of bacteriol. **10**. 79—86. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 794. Ref. GÜNTHER. Urbana, Chem. labor. Univ. of Illinois.) OPPENHEIMER.

R. Schnitzer, *Zur chemotherapeutischen Biologie der Mikroorganismen.* V. *Über die scheinbare Arzneifestigkeit hämolytischer Streptokokken gegenüber Rivanol.* Durch Behandlung mit *Rivanol* in vitro erwerben hämolyt. Streptokokken eine um das

4—8-fache gesteigerte Widerstandsfähigkeit gegen dieses Mittel. Diese Unempfindlichkeit ist anscheinend spezif. Sie besteht nicht gegen Vuzin u. gegen i-Amylrivanol. Mit ihr eng verbunden ist ein Virulenzverlust um das 100—1000-fache der ursprünglichen Virulenz. Es handelt sich nicht um eine echte spezif. Arzneifestigkeit, sondern um eine Zustandsänderung, die die Merkmale der Virulenz u. der Empfindlichkeit gegenüber chemotherapeut. Stoffen gleichzeitig betrifft u. als eine überstürzte Alterung aufgefaßt werden kann. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **104**. 506—17.) BOR.

Shinnosuke Kimura, *Untersuchungen über Lysozymwirkungen im Tierkörper.* Gegenüber einem aus Luft von BAIL isolierten Bakterienstamm (Z_1), der durch lysozymhaltiges Material sehr intensiv zur Lsg. gebracht wird, wurden die verschiedenen Organe des Meerschweinchens geprüft. Die stärkste Wrkg. zeigten Exsudatleukocyten, Milz, Knochenmark, Dünndarmschleimhaut, dann folgen Magen, Lunge, Nieren, Leber, als viel schwächer die unteren Darmabschnitte. Wrkg. fehlte bei Nebenniere, Pankreas, Hoden, Muskel, Hirn, war höchstens angedeutet beim Blutserum, sehr stark dagegen bei sterilem Peritonealexsudat. Ganz negativ verhielt sich *Galle*, auch von Kaninchen, Rind u. Schwein. Die beiden letzten Arten dienten zu weiteren Verss., bei denen sich ergab, daß sie sogar die Lysozymwrkg. des sehr wirksamen Hühnereiweißes hemmen (Blutserum u. Nebenniere tun dies nicht). Erhitzung ändert diese Hemmwrkg. nicht, die sich auch gegenüber den wirksamen Meerschweinchenorganen u. menschlicher Tränenfl. in fast genau gleicher Weise äußerte. Der entscheidende Anteil dieser Wrkg. liegt in den *Gallensäuren. Taurocholsäure* hemmt deutlich, weit stärker noch *Glykocholsäure.* (Arch. f. Hyg. **96**. 277—88. 1925. Prag, Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

Igor N. Asheshov, *Wirkung des Natriumcitrats auf Bakteriophage.* Die Verss. von STASSANO u. BEAUFORT (C. r. soc. de biologie **93**. 1380; C. **1926**. I. 1666) können nicht verallgemeinert werden. Es gibt auch Bakteriophage, die in Abwesenheit von Ca Lyse bewirken können, außerdem können Ca-bedürftige Bakteriophage an den Ca-Mangel gewöhnt werden u. dann auch im Ca-freien Milieu Lyse hervorrufen. Es spricht dies für die lebende Natur der Bakteriophagen. (C. r. soc. de biologie **94**. 687—89. Dubrovnik, Jugoslawien, Labor. de bacter. de l'etat.) OPPENHEIMER.

J. W. M'Leod und **J. Gordon**, *Beziehungen zwischen den reduzierten Kräften von Bakterien und ihrer Fähigkeit, Peroxyde zu bilden.* (Vgl. Journ. of pathol. a. bacteriol. **28**. 147; C. **1926**. I. 2210.) Alle Bakterien, freilich in verschiedenem Grade, besitzen reduzierende Eigenschaften. Red. von Glutathion, Lsg. von Cystin u. H_2O_2-B. gehen fast parallel. (Journ. of pathol. a. bacteriol. **28**. 155—64. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 897. Leeds, Dep. of pathol. a. bacteriol. Ref. SELIGMANN.) OPP.

O. Kirchner, *Bioskopische Reduktionsmethoden.* II. *Vergleichende Untersuchungen mit der Nitro- und der Methylenblaureduktionsmethode und ihre Verwendbarkeit für Stoffwechseluntersuchungen an Bakterien.* (I. vgl. Arch. f. Hyg. **95**. 280; C. **1925**. II. 675.) Bzgl. der theoret. Erörterungen, die im wesentlichen die früheren bestätigen u. eingehender begründen, muß auf das Original verwiesen werden. Die vergleichend-quantitativen Verss. mit Methylenblau u. Nitroanthrachinon an verschiedenen Bakterienarten ergaben eine verschiedene biolog. Wertigkeit beider H-Acceptoren. Beide ergänzen sich u. sollten nebeneinander zu den Unterss. benutzt werden. Nachteilig sind bei der Red. von Methylenblau die durch dessen Eigenart bedingten ungünstigen Konzentrationsverhältnisse, die direkten Vergleich nicht zulassen, ferner die Abscheidung des Leukomethylenblau in Krystallform, bei derjenigen von Nitroanthrachinon die Möglichkeit der Entstehung mehrerer Reduktionsstufen, dementsprechend qualitative Differenzen im Reduktionsprod., die aber prakt. nicht allzusehr stören. (Arch. f. Hyg. **96**. 195—226. 1925. Rostock, Univ.) SPIEGEL.

Herman L. Maslow und **Wilburt C. Davison**, *Ein Vergleich der viscosimetrischen, der Kupferreduktions-, der polariskopischen und jodometrischen Methoden zur Messung der Größe der Stärke- und Dextrinhydrolyse durch Aspergillus oryzae.* Die vergleichen-

den Verss. wurden mit *Takadiastase* ausgeführt u. ergaben mit allen 4 Methoden ähnliche Kurven. Danach ist die bei weitem einfachste viscosimetr. Methode wahrscheinlich ebenso exakt wie die anderen. (Journ. Biol. Chem. **68**. 75—81. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ. School of med.) SPIEGEL.

Herman L. Maslow und **Wilburt C. Davison**, *Die Wirkung der Wasserstoffionenkonzentration auf die stärkeverflüssigende Tätigkeit der Amylase von Aspergillus oryzae.* Um den Einfluß der [H˙] auf die Tätigkeit der Amylase von Takadiastase mittels viscosimetr. Methoden (vorst. Ref.) zu ermitteln, mußte zunächst die Einw. von Säure u. Alkali allein auf die Viscosität von Stärkelsgg. festgestellt werden. Es ergab sich nur geringe Beeinflussung durch Änderungen der Rk. von $p_H = 3$ bis $p_H = 9$, teilweise Fällung der Stärke bei $p_H = 1$ u. 2. Optimal für die Stärkeverflüssigung durch die gesamte Amylase war $p_H = 3$, die Grenzen lagen bei 2 u. 9 bei Bestst. mit ungepufferten Lsgg. bei 34°. In Ggw. von $^1/_2$-n. Universalpuffer war das Optimum bei $p_H = 4$. Völlige Zerstörung des Enzyms erfolgte in ungepufferten Lsgg. bei $p_H = 1$ u. 2, in wie angegeben gepufferten bei 2 u. 3, also in beiden Fällen nahe bei der optimalen Rk. (Journ. Biol. Chem. **68**. 83—93.) SPIEGEL.

Herman L. Maslow und **Wilburt C. Davison**, *Die Wirkung der Wasserstoffionenkonzentration auf die stärkeverflüssigende Tätigkeit der Dextrinase von Aspergillus oryzae.* (Vgl. vorst. Ref.) Auch die Viscosität von Dextrinlsgg. wurde durch Änderungen der Rk. von $p_H = 2$ bis $p_H = 9$ nur wenig beeinflußt. Die optimale Tätigkeit des dextrinverflüssigenden Enzyms der Takadiastase wurde bei $p_H = 4$, vollständige Hemmung bei $p_H = 2$ nach der viscosimetr. Methode bei 34° gefunden. (Journ. Biol. Chem. **68**. 95—99. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ. School of med.) SP.

Keizo Nobechi, *Beiträge zur Kenntnis des Vibrio cholerae. I. Vergärung von Kohlenhydraten und mehrwertigen Alkoholen durch den Vibrio cholerae.* Genanntes Bacterium u. Nichtcholera-Spirillen vergären unter Säurebildung (keine Gasbildung) *Glucose, Lävulose, Galaktose, Dextrin, Stärke* u. *Mannit.* Nicht angegriffen werden *Arabinose, Xylose, Inulin, Dulcit, i-Dulcit* u. *Salicin.* Gewisse Ausnahmen einzelner Stämme sind theoret. wie prakt. vom bakteriolog. Standpunkt sehr wichtig. (Journ. of bacteriol. **10**. 197—215. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 458. Tokio, Instit. f. infect. dis. Ref. HIRSCH.) OPPENHEIMER.

C. S. Pederson, **W. H. Peterson** und **E. B. Fred**, *Die Formen der durch reine und gemischte Bakterienkulturen entstandenen Milchsäure.* Da die Charakterisierung der verschiedenen Milchsäuren durch ihre *Zn-Salze* erfolgt, wurde deren Löslichkeit neu bestimmt. Die aufgenommenen Kurven zeigen für gewöhnliche Temp. Übereinstimmung mit den Angaben von WISLICENUS u. PURDIE, aber von 25° an ein entschiedenes Steigen der Löslichkeit bei den akt. Salzen, so daß diese bei 35° viel besser als bisher von dem inakt. getrennt werden können. In Gemischen wird die Löslichkeit jedes dieser Salze durch die Ggw. eines anderen u. dessen Menge beeinflußt. — In Reinkulturen einzelner Bakterien können unter Umständen d- oder l-Milchsäure fast ausschließlich gebildet werden; bei Ggw. fremder Organismen, die für sich überhaupt keine Milchsäure bilden, können aber erhebliche Mengen des opt. Antipoden entstehen. Möglicherweise produzieren alle Milchsäurebakterien die beiden akt. Formen, teils in fast gleichen Mengen, teils in Gleichgewichten, die bis nahe an 100% der einen gehen. (Journ. Biol. Chem. **68**. 151—64. Madison, Univ. of Wisconsin.) SP.

H. Haehn und **W. Kinttof**, *Über die biochemische Fettbildung aus Zucker.* Vff. nehmen an, daß die B. von Fett aus Zucker durch *Endomyces vernalis* durch Spaltung des Zuckers über *Brenztraubensäure* oder *Milchsäure* zu CO_2 u. *Acetaldehyd* u. folgende Kondensation des letzten erfolgt, wobei eine Red. von Oxyaldehyden oder ungesätt. Aldehyden durch Oxydored. erfolgen muß. Es wird nachgewiesen, daß der Pilz die beiden genannten Säuren (unter Abspaltung von CO_2) zur Fettsynthese verwenden kann, ferner auch den *Acetaldehyd*, wie auch *A.* u. *Glycerin.* Die Abspaltung von CO_2

bei Einw. auf Zucker beweist den Eintritt eines Spaltungsvorganges. Die entwickelte CO_2 beträgt 35—40% des verbrauchten Zuckers. B. von Acetaldehyd wurde durch das Abfangverf. erwiesen. Die Fähigkeit des Endomyces zu Oxydoredd. konnte am *Benzaldehyd* nachgewiesen werden, wobei auch Fettbildung auftrat, ferner durch Farbrkk. Eine in sich abgeschlossene Gesamtgleichung der Fettsynthese durch Endomyces ist z. Z. nicht aufstellbar, da nebenher Glycerinmoll. u. anscheinend auch niedere Fettsäuren auftreten. (Wchsch. f. Brauerei **42**. 213—15. 218—19. 1925. Berlin, Inst. f. Gärungsgew.) SPIEGEL.

A. Lebedew, *Bemerkung zur Arbeit von Kluyver, Donker und Visser't Hooft: „Über die Bildung von Acetylmethylcarbinol und 2,3-Butylenglykol“.* Prioritätsansprüche gegenüber der genannten Arbeit von KLUYVER, DONKER u. HOOFT (S. 142) bzgl. des angegebenen Gärungsschemas für *Methylglyoxal*, der „Induktionszeit“ bei der Zuckergärung u. der leichten Vergärbarkeit von *Dioxyaceton* durch Hefemacerationssaft. — Im Anschlusse daran teilt Vf. vorläufig mit, daß er mit Hilfe der von SBARSKI u. MICHLIN (Biochem. Ztschr. **155**. 485; C. **1925**. I. 2232) aus Buttermilch isolierten Oxydoredukase zeigen konnte, daß *Glycerinaldehyd* in Ggw. von Methylenblau zu einer Oxysäure, höchstwahrscheinlich *Glycerinsäure*, oxydiert wird, *Dioxyaceton* ebenso wie *Glucose* dagegen nicht; *Methylglyoxal* gab bisher auch kein positives Ergebnis. (Biochem. Ztschr. **166**. 407—08. 1925. Moskau, 1. Univ.) SPIEGEL.

Dorothy Whiteman, *Die Vermehrung von Hefe in Lösungen, denen kein Bios zugesetzt war.* Reinigung von Rohrzucker mittels CH_4O setzte die Ernte in Lsgg., die nur Zucker u. Salze enthielten, herab, aber selbst mit best gereinigtem Rohr- u. Traubenzucker fand immerhin eine schwache Vermehrung der eingeimpften Hefe statt, ebenso auch noch im Filtrat von der ersten Kultur. Sie blieb aber aus, wenn die auf solchem Nährboden gewachsene Hefe zur Impfung verwendet wurde. Die „n.“ Hefe enthält also genügend Bios, um geringes Wachstum in Lsgg. von Zucker u. Salz u., wie sich weiter herausstellte, auch ein allerdings noch geringeres in Lsgg. von nur einer dieser Nährstoffarten zu ermöglichen. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. III. 24—25. 1925. Toronto, Univ.) SPIEGEL.

E_4. Tierchemie.

Edouard Chatton, **André Lwoff** und **Maurice Parat**, *Ursprung, Natur und Entwicklung des Pigments bei Spirophyra, Polyspira und Gymnodinioiden. Anwesenheit von Carotinalbumin bei der Häutung der Decapoden unter den Crustaceen.* Besprechung der Eigenschaften der Pigmente von in Crustaceen wohnenden Infusorien. Es handelt sich um Farbstoffe, die auch im Wirtstier nachgewiesen wurden. (C. r. soc. de biologie **94**. 567—70. Roscoff, Stat. biolog.) OPPENHEIMER.

Hellmut Menschel, *Zur Kolloidchemie und Pharmakologie der Keratinsubstanzen der menschlichen Haut.* Nägel, Haare u. Epidermis werden dem Einfluß von Säuren u. Alkalien, von verschiedenen in der Therapie häufig gebrauchten Substanzen, wie Salicylsäure, Monochlor-, Dichlor- u. Trichloressigsäure, Tannin, Resorcin, Formalin, Alaun, Bi subnitr., Lanolin, Sulfiden usw. ausgesetzt u. die Veränderung der Quellung, Dehnbarkeit, Reißfestigkeit, der strukturellen Auflösung etc. untersucht. Die Ergebnisse sind äußerst vielgestaltig u. werden nicht unter einheitliche, im Referat wiederzugebende Gesichtspunkte gebracht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **110**. 1—45. 1925. Köln.) OPPENHEIMER.

M. Doyon und **J. Vial**, *Verzögerte Gewebsautolyse. Isolierung einer P-freien, koagulationshemmenden, sehr wirksamen Substanz durch sauren Alkohol.* 1 kg frisches Gewebe in 2 l 5%ig. NaCl-Lsg. u. 150—200 ccm Chlf. 3—4 Monate aufbewahrt. Das Filtrat wird mit gleichem Vol. 95%ig. A. versetzt, wobei ein 7—8% P enthaltender Nd. entsteht. Der Nd. wird mit h. W. behandelt, auf dem Wasserbad erhitzt, filtriert. Nach genügender Reinigung entsteht bei Zusatz von 95%ig. A. kein Nd. Essigsäure

ruft einen P-freien Nd. hervor, der mit A. u. Zentrifugieren zu reinigen ist u. die im Titel genannten Eigenschaften besitzt. (C. r. soc. de biologie **94**. 316—18.) Opp.

John J. Abel, *Krystallines Insulin.* (Vgl. Abel, Geiling, Alles u. Raymond. Science **62**. 169; C. **1926**. I. 145.) Bei kurzem Kochen mit $^1/_{10}$-n. Na_2CO_3-Lsg. verliert Insulin in noch nicht ganz reiner, komplexer Form einen Teil seines S-Gehalts. Nach folgendem Ansäuern mit sehr verdünnten Säuren wird, anders als bei der Sodabehandlung, H_2S frei. — Der Gehalt an leicht abspaltbarem S ist direkt proportional der physiolog. Wirksamkeit. — Alle Reinigungsmethoden mit Fraktionierung, Neutralisation um p_H 4,7—5,0, elektr. Dialyse blieben erfolglos. Erfolg brachte die Benutzung ganz schwacher Basen u. Säuren. Man löst das mehrfach fraktionierte Prod. in geringem Überschuß von $^1/_6$-n. Essigsäure, fällt mit einer Lsg. von 6 g *Brucin* in 95 ccm $^1/_6$-n. Essigsäure. Die zentrifugierte Lsg. wird mit $^1/_6$-n. *Pyridin* gefällt, die Fällung sofort zentrifugiert. Sie ist krystallinisch. Die Krystalle können durch Waschen mit reinem W. von Pyridin u. Essigsäure ganz befreit werden. Man löst nochmals in $^1/_{15}$-mol. Na_2HPO_4-Lsg. u. fällt fraktioniert mit $^1/_6$-n. Essigsäure. Die Krystalle sitzen dann am Boden u. den Wänden. Die Krystalle sind hexagonal rhomboedrisch, einheitlicher F. 233°, Bräunung bei 215°. Ein großer Teil des S ist labil vorhanden. Millon-, Biuret-, Pauly-, Ninhydrinrkk. positiv. Kochen mit $^1/_{10}$-n. Soda 15 Min. hebt die Wrkg. auf den Blutzucker auf. — Nimmt man als Einheit die Menge, die innerhalb 5 Stdn. den Blutzucker auf 45 mg-% senkt (= $1^1/_2$-fache der klin. Einheit), so wirken von den Krystallen $^1/_{125}$—$^1/_{100}$ mg pro kg Kaninchen. — Hiermit ist das erste Hormon krystallinisch rein dargestellt. An der Konst.-Aufklärung wird gearbeitet. (Proc. National Acad. Sc. Washington **12**. 132—36. Johns Hopkins Univ.) Müller.

Casimir Funk, *Die Isolierung von Insulin.* Die vorläufige Mitt. über die Isolierung des *Insulins* als Verb. von Insulin mit Naphtholgelb S (vgl. Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **23**. 281 [1926]) ergänzt Vf. wie folgt: Ein reines Insulinpräparat gibt mit *Flaviansäure* (Naphtholgelb S) eine Verb. konstanter Zus., die in *Insulinflavianatpikrat*, dann *Pikrat*, *Hydrochlorid* u. schließlich in reines Insulin umgewandelt werden kann. Alle diese Verbb. lassen sich umkrystallisieren u. besitzen konstante Zus. Die einfachste empir. Formel für reines Insulin, die aus vielen Analysen erhalten wurde, ist $C_{69}H_{102}O_{22}N_{18}S$, u. das Mol.-Gew. ist demnach 1565; die Analysen passen aber auch fast ebensogut zu der Formel $C_{74}H_{114}N_{22}O_{24}S$ mit dem Mol.-Gew. 1700. Die Struktur von Insulin ist wahrscheinlich die eines Polypeptides, das aus 15 Aminosäuren besteht. Die alte klin. Einheit entspricht 0,026 mg. Die Methode wurde auch zur direkten Darst. von Insulin aus Pankreas ohne A. angewandt. Dabei wurde ein Insulinpräparat erhalten, von dem 0,06 mg einer klin. Einheit entsprechen. Wahrscheinlich kann auch auf diesem Wege reines Insulin erhalten werden. (Science **63**. 401—02. Warschau [Polen], Staatl. Hygieneschule.) Josephy.

H. Bernhardt und **H. Ucko**, *Über den Bromgehalt des Organismus.* II. Mitt. *Der physiologische Bromgehalt der Organe.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **155**. 174; C. **1925**. I. 2167.) Der Bromgehalt der meisten Organe u. Gewebe des n. Hundes liegt zwischen ca. 0.4—0,9 mg-%, höher liegen Nebenniere, ca. 3,3—5,0, Hypophyse mehr als 12,5 u. Aortenwand 1,66—2,5 mg-%. Beim Menschen enthalten Blut, Leber, Milz, Schilddrüse um 1 mg-%, Aorta 2,0—2,5 mg-%, Hypophyse 15—30 mg-%, Nebenniere 1,4—1,8 mg-%. (Biochem. Ztschr. **170**. 459—65. Berlin. I. med. Univ. Klinik.) Meier.

W. R. Bloor, *Verteilung von ungesättigten Fettsäuren in Geweben.* I. *Rinderherzmuskel.* Die größte Menge ungesätt. Fettsäuren wurde in der Kephalinfraktion (I) gefunden, dann folgt die Lecithinfraktion (II), am niedrigsten war der Gehalt in den hauptsächlich aus Fett bestehenden Restfraktionen (III). Die J-Zahlen der fl. Säuren betrugen im Durchschnitt bei **I** 170, bei **II** 148, bei **III** ca. 100. Ohne Berücksichtigung der bei der Aufarbeitung etwa eintretenden, wahrscheinlich beträchtlichen Oxydation ergaben sich in den Fettsäuren von **I** + **II** ca. 10—20%

gesätt., 50—70% ungesätt. u. ca. 25% Säuren unbekannter Natur, in denen von **III** ca. 34 bezw. 41 u. 25% der gleichen Kategorien. Von den ungesätt. Säuren scheinen am bedeutsamsten *Oleinsäure* (a), *Leinölsäure* (b) u. *Arachidonsäure* (c). **I** enthielt 6% c, sonst hauptsächlich b, **II** etwas weniger c, 45% b, im übrigen a, **III** $<$ 2% c, ca. 10% b, sonst a. Fettsäuren mit 3 Doppelbindungen fehlten. Cholesterinester scheinen im Rinderherzmuskel zu fehlen. Freie Fettsäuren traten in wechselnden Mengen auf, durchschnittlich ca. 2% der Gesamtsäuren, mit J-Zahl von gleicher Ordnung wie **III**. Das Verhältnis der einzelnen Lipoide zueinander zeigte erhebliche Schwankungen. Im allgemeinen überwog Lecithin das Kephalin u. war das Gewicht der Fettsäuren in **I** + **II** $>$ in **III**. Bei **I** u. **II** wechselte auch das Verhältnis von festen zu fl. Säuren. Die ungesätt. Bestandteile beider zeigten Tendenz zu gleicher Zus. (Journ. Biol. Chem. **68**. 33—56. Rochester [New York], Univ. of Rochester.) Spiegel.

Bryant Fullerton und **Frederick W. Heyl**, *Chemische Untersuchung des Ovarien-Rückstandes. I. Die Proteinfraktion.* Vff. isolieren die W.- u. salzl. Proteine des Ovarienrückstandes (vom Corpus luteum befreite Drüsen). Ihre Menge beträgt 10—11% vom Trockengewicht. Die Proteine bestehen hauptsächlich aus einem Albumin mit 52% C, 7% H, 15,3% N, 1,5% S. Durch Ermittlung der bei der Hydrolyse entstehenden Spaltstücke wird folgender Mol.-Aufbau wahrscheinlich gemacht: Arginin 3, Lysin 7, Tyrosin 4, Tryptophan 1, Cystin 2, Monoaminosäuren 56. Vff. geben das Mol.-Gew. zu 8500 an. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 18—30.) Rojahn.

Merrill C. Hart und **Frederick W. Heyl**, *Chemische Untersuchungen über das Corpus luteum. III. Über die Gegenwart freier Aminosäuren im Acetonextrakte.* Krystallin., in A. unl. Anteile des Extraktes waren ein Gemisch der Aminosäuren Leucin, Isoleucin u. wahrscheinlich Valin. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **14**. 770—73. 1925. Kalamazoo, Michigan, Chem. Lab. von The Upjolm Comp.) Groszfeld.

George F. Cartland und **Merrill C. Hart**, *Die chemische Untersuchung von corpus luteum. IV. Das acetonlösliche Fett.* (III. vgl. Hart u. Heyl, vorst. Ref.) Aus 700 g des Fettes von Corpus luteum wurden nach Befreiung von den in Aceton u. A. unl. Teilen sowie von den durch $CdCl_2$ fällbaren Phosphatiden 524 g Fettsäuren u. 105 g Unverseifbares gewonnen. Aus dem Unverseifbaren krystallisierten 58 g *Cholesterin*. Von den Fettsäuren sind 52% in Form von Glyceriden, der Rest frei vorhanden, 35% gesätt. Im einzelnen werden aus den Unterss. für das Fettsäuregemisch berechnet: 25% *Palmitinsäure*, 11,2% *Stearinsäure*, 1,6% *Säure* $C_{16}H_{30}O_2$, 32,8% *Oleinsäure*, 16,6% *Linoleinsäure*, 8% *Arachidonsäure* u. 4,8% einer neuen 3-fach ungesätt. *Säure*, $C_{20}H_{34}O_2$, die bei Red. Arachidinsäure liefert. (Journ. Biol. Chem. **66**. 619—37. 1925. Kalamazoo, The Upjohn Company.) Spiegel.

Merrill C. Hart und **Frederick W. Heyl**, *Die chemische Untersuchung von corpus luteum. V. Die Lipoide des Acetonextraktes.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Es wurden im Acetonextrakt *Cholesterin*, dessen *Palmitinsäureester*, *K-Stearat*, *Leucin*, *i-Leucin*, *Valin*, vielleicht *Sphingomyelin*, *Tristearin* gefunden, ferner ein *Lecithin* mit dem Verhältnis N : P = 1 : 1, das in Form des $CdCl_2$-Salzes, frei von Kephalin, isoliert werden konnte. (Journ. Biol. Chem. **66**. 639—51. 1925. Kalamazoo, The Upjohn Company.) Spiegel.

E. Remy, *Zur Chemie des Leichenwachses unter besonderer Berücksichtigung der Anaphylaxie.* Die Verss. des Vf. ergaben, daß das Leichenwachs ein Gemisch freier Fettsäuren, der Palmitin- u. Stearinsäure sowie deren Ca-, Mg- u. NH_3-Salze darstellt. Seine Entstehung ist nicht allein auf eine Umwandlung von Menschenfett, sondern auch auf Eiweißstoffe zurückzuführen. Die Bezeichnung Leichenwachs ist unrichtig, da unter Wachsarten Fettsäureester höherer einwertiger Alkohole, die außerdem noch freie höhere Fettsäuren enthalten, verstanden werden. Die richtige Bezeichnung wäre Leichenfett, das in keiner Weise mit Menschenfett zu identifizieren ist. (Arch. f. Hyg. **96**. 311—20. Freiburg i. B., Univ.) Frank.

E_5. Tierphysiologie.

Franz Delhougne, *Untersuchungen über die Magensaftsekretion. IV. Über die Magensaftsekretion bei Lungentuberkulose. Zugleich ein Beitrag zur Frage der Histaminwirkung.* (III. vgl. Dtsch. Arch. f. klin. Med. **150**. 170; C. **1926**. I. 2931.) Bei akt. Tuberkulose findet sich meist verminderte Rk. auf Sekretionsreize bis zu ausgesprochener Subacidität, doch läßt sich durch subcutane Histamininjektion eine wenn auch verlangsamte Sekretion in fast n. Menge hervorrufen. Histamin ist unwirksam nur bei degenerativen Prozessen der Magenzellen (z. B. Carcinom). (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **150**. 373—78. Bonn, Med. Poliklinik.) MEIER.

Alden B. Dawson und **A. C. Ivy**, *Beiträge zur Physiologie der Magensaftabsonderung. X. Bildung von Salzsäure durch die Magenschleimhaut.* (VII. vgl. Amer. Journ. Physiol. **73**. 304; C. **1925**. II. 1372.) Bei Hunden mit Pawlows Magenblindsack wurde die Absonderung von Farbstoffen durch histolog. Unters. kleiner Schleimhautstückchen aus dem Sack verfolgt. Das Cytoplasma der Parietalzellen färbt sich zunächst mit *Neutralrot* sauer, dann alkal. Die Canaliculi der Parietalzellen u. das Protoplasma reagieren also sauer auf Neutralrot, alkal. auf Cyanamin. p_H liegt zwischen 3,0 u. 6,8. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 158—69. Loyola Univ. New York; Hull Lab. Chicago.) MÜLLER$_9$

J. B. Collip und **E. P. Clark**, *Darstellung, physiologische Eigenschaften und Standardisierungsmethode eines Parathyroidhormons.* Über Darst. u. physiol. Eigenschaften des Hormons ist das wesentliche schon früher (vgl. COLLIP, CLARK u. SCOTT, Journ. Biol. Chem. **63**. 439; C. **1925**. I. 2632. COLLIP, Nature **115**. 761; C. **1925**. II. 661. COLLIP u. CLARK, Journ. Biol. Chem. **64**. 485; C. **1925**. II. 1179) berichtet. N. Hunde können zur Wertbest. der Extrakte benutzt werden, indem ihnen wechselnde Mengen davon bei geregelter Ernährung injiziert werden u. die Zunahme des Ca im Blutserum innerhalb bestimmter Zeit festgestellt wird. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. V. 25—26. 1925. Edmonton, Univ. of Alberta.) SPIEGEL.

J. J. R. Macleod und **N. B. Taylor**, *Beobachtungen über die Wirkungen von Injektionen des Parathyreoidextraktes bei normalen und parathyreoidektomierten Hunden und bei Pflanzenfressern.* Die Ergebnisse von COLLIP (vgl. vorst. Ref.) bei n. u. nebenschilddrüsenlosen Hunden werden bestätigt. Bei ersteren ergab sich ferner Steigerung der Temp. nach der ersten Injektion u. Hochbleiben derselben während des ganzen Vers. u. bei ausgesprochenen Kollapssymptomen ein vorheriger Fall der Ca-Kurve um einige mg-$^0/_0$. Bei Unters. des Einflusses der Ernährung zeigte sich ein möglicher Schutz von Fett in der Nahrung oder in den Reserven des Körpers gegen die Wrkg. des Extraktes. Pflanzenfresser scheinen gegen dessen Wrkg. unempfindlich zu sein. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. V. 27—38. 1925. Univ. of Toronto.) SPIEGEL.

A. T. Cameron und **V. H. K. Moorhouse**, *Die Wirkung von Collips Parathyreoidextrakt auf das Calcium in Blut und Rückenmarksflüssigkeit.* (Vgl. vorst. Reff.) Beim nebenschilddrüsenlosen u. beim n. Hunde folgt den Injektionen des Parathyreoidextraktes ein Anstieg des Ca in Serum, Plasma u. Gesamtblut, langsamer auch in der Rückenmarksfl. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. V. 39—43. 1925. Winnipeg, Univ. of Manitoba.) SPIEGEL.

T. Kurokawa, *Über den Einfluß des Pankreashormons auf das Schicksal infundierter Glucose.* Glykogenablagerung in der Leber unter Insulin auch nach reichlicher Glucosezufuhr nicht vermehrt (Kaninchenverss.). (Journ. of biophysics **1**. 68. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 889. Sendai, Med. Klin. v. Prof. Dr. YAMAHAWA. Ref. KUROKAWA.) OPPENHEIMER.

Adolph M. Hanson, *Das Hormon der Nebenschilddrüsen.* 30 g vom Fett befreite, fein zerschnittene Ochsenepithelkörperchen wurden mit 495 ccm dest. W. u.

5 ccm konz. HCl 2 Stdn. gekocht; nach Abkühlung wurden 500 ccm dest. W. zugesetzt, die unl. Fette mit Glaslöffel abgeschöpft u. die Lsg. durch Gaze u. feinporiges Filtrierpapier filtriert. 5 ccm des „salzsauren X" = 0,3 g frische Drüsen. Reinigung durch Zusatz von konz. NaOH bis zum Maximum der Fällung; Filtrat im Vakuum eingeengt. Injektion des Präparats bewirkt Erhöhung des Ca-Gehalts des Blutes. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22**. 560—61. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 421—22. Ref. Kaiser.) Oppenheimer.

Charlotte Truesdell, *Die Wirkung der Schilddrüsenextraktfütterung auf die Magensaftabsonderung.* Bei Hunden mit Pawlowschen Magenblindsack rief Fütterung mit getrockneter Schilddrüsensubstanz (statt rohen Fleisches in der Vorperiode) zusammen mit W. u. Milch beim allgemeinen ungestörtem Allgemeinbefinden Abnahme des Körpergewichts, Zunahme der Pulsfrequenz, geringen Anstieg der Körpertemp., Unruhe u. leichten Durchfall hervor. Immer nahm die Magensaftabsonderung ab. Auch der Magensaftfluß kurz nach der Fütterung verminderte sich. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 20—27. Hnll Lab. Chicago.) Müller.

St. Kroszczynski und **G. Modrakowski**, *Antagonistische Wirkung von Chinin auf die Schilddrüse.* Die bekannte Metamorphosenbeeinflussung von Kaulquappen durch *Thyroxin* u. Schilddrüsenpräparate kann durch *Chinin*zusatz aufgehoben werden. (C. r. soc. de biologie **93**. 939—42. 1925. Warschau.) Oppenheimer.

F. D. White und **A. T. Cameron**, *Die Wirkung von Parathyreoidextrakten auf Guanidin.* Eine von Vines (Brit. Medical Journal **1923**. II. 559) angegebene Methode zur Messung der Aktivität von Nebenschilddrüsenpräparaten, beruhend auf der vermeintlichen Zerstörung von Guanidin, versagt bei den Collipschen Extrakten. Sie zeigt tatsächlich wohl nur den hindernden Einfluß komplexer Substanzen, wie Arginin oder Nucleinsäurederivv., auf die Fällung des Guanidinpikrats an u. hat keine Beziehung zu der Funktion der von ihrem Autor untersuchten Gewebe. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. V. 45—52. 1925. Winnipeg, Univ. of Manitoba.) Sp.

István Weiss und **Stefánia Márkus**, *Beiträge zur lokalen und allgemeinen Adrenalinwirkung. Adrenalin* hemmt die Resorption anderer parenteral applizierter Stoffe nur bei subkutaner Injektion, also wenn es eine lokale Gefäßverengerung verursacht. (Magyar orvosi arch. **25**. 368—73. 1924; Ber. ges. Physiol. **33**. 477—78. 1925. Ref. Weiss.) Oppenheimer.

Sozo Hirayama, *Über den Adrenalingehalt der Nebennieren beim einseitig splanchnektomierten Kaninchen.* In den beiden Nebennieren von Tieren, denen 3—12 Wochen vorher der linke oder rechte Splanchnikus durchschnitten wurde, schwankte der Unterschied im Adrenalingehalt nur in n. Grenzen, so daß dem Splanchnikus auf den Adrenalingehalt der Drüsen kein Einfluß zugeschrieben werden kann. (Tohoku journ. of exp. med. **5**. 573—78. 1923; Ber. ges. Physiol. **32**. 835. 1925. Ref. Fromherz.) Opp.

T. Sugawara, I. *Die Wirkung des Nicotins auf die Adrenalinausscheidung der Nebennieren.* II. *Die Wirkung des β-Tetrahydronaphthylamins auf die Adrenalinausschüttung der Nebennieren.* Beide genannten Substanzen steigern die Adrenalinausscheidung. (Journ. of biophysics **1**. LXXI. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 222. Sendai, Instit. of physiol. Tohoku imp. univ. Ref. Fromherz.) Oppenheimer.

M. Watanabe, I. *Die Wirkung des Strychnins auf die Adrenalinausscheidung der Nebennieren.* II. *Die Wirkung von Coffein und Diuretin auf die Adrenalinausscheidung der Nebennieren. Strychnin* steigert bei kleinen, vermindert bei großen Dosen die Adrenalinausscheidung. Die genannten Purinkörper sind in kleinen Dosen wirkungslos, in sehr großen kommt es zur Steigerung. (Journ. of biophysics **1**. LXXI—LXXII. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 222—223. Sendai, Instit. of physiol. Tohoku imp. univ.) Oppenheimer.

István Weiss, *Über die Wirkung der Phosphate auf die Adrenalinempfindlichkeit beim Menschen.* PO_4-Ion setzt beim Menschen (nicht beim Hund) die Adrenalin-

empfindlichkeit herab. (Magyar orvosi arch. **25**. 423—25. 1924; Ber. ges. Physiol. **33**. 478. 1925. Ref. Weiss.) Oppenheimer.

M. Nechkovitch, *Mögliche Ursachen der Insulinkrämpfe. Der Antagonismus zwischen Glucose und H-Ionen.* Bei hypoglykäm. Ratten nimmt die [H˙] des Blutes auf Verminderung des Luftdrucks (400 mm) stark zu u. führt zu schweren Symptomen der Anoxämie, während n. Ratten kaum reagieren. Ferner können echte Insulinkrämpfe unter Umständen in reiner O_2-Atmosphäre aufhören. Zuckerzufuhr bei hypoglykäm. Tieren unter vermindertem Luftdruck stellt die n. Empfindlichkeit gegenüber Druckverminderung wieder her. (C. r. soc. de biologie **94**. 683—84. Belgrad, Inst. de phys. de la Fac. de méd.) Oppenheimer.

G. A. Harrison, R. D. Lawrence, H. P. Marks und **H. H. Dale**, *Die Stärke der Insulinpräparate: Ein Vergleich zwischen Messungen in Laboratorium und Klinik.* Kein großer Unterschied in den Messungen im Laboratorium beim Kaninchen u. in der Klinik bei diabetischen Patienten. (Brit. Medical Journal **1925**. II. 1102—07. London, Kgl. College-Hospital.) Hückel.

Emerich V. Fazekas, *Über die Ketonkörper des Blutes.* Im Oxalatblut ist ein großer Teil des Acetons in den Zellen zu finden, wogegen die Blutkörperchen eines Blutes, das keine gerinnungshemmenden Mittel zugesetzt bekam, weder Aceton, noch β-Oxybuttersäure enthalten. Nach *Insulin*injektion erfolgt ein wesentlicher Abfall der β-Oxybuttersäure zu einer Zeit, in der weder im Blutzucker, noch im Blutaceton eine Veränderung eingetreten ist. (Biochem. Ztschr. **170**. 224—29. Budapest, II. intern. Klin.) Oppenheimer.

C. S. Robinson und **C. F. Huffman**, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Rinderblutes.* I. *Konzentrationen verschiedener Bestandteile im normalen Rinderplasma.* II. *Die Zusammensetzung des Blutes von Muttertieren und Kälbern unmittelbar nach dem Kalben.* (Unter Mitarbeit von **A. W. Lowell, D. D. Sager, S. Dahl, R. K. Paddock, K, L. Burt** u. **G. E. Taylor.**) I. Bestst. von anorgan. P, Cl, Ca, CO_2, K u. Mg im Blute geschlechtsreifer Rinder. II. Die Unterschiede im Gehalt an den genannten Elektrolyten im Blut von Kälbern u. Muttertieren gegenüber den in Mitt. I erhaltenen Werten bewegen sich innerhalb der Variationsbreite der n. reifen Tiere, doch ließen sich einige charakterist. Veränderungen feststellen, die sich besonders auf Differenzen zwischen mütterlichem u. fötalem Blut beziehen. (Journ. Biol. Chem. **67**. 245—55. 257—66. East Lansing, Chem. lab. a. Dep. of Daisy Husbandry, Michigan agricult. exp. stat.) Oppenheimer.

T. G. H. Drake und **Frederick F. Tisdall**, *Die Wirkung von Histamin auf die Blutchloride.* Wiederholte subcutane Injektion von größeren *Histamin*dosen (4 bis 20 mg/kg) bei Hunden im Verlauf einiger Stdn. (12—28 Stdn) führt zur Senkung des Cl-Gehalts. Die Senkung tritt nicht vor dem Auftreten anderer tox. Symptome ein, steht aber mit der Intoxikation selbst u. auch mit Magensaftsekretion nicht in Zusammenhang. (Journ. Biol. Chem. **67**. 91—99. Toronto, Nutritional res. Lab., hosp. f. sick children.) Oppenheimer.

Sarah Clarkson und **L. H. Newburgh**, *Die Beziehung zwischen Arteriosklerose und Cholesterinaufnahme beim Kaninchen.* Nach der Methode von Windaus bestimmt, enthält Kaninchenblut 35—125, im Mittel 71 mg-$^0/_0$ *Cholesterin.* Wurden die Tiere eiweißreich u. cholesterinarm gefüttert, wobei Arteriosklerose entsteht, so ist der Cholesteringehalt des Blutes nicht abnorm. Um Arteriosklerose zu erzeugen, muß man mindestens die 10-fache Menge geben. Doch findet man im Blut hohe Cholesterinzahlen bei n. Arterien u. Arteriosklerose bei n. Cholesterinwerten im Blut. Bei extremer Cholesterinzufuhr bekommt man allerdings in wenigen Wochen Hypercholesterinämie u. Atherosklerose. — Die eiweißreiche Nahrung ruft Stoffwechselstörungen hervor, die zu Veränderungen der Gefäßwände Anlaß geben. Gleichzeitig steigt der Cholesteringehalt des Blutes. (Journ. Exp. Med. **43**. 595—612. Ann Arbor.) Mü.

Alexander Simon, *Über die Wirkung der verschiedenen konzentrierten Kationenlösungen auf die osmotische Resistenz der roten Blutkörperchen.* Untersucht wurden LiCl, KCl, NaCl, NH_4Cl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CdCl_2$, $CuCl_2$, $FeCl_3$. Mit der Ausnahme von NH_4Cl wirken alle Kationen auf die roten Blutkörperchen in gewissen Konzz. resistenzsteigernd. (Schwermetallsalze bis $^1/_{600}$ bis $^1/_{10000}$ Mol. Konz.; Alkali- u. Erdalkalisalze $^1/_6$ bis $^1/_{48}$-mol. Konz.) u. in höheren resistenzerniedrigend u. schließlich hämolysierend. (Biochem. Ztschr. **170**. 244—53. Budapest, Pharmak. Inst.) OPPENHEIMER.

Th. Saragea und **A. Prunis**, *Die Wirkung von Quecksilbercyanür auf die Leukocyten.* Nach 0,02 g HgCN tritt am Menschen nach vorübergehender Verminderung eine Vermehrung der Leukocyten auf. (Bull. et mém. de la soc. méd. des hôp. de Bucarest. **7**. 103—06. 1925.; Ber. ges. Physiol. **33**. 910. Bukarest, I. Klin. med. univ. Ref. BEHRENS.) OPPENHEIMER.

M. Loeper, **J. Decourt** und **J. Tonnet**, *Das Freiwerden von Schwefel bei der Hämolyse.* Die in den Geweben u. Organen stattfindende Hämolyse ist stets mit der Bldg. von S wie von Aminosäuren verbunden. (C. r. soc. de biologie **94**. 574—75.) OPP.

A. Nitschke, *Über die Zustandsform des Calciums im Serum.* Aus dem Donnangleichgewicht ergibt sich, daß Ca stärker ionisiert ist, als sich aus der bekannten Formel RONAs berechnen läßt. Mit Hilfe von Ca-Zusätzen wird die Konstante bestimmt u. ein Wert gefunden, der mehr als 10-fach so groß ist. $K = 3690$ (18°). Bei alkal. Rk. ist Ca im Serum als ionisiertes u. als undissoziiertes Eiweiß-Ca vorhanden. Mit zunehmender Säuerung nimmt die Menge der Eiweiß-Ca-Verb. ab, da sie in einem für die betreffende Rk. konstanten Verhältnis zum ionisierten Serum-Ca steht. Bei Serumrk. macht der undissoziierte Eiweißkalk ca. 16% des Gesamt-Ca aus (unter Berücksichtigung des Eiweißvol.). (Biochem. Ztschr. **165**. 229—36. 1925. Altona, Med. Abt. d. städt. Krkh.) OPPENHEIMER.

A. Lacassagne und **A. Paulin**, *Einfluß der Injektion radioaktiver Substanzen auf die Bildung von Antikörpern.* Verss. über die Antikörperbildung bei gleichzeitiger Einw. injizierten *Po.* (C. r. soc. de biologie **94**. 327—28. Paris, Lab. Pasteur de l'inst. du rad.) OPPENHEIMER.

P. J. Moloney und **C. Beecher Weld**, *An der Darstellung von Diphtherietoxoid beteiligte Faktoren.* Als Toxoid wird hier das von RAMON „*Anatoxin*" benannte, durch Einw. von CH_2O aus dem Diphtheriegift entstehende Prod. bezeichnet. Seine B. wird durch *Phenol* behindert. Die Entgiftung verläuft in gewissen Grenzen schneller bei höherer Konz. des CH_2O. Die geeignetste Rk. ist $p_H = 9$. Bei Ggw. von Diphtheriebacillen (ganze Bouillonkultur) verläuft der Vorgang schneller als im filtrierten Toxin. Auf Grund dieser Feststellungen wird ein Verf. zur Herst. des Toxoids beschrieben. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. V. 111—16. 1925. Univ. of Toronto.) SP.

P. J. Moloney und **C. Beecher Weld**, *Einige chemische Eigenschaften des Diphtherietoxoids.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Prod. ist eiweißartig mit positiver, wenn auch schwacher Biuretrk., positiven Millon-, Xanthoprotein- u. Hopkins-Cole-Rkk., enthält unoxydierten S, wird aus wss. Lsg. durch 85% A. fast vollständig gefällt. Von gereinigtem Toxoid mit 11% N (auf aschefreie Substanz berechnet) genügen Mengen, die ca. 0,5 mg Trockensubstanz enthalten zur akt. Immunisierung eines Menschen. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. V. 125—27. 1925. Univ. of Toronto.) SP.

Cesar E. Pico und **J. M. Miravent**, *Wirkung einiger Substanzen auf die experimentelle diphtherische Intoxikation und Infektion. Formaldehyd,* die *Aldehyde* der *Citronen-* u. *Valeriansäure* hemmen die Wrkg. von Diphtherietoxin, jedoch sind diese Substanzen aus verschiedenen Gründen nicht brauchbar. *Benzaldehyd* schien geeigneter, ebenso ein Hydrolysat aus *Glucose*, das folgendermaßen gewonnen wurde: 5 g Glucose werden in 20 ccm 0,9% NaCl-Lsg. gel., nach Auffüllung auf 50 ccm mit W. Zusatz von 1 ccm n. NaOH u. Erhitzung auf dem W.-Bad unter Luftabschluß

(15 Min.); nach Erkalten kommt 1 ccm n. HCl hinzu. (C. r. soc. de biologie **94**. 484 bis 86. Buenos Aires, Inst. de bacteriol. du Dep. nat. d'hyg.) OPPENHEIMER.

R. Rafflin, *Ausscheidung des Urinstickstoffs.* Zwischen der Ausscheidung des NH_3-N. u. Gesamt-N bestehen Beziehungen, die mit Veränderungen in der Acidität des Harns u. der Harnmenge zusammenhängen. Die starken N-Ausscheidungen gehen in saurem Milieu vor sich u. werden durch starke W.-Abgabe begünstigt. Der N-Retention wird vermutlich durch Alkalose u. W.-Entzug Vorschub geleistet. (C. r. soc. de biologie **94**. 584—86. Paris, Lab. de la clin. des malad. ment. Asile St. Anne.) OPP.

P. Carnot und **Z. Gruzewska**, *Die Ionenkonzentration der Galle und ihr CO_2-Gehalt während der Magensekretion.* Die Rk. der Galle wird bei durch *Histamin* bewirkter Magensaftsekretion alkalischer, dagegen vermindert eine HCl-Lsg., die von außen her in den Magen eingeführt wird, die Alkalireserven der Galle. Die Gallenmenge wird weder durch Spontansekretion noch durch künstliche Füllung des Magens mit einer adäquaten Fl. beeinflußt. (C. r. soc. de biologie **94**. 369—73.) OPPENHEIMER.

J. Argyll Campbell, *Die normalen Kohlensäure- und Sauerstoffspannungen in den Geweben verschiedener Tiere.* (Vg. Journ. of Physiol. **60**. 347; C. **1926**. I. 1226.) Beim Kaltblüter ist die CO_2-Spannung der Gewebe 14—23, beim Warmblüter 40—50 mm Hg. Die durchschnittliche O_2-Spannung unter der Haut war meist bei beiden 20—30 mm Hg, ausnahmsweise beim Affen 40 u. bei Frosch u. Schildkröte 50—60 mm Hg bei Zimmertemp. — Im Bauchraum war beim Warmblüter CO_2 40—50, O_2 30—40 mm Hg. — Die O_2-Spannung in den Geweben jenseits der Capillarzone ist also nicht beim Warmblüter 0, sondern 20—40 mm Hg. (Keine Narkose!) (Journ. of Physiol. **61**. 248—54. Nat. Inst. Hampstead.) MÜLLER.

Cecil D. Murray und **A. Baird Hastings**, *Die Erhaltung des Kohlensäuregleichgewichts im Körper, unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Atmung und Nierenfunktion auf die CO_2-, H^+-, HCO_3'- und CO_3''-Konzentrationen im Plasma.* (Journ. Biol. Chem. **65**. 265—78. 1925. Rockefeller Inst. f. Med. Res.) OPPENHEIMER.

H. Gremels und **E. H. Starling**, *Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration und von Sauerstoffmangel auf das Herzvolumen.* Im Herz-Lungenpräparat bewirkt Zunahme der p_H durch CO_2-Zunahme Ausdehnung des Säugetierherzens. Bis herunter zu 40% O_2-Sättigung hat O_2-Mangel keinen Einfluß auf das Herzvolumen. Bei unter 10 mm O_2-Sättigung ist die Dilatation zugleich mit Zeichen des Versagens deutlich. Während der geringen Grade des O_2-Mangels geht p_H um etwa 0,02 nach der alkal. Seite hin. (Journ. of Physiol. **61**. 297—304. London.) MÜLLER.

Jehan Leroy, *Die Notwendigkeit des Magnesiums für das Wachstum der Maus.* Wachstumskontrolle bei einer bestimmten Grunddiät mit verschiedenen Mg-Zusätzen, aus der der Mg-Bedarf für die wachsende weiße Maus hervorgeht. (C. r. soc. de biologie **94**. 431—33.) OPPENHEIMER.

H. H. Mitchell und **G. G. Carman**, *Vermehrt die Beigabe von Kochsalz den Wert einer Maisration für wachsende Tiere?* Zur Aufklärung von Widersprüchen zwischen Angaben von MC COLLUM u. seinen Mitarbeitern u. solchen von OSBORNE u. WAKEMAN angestellte Verss. ergaben, daß der Zusatz von NaCl zu einer Kost, die wesentlich aus Mais bestand u. 0,047% Na, 0,041% Cl enthielt, ihren Wert für Förderung des Wachstums erhöhte. Wahrscheinlich ist die Konz. sowohl von Na als von Cl im Mais zu gering, um maximales Wachstum von Ratten u. Hühnern zu gewährleisten; gewisse Hinweise finden sich aber in den Bilanzdaten, daß das Na-Defizit größer ist als das Cl-Defizit. Die mangelnde Verwertbarkeit des Eiweißes von Mais ohne NaCl-Zusatz beruht nicht auf Mangel an HCl im Magensaft, zeigt sich demgemäß auch nicht in der Stoffwechselenergie, die aus einer gegebenen Menge Mais stammt. Der Mangel an Cl scheint also mehr ein solcher für die Ansprüche des Wachstums als für diejenigen der Magensekretion zu sein. (Journ. Biol. Chem. **68**. 165—81. Urbana, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

H. H. Mitchell und **G. G. Carman**, *Der biologische Wert des Stickstoffs von Mischungen von Patentweißmehl und tierischer Nahrung.* Der biolog. Wert einer Nahrung als Quelle von N-Verbb. im Körperaufbau wird besser nach deren Gesamt-N-Gehalt als aus ihrem Gesamteiweißgehalt bemessen. In Verss. an Ratten ergab sich der biolog. Wert des N von weißem *Mehl* durchschnittlich zu 52%, von *Eiern* zu 94, von *Eiereiweiß* zu 83, von *Milch* zu 85, von *Kalbfleisch* zu 62 u. von *Rindfleisch* zu 69%. Wie in verschiedenen Fleischstücken je nach dem Bindegewebsgehalt erhebliche Schwankungen in der chem. Beschaffenheit der N-Verbb. auftreten, so schwankt darin wahrscheinlich auch der biolog. Wert des N, mit größerer Menge von Bindegewebe sich verringernd. Mischungen von Mehl- u. Eier-N im Verhältnis 2:1 zeigten den durchschnittlichen biolog. Wert 75, während sich durch einfache Addition nur 66 errechnet. Die Differenz von 9 ist ein Maß für die gegenseitige Ergänzung der in beiden Materialien vorhandenen N-Verbb. Bei entsprechenden Mischungen von Mehl u. Eiereiweiß ist dieser supplementäre Wert nur gering, mit Milch u. Kalbfleisch ebenso groß wie bei der Mischung mit Ei, mit Rindfleisch noch größer, so daß in dieser Mischung der biolog. Wert des N noch über dem des Rindfleisch-N liegt. — Bei einer Nahrung, die 0,6—0,75% Eier-N enthält, ist die Ausscheidung von Kot-N pro g Nahrung u. von Harn-N pro 100 g Körpergewicht bei der Ratte prakt. gleich derjenigen bei so gut wie N-freier Nahrung. Es wird daher vorgeschlagen, die erste Art der Nahrung anstatt der zweiten als Grundlage bei derartigen Verss. zu benutzen. Die Ratte paßt im übrigen ihre Ausscheidung von N durch den Harn einem Kostwechsel schnell an, in 1—4 Tagen wird das neue Niveau erreicht. (Journ. Biol. Chem. **68**. 183—215. Urbana, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

B. Bleyer, *Zur Kenntnis des Jods als biogenes Element.* I. Programm zur Unters. der „Kropffrage“ mit Analysenmaterial von Ackerböden u. Trinkwasser. (Biochem. Ztschr. **170**. 265—76.) TRÉNEL.

H. Niklas, **A. Strobel** und **K. Scharrer**, *Zur Kenntnis des Jods als biogenes Element.* II. Mitt. *Fütterungsversuch mit steigenden Jodgaben zu Milchziegen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Jodgaben blieben ohne Einfluß auf den Gesundheitszustand, Gewicht u. Geschlechtstätigkeit der Tiere; erst durch eine Dosis von 180 mg pro Tag wurde der Milchertrag gesteigert; der prozent. Fettgehalt blieb niedrig, während die absolute Fettmenge anfänglich anstieg u. dann wieder zurückging. (Biochem. Ztschr. **170**. 277—89.) TRÉNEL.

H. Niklas, **J. Schwaibold** und **K. Scharrer**, *Zur Kenntnis des Jods als biogenes Element.* III. Mitt. *Über den Chemismus des tierischen Jodstoffwechsels.* (II. vgl. vorst. Ref.) Peroral zugeführtes J wird vom Darm quantitativ resorbiert. Durch starke Gaben während längerer Zeit werden bei Ziege u. Schwein die Körperfll. nicht anhaltend jodiert; eine tägliche Gabe von 100 mg jodiert die Ziegenmilch sehr stark, ist jedoch ohne Einfluß auf den Gesundheitszustand. (Biochem. Ztschr. **170**. 300 bis 310.) TRÉNEL.

E. Poulsson, *Das fettlösliche Vitamin.* (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 6—9. Oslo, Pharmakolog. Institut.) HÜCKEL.

Walter H. Eddy, **Edward F. Kohman** und **Victoria Carlsson**, *Vitamine in Konserven.* IV. *Grüne Erbsen.* (III. Mitt. vgl. Ind. and Engin. Chem. **17**. 69; C. **1925**. II. 837.) Grüne Erbsen sind reich an Vitamin A, B u. C, während D fehlt. Mit fortschreitender Reife nehmen A u. C ab, während B ansteigt. Kleine Erbsen sind reicher an A u. C u. ärmer an B als große. Bei der Kochung oder Pasteurisierung bleiben A u. B so gut wie unbeeinflußt, C geht zurück, u. zwar beim offenen Kochen mehr als in geschlossener Dose, wohl infolge Einw. von O_2. Im Vergleich mit anderen Vitaminquellen erreichen grüne Erbsen für Vitamin A die Hälfte von Butter, sie sind reicher an B als Milch, Tomaten u. Orangen, an C sind sie den beiden letzten gleich. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 85—89. Washington [DC.].) GRIMME.

G. Vercellana, *Die Empfindlichkeit vitaminfrei ernährter Tiere gegen Gifte im Gegensatz zu normal ernährten und zu fastenden Tieren.* II. *Gifte und Fasten.* (I. Annali d'Igiene **35.** 785; C. **1926.** I. 714.) Die Verss. ergaben generell, daß fastende Tiere gegenüber Giften weniger empfindlich sind als vitaminfrei ernährte. Vf. führt dies darauf zurück, daß fastende Tiere wohl geschwächt, die vitaminfrei ernährten dagegen angekränkelt sind. (Annali d'Igiene **35.** 860—64. 1925. Parma.) GRIMME.

G. Vercellana, *Die Empfindlichkeit vitaminfrei ernährter Tiere gegen Gifte im Gegensatz zu normal ernährten und zu fastenden Tieren.* III. *Das Verhalten normal ernährter, ausschließlich mit autoklaviertem Hafer gefütterter und fastender Kaninchen gegenüber Atropin.* (II. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Die Verss. ergaben, daß ausschließlich mit autoklaviertem Hafer ernährte Kaninchen ihre natürliche Resistenz gegen Atropin verlieren, im Gegensatz zu fastenden Tieren, welche sie behalten. Überführen von Blut n. ernährter oder fastender Tiere auf vitaminfrei ernährte gibt diesen die Atropinresistenz wieder. (Annali d'Igiene **35.** 953—59. 1925. Parma.) GRIMME.

Herbert M. Evans, *Das unabänderliche Auftreten von Sterilität beim männlichen Geschlecht als Folge verschiedener Nahrungen, denen das fettlösliche Vitamin „E" fehlt.* Große Reihenverss. mit männlichen Ratten, die bei einer Grunddiät mit u. ohne Zusatz von Mineralien, Eiweiß, Vitaminen usw., ausgenommen Vitamin E, gehalten werden. Ohne Ausnahme tritt bei allen Tieren nach einer gewissen Zeit Sterilität auf, die verbunden ist mit morpholog. Veränderungen des samentragenden Epithels. Beseitigen u. vorbeugen läßt sich sowohl die organ. Veränderung wie alle primär oder sekundär mit der Sterilität zusammenhängenden Symptome durch Salatblätter (sehr wirksam), Milchfett u. Fleisch (beide weniger wirksam) u. mit dem Ätherextrakt von Weizenkeimlingen. Im vorgeschrittenen Stadium, wenn die Samenzellen vollkommen verschwunden sind, bezw. scheinbar verschwunden sind, ist die Rückkehr der Zeugungsfähigkeit natürlich unmöglich bezw. schwierig. (Proc. National Acad. Sc. Washington **11.** 373—77. Univ. of California.) OPPENHEIMER.

Millard Smith, *Das Minimum des endogenen Stickstoffstoffwechsels.* Ein n. Mensch wurde 24 Tage bei fast N-freier Kost, die einen Überschuß über die erforderlichen Calorien an Fett u. Kohlenhydraten enthielt, gehalten, wobei sich keine nachteilige Veränderung des Körperzustandes ergab. Während des ganzen Vers. bestand negative N-Bilanz. Der gesamte N-Verlust der 24 Tage betrug 80,08 g. Die Verteilung des N auf die verschiedenen Formen in Harn u. Blut zeigt sehr große Abweichungen von der Norm. (Journ. Biol. Chem. **68.** 15—31. Boston, New England Deaconess Hosp.) SP.

J. Giaja und **X. Chahovitch**, *Wirkung des Atropinsulfats und Pilocarpinhydrochlorids auf den Stoffwechselquotienten. Pilocarpin* steigert den Grundumsatz, unterdrückt aber die Anpassung der Wärmebildung. *Atropin* hat auf den Stoffwechsel keinen Einfluß, hebt aber die Pilocarpinstoffwechselwrkg. auf. (C. r. soc. de biologie **94.** 689—90. Belgrad, Inst. de physiol. gén.) OPPENHEIMER.

Jenö Kramár und **Jozsef Tomcsik**, *Beiträge zur Stoffwechselwirkung des Arsens.* Durch As-Zufuhr wird die P-Menge, $[H^{\cdot}]$ u. event. auch der NH_3-Quotient erhöht, also vermutlich der intermediäre Stoffwechsel in acidot. Richtung verschoben. (Magyar orvosi arch. **25.** 61. 1924; Ber. ges. Physiol. **33.** 474. 1925. Ref. KRAMÂR.) OPP.

H. S. Pemberton und **L. Cunningham**, *Das Verhalten des Diabetikers zu zirkulierender Glucose.* Der Diabetiker unterscheidet sich vom Nichtdiabetiker in seinem Verh. zu zirkulierender Glucose. (Lancet **209.** 1222—24. 1925. Liverpool, Northern Hospital.) HÜCKEL.

H. Menschel und **R. du Mesnil de Rochemont**, *Über die Herabsetzung der Muskelkraft durch Kälte und ihre Wiederbelebung durch Salicylsäure und Alkohol.* 1. Mitt. Rasche Ermüdung u. Arbeitsunfähigkeit ist der Erfolg der Abkühlung der Muskulatur. *Salicylsäure* (Acetylsalicylsäure) stellt die Arbeitsfähigkeit wieder her, ohne daß die Temperaturbedingungen geändert werden. Der charakterist. Kälteschmerz wird durch

Salicylsäure aufgehoben; infolge der gefäßerweiternden Wrkg. tritt ein Wärmegefühl auf. Die Steigerung der Arbeitsfähigkeit des Aspirins am menschlichen Muskel kann auch bei n. Temp. wahrgenommen werden. Ähnlich, aber wesentlich flüchtiger wirkt am gekühlten Muskel (Armmuskulatur im Kühlbad) A.; Coffein hat diese Wrkg. nicht. (Ztschr. f. Biologie **84**. 402—10. Würzburg, Physiol. Inst.) OPPENHEIMER.

D. Woronzow, *Über die Einwirkung des konstanten Stromes auf den alterierten Nerven.* III. *Einwirkung des konstanten Stromes auf den mit Alkali-, Säure-, Zinkchlorid-, Eisenchlorid- und Aluminiumchloridlösungen behandelten Nerven.* (II. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **207**. 279; C. **1925**. I. 2091.) Die Veränderung der Leitungsfähigkeit des Nerven, der unter dem Einfluß von *NaOH*, *HCl*, $FeCl_3$, $AlCl_3$ u. $ZnCl_2$ steht, durch den konst. Strom wird geprüft. Bis zu einem gewissen Grade kann die Wrkg. von NaOH durch den Anelektrotonus, von $ZnCl_2$ durch den Katelektrotonus neutralisiert werden. Die Wrkgg. der anderen Salze sind nicht oder schwerer u. unvollkommen zu beseitigen. Bei Kombination verschiedener Säuren u. Salze gibt die energischere Komponente den Ausschlag. Hypothese: Wrkg. der Salze wie des elektr. konst. Stromes wird bedingt durch die B. von *Proteinaten*, also Verbb. aus Nerveiweiß u. Kationen des Salzes, die sich durch elektr. Dissoziationsgrad unterscheiden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **210**. 672—88. 1925. Smolensk, Physiol. Lab. Univ.) OPPENHEIMER.

John P. Mc Hutchison und **W. Herbert Brown**, *Eine neue Entdeckung in der Radiumtherapie.* Radium *D* u. *E* wurden für sich allein angewandt. Lupus erythematodes u. verschiedene Naeviarten wurden günstig beeinflußt. Radium *D* u. *E* behalten ihre Stärke selbst bei jahrelangem Gebrauch. (Lancet **210**. 755—58. Glasgow, Victoria Infirmary.) HÜCKEL.

W. Heubner, *Zur Pharmakologie der Reizstoffe.* Verss. am Menschen mit *Undecylensäurevanillylamid*, *Nonylensäurevanillylamid*, *Cinnamenylacrylsäurepiperidid*, *Veratrinacetat*, *Senföl*, *Digitoxin*, *Cantharidin*, As_2O_3, *Histaminchlorid*, *Histaminoleat*, *Dionin*, *Coffein*, um an Hand des Effekts auf die Nervenendigungen (Hornhaut), auf Capillaren u. Epidermiszellen (Haut) den Charakter der Wrkg. festzulegen. Es kann für jeden Stoff die gerade noch wirksame Grenzkonz. für die Reizempfindung am menschlichen Auge, für Quaddelbildung an der Haut (ferner Dilatation der Froschcapillaren, Hemmung der Paramäcienvermehrung) bestimmt u. solcher Weise eine Trennung von Capillar- u. Zellgiften durchgeführt werden bezw. eine neue pharmakolog. Einteilung der Reizstoffe vorgeschlagen werden. (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. **107**. 129—54. Göttingen, Pharmak. Inst.) OPPENHEIMER.

F. Külz und **I. Pauls**, *Über die pharmakologischen Wirkungen der Cäsiumsalze.* Im Verfolg der pharmakol. Analyse, speziell bei der Suche nach gemeinsamen physikal.-chem. Eigenschaften der *Oniumsalze*, kommen Vff. auf die *Cäsiumsalze*, da sie als starke Basen, mit großem Molekularvolumen u. bei geringer Hydratation pharmakol. ähnliche Eigenschaften wie die quartären Ammoniumbasen aufweisen müßten. In der Tat bestätigt sich in Verss. am Skelettmuskel, isolierten Darm u. Froschherzen diese Vermutung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **110**. 351—63. Leipzig, Pharmakol. Inst.) OPPENHEIMER.

Albin Seliškar, *Die Wirkung von Alkohol auf die Leitung im Vorhof der Schilddrüse.* An isolierten Streifen des Vorhofmuskels der Schilddrüse in Ringerlsg. wirken 0,5 Mol. *A.* ebenso stark lähmend auf die elektr. Reizleitung wie 0,02 Mol. *n-Amylalkohol* (= 1 : 25). (Journ. of Physiol. **61**. 294—96. London.) MÜLLER.

O. Arnd, *Über den Einfluß von Acetonitril auf die elektroendosmotische Flüssigkeitsbewegung.* Mit Hilfe der Theorie der Doppelschichten gelingt es, eine Abhängigkeit des elektrokinet. Potentials von dem Nichtelektrolytgehalt der Lsg. nachzuweisen. Es zeigt sich speziell beim *Acetonitril*, daß beim geringen Acetonitrilgehalt eine relativ starke Senkung des ζ-Potentials eintritt, während bei höherem Acetonitrilgehalt (1 bis 2 Moll.) das Potential einem gewissen Grenzwert zuzustreben scheint. Für die

Änderung des ζ-Potentials ist nicht allein die Größe der DE. des Nichtelektrolyten, sondern auch seine chem. Konstitution u. seine Adsorbierbarkeit von Bedeutung. Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß den fl. Nichtelektrolyten im Zellinhalt eine regulator. Funktion im Wasserstoffwechsel zukommt. (Biochem. Ztschr. **166**. 414 bis 423. 1925. Basel, Physiolog.-chem. Anstalt.) HÜCKEL.

Ethel M. Benedict, H. D. Dakin und **R. West**, *Über Glutose und ihr biochemisches Verhalten.* Glutose gleicht in den wesentlichen Rkk. in vitro der Glucose u. Fructose. NaOH verwandelt sie in Oxysäuren, hauptsächlich d,l-Milchsäure, in etwa gleichem Maße wie Glucose. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in schwach alkal. Lsg. gibt sie leicht Methylglyoxalosazon. Zinkammoniumhydroxyd verwandelt sie mit gleicher Ausbeute wie bei den vergärbaren Hexosen in Methyliminazol. Im Gegensatze dazu zeigt sich Glutose im biochem. Verh. ganz abweichend von den anderen Hexosen. Die Toleranz des menschlischen Organismus für sie ist sehr gering, schon bei mäßigen Gaben wird sie unverändert in Harn u. Kot ausgeschieden. Beim Diabetiker ändert sie die Menge der ausgeschiedenen Glucose nicht. Phlorrhizinhunde scheiden die Glutose quantitativ unverändert aus ohne B. von Extraglucose. Der Einfluß auf Ketosis ist wechselnd. Der respirator. Quotient wird durch Glutose nicht verändert, Insulinshock durch sie nicht beeinflußt. Dieses biochem. Verh. wird vielleicht durch die Beobachtung erklärt, daß Hefe die Glutose nicht nur nicht vergärt, sondern auch die B. eines Hexosephosphats aus ihr nicht herbeiführt. — Nebenbei wird über Verss. berichtet, die nähere Aufklärung über die Vorgänge bei Erwärmen von *Glucose* mit Phosphatlsg. (vgl. HENDERSON, Journ. Biol. Chem. **10**. 3; C. **1911**. II. 1023) bringen sollten. Eigentliche Racemisation findet dabei nicht statt. Bei Ausschluß von Luft entsteht ein Gemisch von d-Glucose, reichlich Mannose, sehr wenig oder keiner Fructose u. ca. 20—25% nicht vergärbaren Zuckern, hauptsächlich Glutose u. ein wenig Pentose, bei Luftzutritt viel Säure, hauptsächlich Gluconsäure, in beiden Fällen nur wenig Milchsäure. (Journ. Biol. Chem. **68**. 1—14. New York, Columbia Univ. Scarborough-on-Hudson.) SPIEGEL.

J. H. Burn und **H. H. Dale**, *Die gefäßerweiternde Wirkung von Histamin und ihre physiologische Bedeutung.* Bei narkotisierten Katzen ruft *Histamin* Blutdrucksenkung infolge allgemeiner Gefäßerweiterung hervor, dagegen verengern sich die Gefäße isolierter Katzenorgane bei Durchströmung mit Histamin. Trotzdem ist die peripher. Gefäßerweiterung vom Zentralnervensystem unabhängig. Dieser merkwürdige Widerspruch wird jetzt durch sehr ausgedehnte plethysmograph. Verss. bei natürlicher u. künstlicher rhythmischer Durchblutung der verschiedensten Organe von Katze, Hund u. Affe bei verschieden hohem, auch durch *Adrenalin, Hypophysenextrakt, Acetylcholin,* Exstirpation der Nebennieren veränderten Tonus der Arterien u. Arteriolen geklärt. — 1. Die Gefäße der Hinterbeine von Katzen erschlaffen bei künstlicher Durchblutung mit Histamin (0,005 mg). Bei gutem Tonus ist die Wrkg. deutlich. Sie kann wiederholt hervorgerufen werden durch vorherigen Zusatz von Adrenalin (1:10 Millionen) u. auch bisweilen durch Hypophysenextraktstoffe. — 2. Die künstlich durchbluteten Hinterbeingefäße vom Hunde u. Affen erschlaffen regelmäßig durch Histamin. Die Wrkg. kann öfters wieder erzeugt werden. — 3. Die künstlich durchbluteten Arteriolen des Katzendarms verengern sich durch Histamin, die vom Hunde erschlaffen dagegen. Bei der Katze wirkt Histamin ganz besonders stark erweiternd auf die Capillaren. — Wenn sekundär nach der Histaminerweiterung eine Blutdrucksteigerung folgt, so kommt dies von Ausschüttung von Adrenalin. Wenn durch kleine Dosen Adrenalin andererseits der Blutdruck sinkt, so ist es eine Folge des Austritts histaminartiger Stoffe in die Blutbahn. 5. Für das Vorhandensein einer derartigen antagonist. Regulation der capillaren Widerstände in der normalen Blutbahn des intakten Säugetierorganismus spricht die Tatsache, daß nach Exstirpation der Nebennieren oder nur eines Teils des Nebennierenmarks schon ganz kleine Histamin-

dosen stark gefäßerschlaffend wirken. — Die Lungen scheinen unter anderem einen histaminartigen Antagonisten gegen Adrenalin zu liefern. — Der capillare Tonus wird also sehr wahrscheinlich chem. reguliert teils durch B. solcher Histaminstoffe teils durch verschieden starke u. schnelle Produktion u. Ausschwemmung von Adrenalin aus dem Nebennierenmark. — 6. Man muß daher bei Verss. die jeweilige Höhe des Tonus beachten. Er stellt sich bei künstlicher Durchblutung erst allmählich wieder auf n. Höhe ein. (Journ. of Physiol. **61**. 185—214. Nat. Inst. London.) MÜLLER.

O. Inchley, *Histaminshock.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei Katzen u. Kaninchen wurden in künstlicher Durchblutung der Organe teils nur die Arterien oder nur Venen u. Capillaren durchströmt. *Histamin* in geringen Konzz. verengert die Venen, beeinflußt die Arterien nicht, so daß die Capillarbahn passiv erweitert wird. — Bei lange anhaltendem Verschluß der Venen erschlaffen die Capillaren ganz. — Vf. nimmt an, daß der Histaminshock (chirurg. Shock) durch solche Venenverengerung zustandekommt. (Journ. of Physiol. **61**. 282—93. Cambridge.) MÜLLER.

Bo Sahlin, *Über den Antagonismus zwischen Methylenblau und Cyankalium.* Intraperitoneal bei weißen Mäusen ist die minimal letale Dosis (m. l. D.) 0,15 g Methylenblau pro kg, 0,006 mg KCN pro g. Bei 0,008 mg KCN pro g erfolgt der Tod innerhalb $^1/_2$ Stde. — Gab man $2^1/_2$ Stde. vor der Zufuhr von 0,009—0,011 mg KCN pro g 0,09—0,11 mg Methylenblau pro g, so starben von 9 Tieren 6 innerhalb 6 Stdn., 3 am zweiten Tage. — Methylenblau verzögert also die CN-Vergiftung. (Skand. Arch. f. Physiol. **47**. 284—91. Lund.) MÜLLER.

Nils Hollander, *Pharmakodynamische Eigenschaft von Koloquinten.* Koloquintenlsg. hat eine motor. Wrkg. auf Kaninchenuterus u. -darm, eine primär hemmende u. sekundär motor. auf das Froschherz. Bei genügend starken Dosen kommt es zu einer Lähmung der Vagusenden, während der die Muskelerregbarkeit unverändert, aber die motor. Wrkg. der bekannten Parasympathikuserregungsgifte für Uterus u. Darm u. deren Herzhemmungswrkg. bereits aufgehoben ist. Es ist bemerkenswert, daß Koloquinten, obwohl sie stark abführend wirken, die Vagusendorgane lähmen. (C. r. soc. de biologie **93**. 1175—78. 1925. Upsala, Pharmak. Inst.) OPPENHEIMER.

A. M. Hjort, **S. C. Robison** und **F. H. Tendick**, *Über einen aus den äußeren Epithelkörperchen des Rindes gewonnenen Extrakt, der bei normalen und thyreoparathyreopriven Hunden Hypercalcämie hervorruft.* Epithelkörperchen besitzen ein mit Säure extrahierbares Hormon, das bei n. wie parathyreopriven Hunden Hypercalcämie erzeugt. Die wirksame Substanz wird aus der lipoidfreien Fraktion gewonnen u. ist in W. wie in A. l. Kochen mit HCl gibt eine bessere Ausbeute als der Auszug bei Zimmertemp. Mit der Entfernung des Eiweißes durch Neutralisation bis zum isoelektr. Punkt geht von dem Hormon kaum etwas verloren. Neben der chem. Widerstandskraft des Hormons ließ sich auch eine relativ hohe Beständigkeit nachweisen. (Journ. Biol. Chem. **65**. 117—28. 1925. Detroit, PARKE, DAVIS a. Co., Dep. of Chem. Res.) OPPENH.

T. Alday-Redonnet, *Beitrag zur pharmakodynamischen und toxikologischen Erforschung des Somnifens.* Somnifen, früher Diallylbarbitursäurediäthylamin, jetzt *i-Propylallylbarbitursäurediäthylamin* wurde in üblicher Weise pharmakolog. durchgeprüft. Tödliche Dosen, therapeut. u. tox. Wrkg. Ausscheidung, Kumulation, Synergismen etc. werden im Vergleich mit andern Barbitursäurederivaten betrachtet. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérapie **30**. 321—51. 1925; Ber. ges. Physiol. **32**. 676—77. 1925. Madrid, Lab. de thérapeut. Ref. FROMHERZ.) OPPENHEIMER.

Fritz Lasch, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung einiger Lokalanästhetika auf Herz und Darm.* Am isolierten Froschherzen, Rattendarm u. der Froschhaut wurden geprüft: *Cocain*-HCl, *Novocain*-HCl, *Eucain*-HCl, *Alypin*-HCl, *Tutocain*-HCl u. *Pscicain-bitartaricum.* Die Präparate verursachen diastol. Herzstillstand, Tonuszunahme am Darm, in höheren Dosen aton. Lähmung. Besprechung der Unterschiede

für die wirksame Dosierung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **110**. 142—52. 1925. Wien, Pharmakogn. Inst.) OPPENHEIMER.

E. Seifert, *Über bedenkliche Nachwirkungen der Narzylenbetäubung.* Die Narzylenbetäubung bei einer Thorakoplastik von 80 Minuten Dauer verlief befriedigend, doch setzte fast unmittelbar nach Abnahme der Maske eine äußerst bedrohliche Kreislaufschwäche ein, die keinem der üblichen Mittel wich, sondern im Verlauf von 2 Stdn. zum Tode führte. Diese Tatsache ist mit großer Wahrscheinlichkeit der Narzylenbetäubung zur Last zu legen. Es wird angenommen, daß nicht das Narzylen selbst, sondern ein beigemischter Körper die Ursache gewesen sein kann. (Flüchtige KW-stoffe, die sich etwa aus dem Schmieröl der luftleitenden Apparatteile bilden?) (Münch. med. Wchschr. **73**. 559—61. Würzburg, Chirurg. Klinik.) HÜCKEL.

Hans Saenger, *Compral, ein neues Analgetikum und wirksames Antidysmenorrhoikum. Compral* (Herst. BAYER u. Co.), eine Kombination von *Voluntal* (Trichloräthanolurethan) mit *Pyramidon*, stellt ein weißes Krystallpulver mit leicht bitterem Geschmack dar. Es bewährte sich sehr gut bei Behandlung von dysmenorrhoischen Schmerzen u. schmerzhaften Nachwehen. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 534. München, Univ.) FRANK.

Ernst Iselin, *Über den Einfluß des verminderten Luftdruckes auf die toxische Wirkung von Arsenverbindungen.* Von STÄUBLI (Dtsch. med. Wchschr. **1912**. 2452) konnte gezeigt werden, daß Arsenikalien in der Höhe schlechter vertragen werden, als im Tiefland. Experimentell konnte nun an Katzen bestätigt werden, daß unter vermindertem Luftdruck die minimal tödliche Dosis von *Na-Kakodylat* u. *Atoxyl* tiefer liegt als unter n. Luftdruck. Gleichzeitig wird aber auch bewiesen, daß ein Unterschied in der Ausscheidung bezw. Retention von As bei n. oder herabgesetztem Druck nicht besteht. Es wird die Möglichkeit erwogen, daß die im Organismus verlaufenden Reduktionsprozesse der As-Körper bei vermindertem Druck rascher verlaufen u. so die höhere Toxizität bedingen. (Arch. f. exp. Pathol u. Pharmak. **110**. 66—75. 1925. Basel, Pharmak. Inst.) OPPENHEIMER.

Elsa Ryti, *Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Desinfektionskraft einiger Silberpräparate.* Desinfektionsverss. im Bereich $p_H = 5{,}0$—$9{,}0$. *Collargol, Argochrom, Argoflavin, $AgNO_3$, Argonin, Argyrol* wirken desto besser, je größer p_H ist. *Albargin*-Wrkg. ist am schwächsten bei neutraler Rk. *Protargol*- u. *Argentamin*-Lsgg. sollen von p_H unabhängig sein. (Duodecim **41**. 313—20. 1925; Ber. ges. Physiol. **32**. 832—33. Ref. YLPPÖ.) OPPENHEIMER.

Allan K. Poole, *Eine Bemerkung über die prophylaktische und therapeutische Bedeutung des Natriumsalzes der Acetyl-oxyaminophenylarsinsäure* (*Stovarsol*) *bei der experimentellen Kaninchensyphilis.* 0,5 g pro kg Lebendgewicht, innerlich appliziert, scheint eine ausgesprochene prophylakt. Wrkg. bei der experimentellen Kaninchensyphilis auszuüben. Dieselbe Dosis vermag eine beginnende syphilit. Orchitis zu heilen. (Bull. Johns Hopkins Hospital **38**. 242—53. Baltimore, Medical School.) HÜ.

S. Hirsch und **Alb. Oppenheimer**, *Über die Wirkung von Strontiumionen auf das Kalt- und Warmblüterherz.* $SrCl_2$ kann $CaCl_2$ nicht vollwertig ersetzen. Das durch reine NaCl-Lsg. zum Stillstand gebrachte isolierte Froschherz beginnt zwar wieder bei Sr-Zusatz zu schlagen, doch sind Beweise dafür gegeben, daß Sr als Antagonist des K weniger leistet als Ca. Auf die Dauer ist keine Sr-Lsg. in Kombination mit den andern Salzen der Ringerlsg. dieser gleichwertig. Am Warmblütermuskel sind die vermutlich auf unmittelbarer Herzmuskelwrkg. beruhenden schädigenden Einflüsse von Sr noch deutlicher. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **110**. 89—102. 1925.) OPPENH.

Iwao Matsuo und **Hiroshi Mizuno**, *Über den Unterschied in der biologischen Wirkung zwischen α- und β-Aminen.* 1. Mitt. Die Gefäße des Kaninchenohrs kontrahieren sich bei Phenyläthyl-α-amin stärker als bei Phenyläthyl-β-amin; doch wirkt α-Amin in schwächeren Konzz. Die Froschherzkontraktionen werden durch

α-Amin verstärkt, durch β-Amin vermindert. Der Blutdruck des Kaninchens steigt auf α- u. sinkt auf β-Amin. Darst. des Phenyläthyl-α-amins durch Red. von Benzylnitril mit Na in abs. A. Red. des Oxims des Acetophenons gab das Phenyläthyl-β-amin. Schmelzpunkt der Chlorhydrate α: 217°, β: 158°. (Acta scholae med. Kioto **7**. 11—20. 1924; Ber. ges. Physiol. **32**. 835. 1925. Kioto, II. med. clin. imp. univ. hosp. Ref. FELIX.) OPPENHEIMER.

Ryuzo Katagi, *Über die Wirkung des Camphers auf das Froschherz.* Angaben über lähmende u. erregende Dosen des Camphers am Froschherzen. Antagonist. Wrkg. gegen *Chloralhydrat, K, Cu, Chinin, Aconitin* u. *Veratrin* bestätigt. (Okayama Jagakkai-Zasshi **1925**. 653—54; Ber. ges. Physiol. **33**. 480. 1925. Ref. LOEWI.) OPP.

Hakan Rydin, *Wirkung des Nicotins auf die sympathischen und parasympathischen nervösen Systeme des Froschherzens. Einfluß des Nicotins auf die Wirkung des Adrenalins und Acetylcholins auf den Kaninchenuterus.* Neben der bekannten Wrkg. des *Nicotins* auf die Synapsen des autonomen Nervensystems läßt sich bei geeigneter Dosierung eine ausgesprochen lähmende Wrkg. auf motor. Sympathikus- u. hemmende Parasympathikusinnervation zeigen. Nicotin lähmt die Organe, an denen *Acetylcholin* angreift u. hebt die Adrenalinwrkg. auf. Die Lähmungserscheinungen von Adrenalin am nicotinisierten Herzen sind auf den Chloretongehalt des (benutzten) Adrenalins zurückzuführen. (C. r. soc. de biologie **93**. 1189—96. 1925. Upsala, Pharmak. Inst.) OPP.

S. Glaubach und **E. P. Pick**, *Über die Einwirkung des Cholins und eines Cholinesters auf den Blutdruck nach Nebennierenausschaltung. Chloracetylcholinchloridharnstoff — Cholazyl* genannt — bewirkt Blutdrucksenkung in 10-fach kleinerer Dosis als *Cholin.* Nach *Atropinisierung* Blutdrucksteigerung mit $^1/_4$ der wirksamen Cholindosis. Nebennierenentfernung beseitigt die Cholazylblutdrucksteigerung. *Ergotamin* dreht am n. u. nebennierenlosen Tier die Steigerung des Blutdrucks nach Cholazyl um. Cholin u. seine Derivv. sind als amphotrope Gifte anzusehen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **110**. 212—24. 1925. Wien, Pharmak. Inst.) OPPENHEIMER.

Herbert W. Nott, *Die Thyreoid- und Manganbehandlung: ihr Einfluß auf den abnormen Blutdruck.* Vf. berichtet über Erfolge einer kombinierten $KMnO_4$-(Injektion) u. Thyreoidextrakt- (per os) Behandlung bei arterieller Hypertonie verschiedensten Ursprungs. (Brit. Medical Journal **1925**. II. 1209—12. Birkenhead, Little Sutton.) HÜCKEL.

Richard Specht, *Die Behandlung der Bilharziosis mit dem Präparat Heyden 661 (Antimosan).* Bericht über schnelle Heilung von 2 Fällen von Bilharziosis mit *Heyden 661 (Antimosan).* Das Präparat enthält das Oxyd des 3-wertigen Sb verbunden mit Komplexbildnern aus der aromat. Reihe. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 519—20. Würzburg, Univ.) FRANK.

X. Chahovitch, *Energiestoffwechsel in der Phosphorvergiftung. Untersuchung über den Stoffwechselkoeffizienten.* Im Verlauf der P-Intoxikation sinkt der Grundumsatz wie der Gipfelumsatz, u. zwar letzterer stärker, so daß eine Verminderung des Stoffwechselquotienten einsetzt, der fast bis auf 1 sinken kann. (C. r. soc. de biologie **94**. 692—94. Belgrad, Inst. de physiol. de la Fac. des sciences.) OPPENHEIMER.

J. P. Bouckaert und **R. Appelmans**, *Die Ausscheidungskurve des Bilirubins nach intravenöser Injektion beim Hunde.* Nach plötzlichem Anstieg auf die Injektion hin senkt sich der *Bilirubingehalt* des Blutes innerhalb einer halben Stde. unter die Norm, um erst nach 2 Stdn. wieder anzusteigen. Bei der *P-Vergiftung* ist die Ausscheidung fast vollkommen gehemmt. (C. r. soc. de biologie **93**. 843—45. 1925. Louvain, Inst. de physiol.) OPPENHEIMER.

Rudolf Hürthle, *Der Stoffwechsel der Leber unter dem Einfluß der Chloroform- und Phosphorvergiftung.* Durchblutungsverss. an der überlebenden Rattenleber. In der Leber von mit Chlf. vergifteten u. noch mehr der mit P vergifteten Tiere ist die *Acetessigsäure*spaltung gehemmt. Auch eine Anhäufung von *Oxybuttersäure* ist im

Vergleich mit den n. Tieren zu bemerken, doch wird diese Erscheinung mit einer vermehrten Inangriffnahme der Vorstufen vermutlich zu erklären sein. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **110**. 153—73. 1925. Breslau, Chem. Abt. physiol. Inst.) OPP.

F. L. Campbell, *Schnelligkeit der Giftwirkung von Arsen beim Seidenwurm.* Seidenraupen erhielten aus einer Mikrobürette mit angepaßter Capillarnadel unter Druck 5 cmm pro g. Die Raupen wiegen etwa 0,01 g. Die minimal tödliche Dosis lag bei 0,005—0,0075 mg für Injektion, bei 0,02—0,025 mg As pro g bei Einspritzung in die Mundöffnung. Die Giftwrkg. erfolgt bei Injektion viel schneller als bei Einführung in den Mund. (Journ. Gen. Physiol. **9**. 433—43. Harvard Univ.) MÜLLER.

H. Handovsky, H. Schulz und **M. Staemmler**, *Über akute und chronische Schwermetallvergiftungen.* 1. Mitt. *Manganovergiftung.* Untersucht wurden *$MnCl_2$*, *Manganocitrat* u. ein *Komplexsalz des Mn* mit einem Brenzcatechinderiv. („Heyden Nr. 730“). Die akuten Wrkgg. der 3 Verbb. waren die gleichen. Bei der chron. Vergiftung war das Citrat ungleich stärker giftig. Die Ausscheidung der injizierten Menge geht mit den Faeces vor sich; die Niere ist Mn-dicht. In Galle, Eiter, Ascites-Fl. finden sich große Mengen Mn. In Milz u. Gehirn wird viel Mn abgelagert, in Leber u. Lunge wechselt der Mn-Gehalt sehr. Die chron. Vergiftung greift in der Leber, u. zwar in den Kupfferschen Sternzellen, die zuerst befallen werden (eingehende mkr.-patholog. Betrachtungen im Original) an. Die akute Vergiftung besteht in einer aufsteigenden Lähmung des Zentralnervensystems. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **110**. 265—80. Göttingen, Pharmak. u. pathol. Inst.) OPPENHEIMER.

Alexander Tscherkess und **Ek. Philippowá**, *Experimentelle Beiträge zur Pathologie des Gefäßsystems bei Bleivergiftung.* II. Mitt. *Funktionelle Veränderungen der Gefäße bei Bleivergiftung.* (I. vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **108**. 220; C. **1926**. I. 722.) Die Vasomotorenrk. isolierter Organe von mit *$PbCO_3$* per os oder *Pb-Acetat* subcutan behandelten Tieren wurde geprüft u. zwar mit *Adrenalin* u. *$BaCl_2$* als gefäßverengernden u. *Coffein*, *$NaNO_2$* u. *Chloralhydrat* als gefäßerweiternden Mitteln. Die Pb-Einw. macht sich in einer veränderten Rk. auf die Gefäßerweiterer bemerkbar. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **108**. 365—76. 1925. Charkow.) OPP.

A. Tscherkess, *Studien über den Stoffwechsel bei Bleivergiftung. Bleivergiftung und Stickstoffwechsel.* (Vgl. vorst. Ref.) N- u. Eiweißstoffwechsel ist bei experimenteller Pb-Vergiftung verändert. Bei subakuter Intoxikation: tox. Eiweißmetamorphose gesteigerte Ausscheidung N-haltiger Prodd.; bei chron. Vergiftung: erste Periode Steigerung des N-Stoffwechsels, N-Defizit, Überwiegen der Dissimilations- gegenüber den Assimilationsprozessen, zweite Periode Verminderung des Eiweißzerfalls, azidot. Stoffwechseleinstellung; [H], NH_3-Koeffizient, [PO_4] im Harn nehmen zu. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **110**. 174—97. 1925. Charkow, exp. Abt. d. Allukrain. Inst. f. Arbeitsmed.) OPPENHEIMER.

J. G. Gelman, *Klinische Beobachtungen an Bleikranken.* Die Wrkg. des Pb ist am stärksten auf das Blut, die Bleianämie ist der häufigste u. früheste Ausdruck der Pb-Vergiftung. Nur wenig geringer wird das Nervensystem geschädigt, die sich daraus entwickelnden Innervationsstörungen führen zu Störungen der Magensekretion, der Nierentätigkeit, zu akuten Gefäßstörungen u. neurospast. Krisen (Bleikolik). Hypertonie wird bei Pb-Arbeitern nicht häufiger als bei anderen Berufsarten angetroffen. Pb schädigt ferner die Zellen der parenchymatösen Organe u. führt zu troph. Veränderungen des Herzmuskels u. zum Schwund des Fettpolsters. Diese Hauptsymptome der Pb-Vergiftung sind weder beständig noch unausbleiblich, sie erscheinen nur als Episoden in der Kette der patholog. Zustände. (Arch. f. Hyg. **96**. 301—10. Moskau, Obuch-Institut f. das Studium der Berufskrankheiten.) FRANK.

Hans Lehmann, *Neue tierexperimentelle Untersuchungen über den Wert der basophilgranulierten Erythrocyten für die Frühdiagnose der Bleivergiftung.* Durch umfangreiche Verss. konnte Vf. den Beweis erbringen, daß die Erscheinung der punktierten Erythro-

cyten im Blute nicht spezif. für die Einw. von Pb ist. Es gelang, das Blutbild der Pb-Einw. bzgl. des Auftretens basophil granulierter Erythrocyten in strömendem Blute für tierexperimentell durch Stoffe hervorzurufen, die dem Körper der Arbeiter jederzeit bewußt oder unbewußt zugängig sind. Als Versuchstiere dienten Meerschweinchen, denen die verschiedensten Stoffe, wie As u. Sb per os, Glycerin, A., Kohlenstaub, $CgCO_3$, Zementstaub subcutan, durch Verfütterung u. durch die Atmungsorgane beigebracht wurden. Da das Meerschweinchen allgemein als geeignet für das experimentelle Studium des Auftretens von basophil-granulierten Erythrocyten nach Einverleibung von Pb-Verbb. gehalten wird, sind obige Ergebnisse mit ziemlicher Sicherheit auch auf den Menschen übertragbar. (Arch. f. Hyg. **96**. 321—51. Jena, Univ.) FRANK.

Arezzi Michele, *Experimentaluntersuchungen über Schwefelkohlenstoffvergiftung.* Verss. an Meerschweinchen, Kaninchen, Katzen mit oraler Applikation u. Inhalation. Nach den ersten Zuführungen bis zu 1 Monat täglich steigenden Dosen Erregungszustände, Krämpfe, dann Auftreten von Depressionszuständen. Sektion: hämorrhag. Gastritis mit Nekrosen, Nierenveränderungen. Kongestionen in Lunge, Leber u. Milz. (Boll. d. soc. med.-chir. **37**. 141—47. 1925; Ber. ges. Physiol. **32**. 833. Pavia, Istit. di anat. patol. Ref. RENNER.) OPPENHEIMER.

Piero Redaelli, *Über die pathologische Anatomie bei der chronischen Schwefelkohlenstoffvergiftung.* Nach 4-monatlicher Tätigkeit als Transporteur für CS_2 erkrankte ein Mann unter Erbrechen, das schließlich jede Nahrungsaufnahme verhinderte. Sektionsbefund: nekrotisierend-hämorrhag. Gastritis, parenchymatöse Degeneration einzelner Nierenabschnitte. (Boll. d. soc. med.-chir. Pavia **37**. 133—40. 1925; Ber. ges. Physiol. **32**. 833. Pavia, Istit. di anat. patol. Ref. RENNER.) OPPENHEIMER.

Arnold Renshaw und **G. V. Ashcroft**, *Vier Fälle von Vergiftung mit Mononitrochlorbenzol und einer durch Acetanilid in einer chemischen Fabrik mit einer Erklärung der entstehenden Vergiftungserscheinungen. Mononitrochlorbenzol* ist ein Blutgift. Möglicherweise ist seine Wrkg. auf Chloranilin zurückzuführen, das durch Hämoglobin oder im Gewebe aus dem Mononitrochlorbenzol durch Red. gebildet wird. Auch bei der Vergiftung mit Acetanilid ist wahrscheinlich das Anilin der ursächliche Faktor. Das Wesen der Vergiftung besteht 1. in der B. einer festen Verb. zwischen Gift u. Hämoglobin, daher Cyanose u. Collaps wegen O_2-Mangel, 2. in dem Daniederliegen der Tätigkeit des Knochenmarks (hoher Färbeindex, Abnahme der Zahl der roten Blutkörperchen), daher die allmählich entstehende Anämie u. Dyspnoe bei Anstrengung. (Journ. Ind. Hygiene **8**. 67—73.) K. BÖRNSTEIN.

K. B. Lehmann und **Ludwig Schmidt-Kehl**, *Die Mono- und Dinitrophenole als gewerbliche Gifte; ihre Eintrittswege in den Organismus und die paradoxe Totenstarre bei fehlender Säurebildung.* Unter Mitarbeit von: **Eduard Keibel, Fritz Levy, Kaspar Niggemeier, Karl Smitmans** und **Hasegawa**. Schilderung eines Falles von gewerblicher Orthoparanitrophenol-Vergiftung mit tödlichem Ausgang. Katzen vertrugen pro kg Körpergewicht, subcutan injiziert: *p-Nitrophenol* ca 100 mg, *o-Nitrophenol* ca. 200 mg, *o,p-Dinitrophenol* ca. 20 mg, *o-Dinitrophenol* ca. 20—25 mg. Per os gegeben ist die Toleranz ca. 50% höher. Bei den um $^1/_4$ höheren Dosen obiger Substanzen tritt im allgemeinen der Tod ein. Gleichzeitig aufgenommener A. verstärkt die Wrkg. Die wochenlange Einatmung einer Luft, die bei Zimmertemp. mit dem Dinitrophenoldampf gesättigt war, erwies sich als unschädlich. Die für die Wrkg. von der Haut aus erforderlichen Dosen von p-Nitrophenol u. o,p-Nitrophenol waren ca. 10-mal so groß wie bei subcutaner Darreichung. Zusatz von Schweinefett zu diesen lipoid-l. Stoffen steigerte ihre Wrkg. beträchtlich. Kumulative Wrkg. wurde nicht beobachtet, eher eine Gewöhnung. Der Tod erfolgt an innerer Erstickung, Blutveränderungen waren nicht überall nachweisbar. Mit Ausnahme des o-Nitrophenols erzeugen die obigen Substanzen äußerst rasch auftretende Totenstarre, die sich von den

bisher bekannten Formen der chem. Muskelstarre dadurch unterscheidet, daß sie nicht über die Milchsäurebildung, sondern bei nahezu neutraler Rk. erfolgt. Gewerblich kommt die Vergiftung durch Aufnahme auf dem Atmungswege infolge der äußerst geringen Verstaubbarkeit kaum in Betracht, nur ganz unachtsames Arbeiten könnte dem Arbeiter wirksame Mengen in die Respirationsorgane schleudern. Ebenso fraglich für die Praxis bleibt die Aufnahme vom Verdauungskanal aus. Sicher ist wohl, daß eine gewisse Hautbeschaffenhait, verbunden mit nachlässigem Fabrikbetrieb, genügende Mengen aufzunehmen gestattet. Jedenfalls müssen mehrere Umstände zur Erkrankung zusammentreffen, wie Arbeitsweise, Hautbeschaffenheit, Kleidung, A.-Aufnahme. Das Bestehen einer konstitutionellen Disposition erscheint fraglich. Prophylakt. notwendig ist Bekämpfung des Fabrikstaubs, Reinlichkeit der Haut u. häufiger Wechsel der Arbeitskleidung. (Arch. f. Hyg. **96**. 363—88. Würzburg, Univ.) Fr.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Anton Hogstad jr., *I. Studien über das sogenannte „Western"-(Süd-Dakota-)öl des amerikanischen Wurmsamens* (= Oleum Chenopodii, Referent). II. *Destillationsbericht über das Jahr 1924.* III. *Ursprung, Natur und physiologische Rolle des ätherischen Öls.* (Amer. Journ. Pharm. **98**. 188.) Rojahn.

Frank Wokes, *Der Gebrauch von Trocknungsmitteln in der Pharmazie.* Vf. beschreibt ein mit Schraubdeckel versehenes Glas-Trocknungsgefäß, dessen Boden mit einer Schicht $CaCl_2$ bedeckt ist u. in dem ein Stoffbeutel zur Aufnahme der Drogen u. pharmazeut. Zubereitungen hängt. Als Trockenheitsindicator dient ein Röhrchen mit entwässertem $CuSO_4$. Die in dem Gefäß aufbewahrten Drogen behalten Farbe u. Aroma, Jodsalze blieben monatelang farblos, Organpräparate unverändert. (Pharmaceutical Journ. **116**. 480—82.) Rojahn.

P. Siedler, *Zur Auswahl der Eisenpräparate unter Berücksichtigung des derzeitigen Standes der Eisenfrage.* Zusammenfassender Bericht. (Pharm. Ztg. **71**. 589—91. Zehlendorf.) Rojahn.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Antistenin* (Chem.-pharm. Fabrik Trenka, Wien), Tabletten aus Rhodan-Papaverin-Theobromin. Bei Stenokardie u. Arteriosklerose. — *Argacid* (norweg. Ursprungs), angeblich Ag-Glucosidboralbuminat, in dem das Ag kolloid gebunden, Eiweiß das Schutzkolloid ist. Ag-Gehalt etwa 21%. Antigonorrhoikum. *Avus Salbe* (Dr. Beust u. Schwarzenbach, Zürich), enthält in %: 64,57 Olivenöl, 32,28 Mennige, je 1,05 Bernstein, Alaun, Campher. Gegen Furunkeln, Verletzungen usw. — *Benzol*, wird zur Behandlung der sekundären Anämie u. zur Unterstützung der As- u. Fe-Therapie empfohlen. Besonders bei Blutungen soll Benzol in Dosen von täglich 1—1,5 g erfolgreich sein. — *Elmocid* (Chem. Fabrik u. Seruminstitut Bram, Ölzschau b. Leipzig), reizlose physiolog. Salzlsg. angeblich erzielt durch „hochwirksame p_H". In der Chirurgie, Gynäkologie, zu Mundspülungen usw. — *Lactinin*, ein weißes, in W. l. Pulver aus Al-Laktat. Ersatz für Al-Acetat. — *Percoclin* (Vogesen-Apotheke, Basel 12), laut Angabe „klares haltbares 50%ig. Bromoformpräparat auf der Basis von Thymus u. Drosera". Gegen Keuchhusten. — *Palliacol* (Dr. A. Wander, G. m. b. H., Osthofen [Rheinhessen]), neue Bezeichnung für *Alucol*, kolloides Al-Hydroxyd. — *Pankreas-Dispert-Pflaster* (Krause Medico, G. m. b. H., München), nach Art der Guttaplaste hergestellt, u. *Pankreas-Dispert-Salbe* werden bei Hauttuberkuliden, Lupus usw. empfohlen. — *Plenocain* (Chemische Fabrik Syngala, Wien), bisher als Pancain bezeichnet, ist Novocain DAB V. — *Rosmarol* (Chemische Fabrik Krewel u. Co., G. m. b. H., Köln a. Rh.), Gemisch von Ol. Rosmarini, Ol. Gaultheriae u. Mitin. Gegen rheumat. Erkrankungen. — *Sulfojodetten* (Apotheker H. Velter, Fabrik chem. pharm. Präparate, Cassel u. Uslar), Jodschwefeltabletten nach Prof. Bier in verschiedenen

Stärken. Gegen Furunkulose, Akne u. in der Kropfprophylaxe. — *Supersan* (Kronen-Apotheke, Breslau, Neue Schweidnitzerstr.), Gemisch von 5 g Menthol u. 10 g Eucalyptol in Ol. Dericini (durch längeres Erhitzen auf 300° mit Mineralölen mischbar gemachtes Rizinusöl). Bei Erkrankungen der Atmungsorgane, Pneumonien jeder Art, Lungengangrän. — *Tophosamyl* (Chem. Fabrik Richter A. G. Budapest), Gemisch von Phenylchinolincarbonsäure (Tophosan = Atophan) mit Na-Salicylat in Ampullen zu 5 ccm. Gegen Gicht Rheuma u. Neuralgien. — *Vaccinoseroform* (Prof. Dr. Georg Meyer, Dillingen a. D.), Mischung von tier. Seren u. einer möglichst großen Zahl verschiedenartiger Vaccinen von aus dem Menschen gezüchteten Bakterien, endlich aus einer Anzahl Stämmen von Milchsäurebacillen, die dem Präparat lebend beigesetzt wurden. Zur antisept. Behandlung der diffusen Peritonitis. (Pharm. Zentralhalle **67**. 314—15.) Rojahn.

K. R. Dietrich, *Ergebnisse der Untersuchung einiger Spezialitäten. Sklerokaust* (Dr. H. Heinricy u. Co., Berlin-Hannover), Tabletten laut Angabe je 0,6 g KNO_3, 0,9 g $NaHCO_3$, 0,015 g $NaNO_2$, 0,05 g KJ. Die Unters. bestätigt diese Angaben. — *Laxakaust* (Dr. Heinricy u. Co., Berlin, Hannover), das Präparat dürfte der angegebenen Zus. entsprechen: 0,05 g Extr. Aloes, 0,025 g Extractum Rhei, 0,05 g Extract. Frangulae sicc. pro Pille. (Apoth.-Ztg. **41**. 529. Wettiner Apotheke, Berlin.) R.

H. S., *Neuere Verwendung von Alkaloiden in der Kosmetik.* 5—10% Chinin enthaltende Creme sind gut geeignet zum Schutze gegen parasitäre Bartflechte, ferner gegen Sonnenbrand. Hierfür kann auch Äskulin angewendet werden. Zwei Zubereitungsvorschriften. (Seifensieder-Ztg. **52**. 1045. 1925.) Heller.

Erich Lublinski, *Richtlinien zur Herstellung von Hautcremes.* Die Ammoniakverseifung geht am leichtesten vor sich, das sich aus der fertigen Creme entwickelnde NH_3 stört jedoch, auch tritt nicht selten Braunfärbung ein. Empfohlen wird die Pottascheverseifung des Stearins in alkoh. Lsg. Glyceringehalt nicht über 20%. Da Glycerin hygroskop. ist, so ist ihm Tragantgummi in Mengen bis zu 0,5% vorzuziehen. Sogen. Nachtcreme bereitet man zweckmäßig mit süßem Mandelöl, wobei „Aktivin" als Konservierungsmittel wertvoll ist. Die Parfümierung hat auf die hautreizenden Eigenschaften mancher Duftstoffe Rücksicht zu nehmen. (Seifensieder-Ztg. **53**. 310—12. Malmö.) Heller.

August Sigl, *Die Pyelographie mit Jodipin.* 20% Jodipinlsg. ist ein ausgezeichnetes Kontrastmittel zur Darst. des Nierenbeckens, es wird ohne Beschwerden vertragen u. in 3—4 Stdn. vollständig ausgeschieden. (Münch. med. Wchschr. **73**. 617 bis 618. Laningen, Donau, Bezirkskrankenhaus.) Meier.

William C. Cook, *Die Wirksamkeit einiger Paraffine zum Einfangen von Fliegen.* Vf. studiert die Anziehungskraft, die aliphat. Alkohole u. ihre Ester auf Fliegen ausüben. Mit steigendem Kp. fällt die Anziehungskraft. Die CH_2-Gruppe im Säureradikal verringert die Wrkg. stärker als im Alkoholradikal. Verbb. mit Seitenketten sind wirksamer als ihre n. Isomeren. (Journ. Agricult. Research **32**. 347—58. Montana Agric. Exp. Stat.) Trénel.

W. Olszewski, *Das neue Ammoniak-Chlorgas-Entkeimungsverfahren.* Kurzer Bericht. Durch NH_3 u. Cl_2 im Verhältnis 1,5 : 1 wurde ungefähr doppelte Entkeimungswrkg. erzielt als durch Cl_2 allein. (Pharm. Zentralhalle **67**. 312—13.) Rojahn.

M. Woelm A.-G., Spangenberg, Deutschland, übert. von: **Martin Hahn**, Berlin, *Aufbewahrungsgefäß für in Lösung leicht zersetzliche Stoffe.* (**A. P. 1 570 346** vom 28/3. 1923, ausg. 19/1. 1926. — C. **1923**. II. 704 [Martin Hahn].) Kausch.

Haco-Gesellschaft A.-G. Bern, Bern, Schweiz, übert. von: **Oscar Bally**, Basel, Schweiz, *Arsenhaltige Eiweißderivate.* (**A. P. 1 581 826** vom 23/11. 1923, ausg. 20/4. 1926. — C. **1925**. II. 1778 [E. P. 208143 usw.].) Schottländer.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden (Erfinder: **Hans Schmidt**, Radebeul-Oberlößnitz), *Lösliche organische Antimonverbindungen.* (**D. R. P. 423 133** Kl. 12q vom 25/3. 1923, ausg. 20/4. 1926. — C. **1925**. II. 1777.) Sch.

William Church Davis, Berkeley, California, V. St. A., *Herstellung eines Heilmittels gegen Obstipation.* Kleie wird mit neutralen Mineralölen, wie Paraffinöl, zu einer weichen, butterartigen M. verrieben u. zu Brot verbacken. — Das Prod. befördert den Stuhlgang, auch auf mechan. Wege, u. regt die Peristaltik an. Die schädliche Nebenwrkg. des Paraffinöls wird durch die Kleie beseitigt. Diese dient als Absorptionsmittel für das Öl. (**A. P. 1 580 021** vom 16/9. 1925, ausg. 6/4. 1926.) Schottländer.

Ralph Kirkman, Brooklyn, N. Y., *Hautentfernungsmittel* in Form einer stabilen, homogenen Masse aus einer Lsg. von K_2CO_3, Stärke u. Glycerin. (**A. P. 1 581 317** vom 15/5. 1925, ausg. 20/4. 1926.) Kausch.

Ernest Muehlberg, Chicago, Illinois, V. St. A., *Mittel gegen Ekzeme*, bestehend aus Kartoffelmehl u. Holzasche. — Das Prod. wird auf die erkrankten Hautstellen aufgepudert. (**A. P. 1 579 562** vom 25/10. 1923, ausg. 6/4. 1926.) Schottländer.

Friedrich Grossmann, Budapest, *Seifen- und ölfreie Desinfektionsmittel.* Wss. Formaldehydlsgg. werden kohlensaure Alkalien zugesetzt. Die baktericide Wrkg. der Mischungen übertrifft die von alkalifreien Formaldehydlsgg. erheblich. (**Oe. P. 102 552** vom 13/7. 1923, ausg. 25/2. 1926. Ung. Prior. 17/7. 1922.) Kühling.

American Electro-Osmosis Corp., New York, übert. von: **Wilhelm Ruppel**, Berlin, *Sterilisationsverfahren.* (**A. P. 1 577 659** vom 4/8. 1921, ausg. 23/3. 1926. — C. **1921**. II. 204.) Kühling.

André Leseurre, Frankreich, *Sterilisationsverfahren.* Die Sterilisation von aus rostendem Metall bestehenden Instrumenten mittels h. Luft, welche mit den Dämpfen einer flüchtigen Fl. beladen ist, erfolgt unter Bedingungen, unter denen jede Kondensation von Wasserdampf auf den Instrumenten ausgeschlossen ist. (**F. P. 30 292** vom 4/3. 1925, ausg. 31/3. 1926. **Zus. zu F. P. 556 048.**) Kühling.

G. Analyse. Laboratorium.

Ludwig Moser und **Wladimir Maxymowicz**, *Erfahrungen über die Verwendbarkeit der Porzellanfiltertiegel in der Gewichtsanalyse.* Die Forderung der Gewichtskonstanz ist erfüllt, über Angreifbarkeit durch Laugen u. Na_2CO_3-Lsgg. Tabellen im Original. Der etwas erhöhten Angreifbarkeit durch Laugen gegenüber den Glasfiltertiegeln steht die Verwendbarkeit bis zur Rotglut gegenüber. Die Filterzeit ist durch die D. der Filterplatte nicht übermäßig verlängert. Vf. führt die Bestst. an, die mit Porzellanfiltertiegeln mit gutem Erfolg durchgeführt wurden. (Chem.-Ztg. **50**. 326—27. Wien.) Jung.

—, *Destilliertes Wasser.* Beschreibung der App. zur Herst. von dest. W. der Thompson & Capper, Ltd., Brown & Son (Alembic Works, Ltd.) u. Bennett, Sons & Shears, Ltd. (Chemistry and Ind. **45**. 297—98.) Jung.

J. R. Hosking und **W. F. Short**, *Ein neuer Schmelzpunktsapparat.* Thermometer mit Capillare hängen in einem etwas weiteren Glasrohr, durch das Luft gesaugt wird, die vor dem Eintritt in einem Cu-Spiralrohr mittels Brenner auf Tempp. bis 400° erhitzt werden kann. Durch einen Regulierhahn lassen sich beliebige Mengen k. Luft zusetzen u. somit recht konstante Tempp. innehalten. Abb. im Original. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T. 89—90. Auckland, Neu-Seeland, Univ.) Heller.

D. R. Sperry, *Eine neue Methode zur Durchführung von Filtrationsproben.* Vf. beschreibt eine Laboratoriumsfilterpresse für exakte Verss. Figg. im Original. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 276—79. Batavia [Ill.].) Grimme.

A. Karssen, *Ein Laboratoriumsrührer.* Der Rührer besteht aus 2 Y-förmigen Röhren von 7—8 mm Durchmesser, die mit ihren Köpfen aufeinander gesteckt um

die senkrechte Achse rotieren. Wrkg.: Gleichmäßiges, kräftiges Rühren ohne Randwulst. (Chem. Weekblad **23**. 232. Amsterdam, Univ.) Groszfeld.

R. L. Stehle, *Eine modifizierte Vorrichtung zur Regelung des konstanten Niveaus.* Vf. hat die Konstruktion seines früher beschriebenen App. (vgl. Ind. and Engin. Chem. **17**. 466; C. **1925**. II. 749) noch etwas vereinfacht. (Science **63**. 404. Mc Gill Univ.) Jo.

Bradford Noyes, **jr.**, *Ein verbessertes Mc Leod-Manometer.* Vf. beschreibt ein ganz aus Glas bestehendes Mc Leod-Manometer, das im wesentlichen von der üblichen Bauart ist. Durch kleine Abänderungen ist das Manometer leichter zu bedienen als die meisten anderen. Vgl. die Figur im Original. (Science **63**. 404—05. Rochester [N. Y.], Taylor Instrument Co.) Josephy.

J. Maan, *Abgeänderte Ausführungsform der Wagnerschen Reaktion mit Abkühlung durch flüssige Luft.* Beschreibung einer Vorr., bei der eine Vermischung der fl. Luft mit PAe. vermieden u. doch eine gleichmäßige Kühlung erreicht wird. Die fl. Luft wird durch im PAe. befindliche Cu-Spiralen geleitet. (Chem. Weekblad **23**. 231—32. Delft, Techn. Hochschule.) Groszfeld.

Alfred Stock und **Gerhard Ritter**, *Gasdichtebestimmungen mit der Schwebewage.* I. *Verschiedene Wageformen, ihre Leistungsfähigkeit und Herstellung.* (Vgl. Stock u Siecke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 562; C. **1924**. I. 2082.) Die Schwebewage bietet bei der Gasdichtebest. gegenüber den Methoden der Gaswägung so wesentliche Vorteile, besonders beim Arbeiten mit dem von Stock u. Mitarbeitern (vgl. Stock, Ber. Dtsch Chem. Ges. **54**. Abt. A. 142; C. **1921**. III. 208) ausgebildeten Vakuumverf., daß sie allgemein angewandt werden sollte. Vff. beschreiben zwei Ausführungsarten: eine *einfache Schwebewage* für gewöhnliche Zwecke der analyt. u. präparativen Chemie, mit ihr läßt sich die D. eines Gases schon an wenigen Kubikzentimetern schnell auf mindestens $1^0/_0$ genau ermitteln; u. eine *Präzisions-Schwebewage*, welche die Gas-D.D. bis auf $^1/_{100}{}^0/_0$ genau zu bestimmen erlaubt. — Bzgl. der Forderungen, die der Wagebalken erfüllen muß, damit die Wage möglichst empfindlich ist, unterscheiden sich die Verhältnisse wenig von denen bei einer gewöhnlichen Wage. Als Material für die Schwebewage benutzen Vff. gewöhnliches Glas, beim Präzisionsinstrument Quarz. Der Wagebalken trägt an einem Ende eine dünnwandige Hohlkugel, das andere Ende ist zu einem Zeiger ausgebildet, welcher vor einem Glasmaßstab spielt. Die Schwingungsvorr. besteht aus zwei Stahlspitzen, welche in am Wagengestell befestigte Korundnäpfchen gelagert sind. Das Ganze, Wagebalken mit Gestell, läßt sich mit geringer Reibung in ein gläsernes Gehäuse schieben, welches noch ein Thermometer enthält u. durch ein Rohr mit dem Vakuumapp. u. dem Manometer verbunden ist. Bei den Messungen ist auf möglichst konstante Temp. zu achten, am besten wird bei 0° gearbeitet. Als Vergleichsgas hat sich Äthylen bewährt. — An Hand von Beispielen erläutern Vff. ausführlich die Arbeitsweise mit der Schwebewage; zahlreiche Abbildungen verdeutlichen die Ausführungen. — Um die Nullpunktseinstellung zu erleichtern, kann auch eine magnet. Nullpunktsregelung angewandt werden. In der *Magnetschwebewage* der Vff. befindet sich im Innern des zu einem flachen Dreieck ausgebildeten Wagebalkens ein stabförmiger Magnet. Durch Annäherung eines Dauermagneten an das Wagegehäuse läßt sich jede gewünschte Gleichgewichtslage erreichen; auch durch Änderung der Stromstärke bei einem Elektromagneten, welcher fest steht, gelangt man zum gleichen Ziel. — Der Magnetismus kann nicht nur zur Nullpunktsregelung der Schwebewage, sondern auch unmittelbar zur Wägung benutzt werden. — Zum Schluß bringen Vff. zahlreiche Winke für die Anfertigung von Schwebewagen. (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 333—67. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst.) Ulmann.

Meysahn, *Die Neuerungen am Eintauchrefraktometer.* Um den Meßbereich des *Eintauchrefraktometers* zu verbreitern, hat es Löwe („Techn. Fortschrittsberichte“ Band **6**, opt. Messungen) mit auswechselbaren Prismen versehen, so daß es den Meß-

bereich des Milch- u. des Butterrefraktometers gemeinsam umfaßt. Eine weitere Neuerung ist die Verwendung der Durchflußküvette nach GOLDBACH, die hauptsächlich für die refraktometr. Unters. großer Reihen ähnlicher Proben bestimmt ist. (Vgl. nachf. Ref.) (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **55**. 49—51.) RÜHLE.

W. Meysahn, *Die Refraktometrie im Brauereilaboratorium.* Vf. erörtert einige Neuerungen am *Eintauchrefraktometer* (vgl. vorst. Ref.) u. dessen Anwendung im Brauereilaboratorium, insbesondere zur Unters. von Malzextrakt nach UTZ u. zur Best. des Alkohol- u. Extraktgehaltes im Biere nach ACKERMANN. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **49**. 59—61.) RÜHLE.

R. W. French, *Einfluß von Konzentrationsänderungen bei Farbstoffen in Lösung auf die quantitative spektrophotometrische Bestimmung. Methylenblau.* Mit Methylenblau angestellte Verss. ergaben, daß Veränderungen der Konz. des Farbstoffs innerhalb der üblichen Vers.-Grenzen von 2—10 Teilen auf 1 Million Lösungsmm. von großem Einfluß auf die erhaltenen Auslöschungswerte sind. Vergleichsbestst. sollen immer in gleicher Konz. ausgeführt werden. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 298—99. Washington [DC.].) GRIMME.

Clemens Schaefer und **Arnold Herber**, *Die Plattenringe der optisch zweiachsigen Krystalle.* (Ztschr. f. techn. Physik **7**. 98—105. Marburg. — C. **1926**. I. 1856.) ENSZ.

Robert F. Mc Crackan, **Emanuel Passamaneck** und **Kate E. Harman**, *Vereinfachung colorimetrischer Berechnungen.* Zur Berechnung colorimetr. Bestst. läßt sich die von der Klett Manufacturing Company herausgegebene Tabelle von BENEDICT bei physiolog. Fll. mit Vorteil verwenden. Vgl. auch die Schrift von ALBERT P. MATHEWS, „Physiol. Chemie" 1925, New York, Verlag von WILLIAM WOOD and Co. u. die Arbeiten von FALISI, J. VINCENT u. VERA A. LAWTON, „Tabellen zur Berechnung bei Blutunterss." (J. Lab. and Clin. Med. **9**. 566—71 [1924].) (Journ. Chem. Education **3**. 416—18.) GROSSMANN.

James W. Mc Bain, **Olive E. Dubois** und **Kathleen G. Hay**, *Der Salzfehler von Indicatoren hervorgerufen durch alkalische Standardpufferlösungen.* Bei Vergleichen von reinen NaOH-Lsgg. mit Standardpufferlsgg. ergibt sich colorimetr. gemessen ein großer Unterschied im p_H, bis zu zwei ganzen Einheiten. Nur *Alizaringelb G*, *Tropäolin O* u. *Thymolviolett* waren ziemlich gleich. Mit den meisten macht man in den alkal. Gebieten grobe Fehler. Sie sind daher dafür nicht zu gebrauchen. (Journ. Gen. Physiol. **9**. 451—65. Bristol.) MÜLLER.

M. J. Bradley, **C. Z. Rosecrans** und **R. M. Corbin**, *Theoretischer und registrierter Druck bei Bestimmungen mit der Sauerstoffbombe.* Unter der Annahme, daß ca. 50% der Hitze bis zur Erreichung des Höchstdruckes bei Bestst. mit der O_2-Calorimeterbombe verloren gehen, läßt sich der zu erwartende Druck mit ziemlicher Genauigkeit vorher berechnen. Von großem Einflusse ist auch das Material des Tiegels, welcher die zu verbrennende Fl. enthält. Am besten hat sich hierbei Pt bewährt. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 307—09. Urbana [Ill.].) GRIMME.

Elemente und anorganische Verbindungen.

L. Cohen, *Die Halogenbestimmung nach ter Meulen-Heslinga.* Das lästige Entweichen der Salmiaknebel kann durch Einfügung eines lose angedrückten u. darauf angefeuchteten Asbestpfropfens vermieden werden. Die Quarzröhre braucht dann nur 50 cm lang zu sein. (Chem. Weekblad **23**. 232—33. Delft, Techn. Hochsch.) GROSZ.

I. M. Kolthoff, *Über die Mikrotitration von Jodiden mit Jodat und die Bestimmung von Jod und Ferroeisen in Jodeisensirup.* Die früher (Mikrochemie **3**. 75. C. **1926**. I. 1858) mitgeteilte abgeänderte Jodidbest. nach LANG, die darauf beruht, daß Jodid durch Jodat bei Ggw. von HCN zu Jodcyanid umgesetzt wird, ist nicht direkt anwendbar bei Ggw. anderer oxydierbarer Substanzen. In solchen Fällen kann die umgekehrte Rk., Oxydation des Jodids zum Jodat u. Titration des letzteren mit Jodid

angewandt werden. Als Oxydationsmittel kann HOCl benutzt u. dessen Überschuß durch Verkochen entfernt werden. Nach Zufügen von HCl bis zur Konz. 1-n. wird mit eingestellter Jodidlsg. solange titriert, bis die anstatt Stärke zugegebene CCl_4-Schicht schwach violett gefärbt wird. 0,1 g J kann noch mit einer Genauigkeit von $1^0/_0$ ermittelt werden. Da Fe^{II} zu langsam durch Jodat oxydiert wird, muß zur Best. von *Jodeisensirup* folgendermaßen verfahren werden: Zu 10 ccm der Fl. wird eine Mischung von 80 ccm W., 10 ccm $25^0/_0$ig. H_3PO_4 u. 5 ccm $10^0/_0$ig. KCN-Lsg. gefügt, dann mit $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ bis zur Rotfärbung titriert, worauf KJ zugegeben u. das ausgeschiedene J mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfat titriert wird. (Stärke als Indicator.) Bei Verbrauch von *a* ccm $KMnO_4$ u. *b* ccm Thiosulfat errechnet sich der J-Gehalt zu $b \cdot 12,69$ mg u. der Fe^{II}-Gehalt zu $(a—b) \cdot 5,58$ mg. Zucker hat nur recht geringen Einfluß auf das Resultat. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 164—66. Pharmaz. Labor. d. Universität Utrecht, Holland.) Rojahn.

N. Schoorl, *Identitätsreaktion auf Natrium.* Die Fällungsrk. mit Oxalat führt Vf. wie folgt aus: 0,5 g des festen Salzes werden im Reagenzglase mit 2,5 ccm einer K-Oxalatlsg. (1:5) übergossen u. geschüttelt. Na-Salze bilden mikrokrystallin. Nd., der leicht schweben bleibt (milchige Fl., u. Mkr. feine Nädelchen). Borax reagiert nicht, langsam $Na_4P_2O_7$, Na_2HAsO_4, $NaHCO_3$, NaK-Tartrat, Na-Glycerophosphat. — Hinweis auf das bekannte u. nicht minder brauchbare K-Pyroantimoniatreagens auf Na. (Pharm. Weekblad **63**. 555—60. Utrecht, Univ.) Groszfeld.

E. C. Wagner, *Die Wertbestimmung von Bariumsuperoxyd.* Zur Wertbest. von BaO_2 kommen vor allem 2 Methoden in Frage: 1. Permanganatmethode. 0,25 bis 0,3 g BaO_2 werden in 400 ccm Becherglas mit 50 ccm W. übergossen u. mit 200 ccm Titrationslsg. versetzt. Titrieren mit $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$-Lsg. auf bleibende Rotfärbung. Blinder Versuch ohne BaO_2-Zusatz. Als Titrationsfl. haben sich folgende Lsgg. bewährt: a) 50 ccm konz. HCl, 1 ccm $10^0/_0$ig. $MnCl_2 \cdot 6\,H_2O$-Lsg. zu 1 l. — b) 25 ccm HCl, 10 ccm $85^0/_0$ig. H_3PO_4, 1 ccm $MnCl_2$-Lsg. zu 1 l. — c) 50 ccm $85^0/_0$ig. H_3PO_4, 1 ccm $10^0/_0$ig. $MnCl_2$-Lsg. zu 1 l. Die H_3PO_4-haltigen Lsgg. sind in bezug auf die Genauigkeit des Resultats nicht so von der Temp. abhängig. Sie geben bei 10—40° prakt. übereinstimmende Werte, während bei Lsg. a) das Resultat mit steigender Konz. fällt. — 2. Jodometrische Methode. 0,25 g BaO_2 werden in 250 ccm Erlenmeyer nach Zusatz von 100 ccm W. schnell mit 15 ccm $10^0/_0$ig. KJ-Lsg. u. 5 ccm konz. HCl oder 10 ccm $85^0/_0$ig. H_3PO_4 versetzt. Unter Verschluß $^1/_2$ Stde. stehen lassen u. mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfat gegen Stärke titriert. Die höchsten Werte wurden beim Arbeiten mit H_3PO_4 erhalten, sie erreichen jedoch nicht die $KMnO_4$-Werte. Deshalb wird die erste Methode bevorzugt. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 972—74. 1925. Philadelphia [PA.].) Grimme.

Wilhelm Moldenhauer, *Analyse von Chloriden durch Überführung in Carbonate bezw. Oxyde mittels Oxalsäure.* Unter Mitarbeit von **E. Klein**. Die Überführung in Carbonate bezw. Oxyde geht bei *NaCl, KCl, $MgCl_2$* u. *$CaCl_2$* durch Eindampfen mit Oxalsäure quantitativ vor sich, so daß das Verf. zur Titration, bei Mg u. Ca auch zur gravimetr. Best. verwendet werden kann. Das Verf. kann zur indirekten Best. von *Na* u. *K* benutzt werden. Zur Berechnung dient die gegebene Summe der Chloride u. die bei der Titration verbrauchte Säuremenge, die einer äquivalenten Menge Cl entspricht. Bei der Trennung von *Mg* u. *Ca* ist der Säureverbrauch bei der Titration des L. etwas zu hoch, des Unl. zu niedrig, so daß sich das Verf. für eine quantitative Trennung nicht eignet. Bei der techn. K-Best. spielt das geringe Inlösunggehen des Mg keine Rolle. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 557—59. Darmstadt, Techn. Hochsch.) Ju.

Alan E. Cameron, *Bestimmung von Arsen in Stahl.* 5 g Stahlspäne erwden in 500 ccm Rundkolben in HNO_3 (D. 1,2) gel., die Lsg. zur Trockne verdampfen u. Rückstand bis zum Aufhören nitroser Dämpfe erhitzen. Lösen in 100—150 ccm konz. HCl, Zugeben von 20 g CuCl u. abdest. von 75 ccm, sodann nach Zusatz von

abermals 50 ccm HCl von weiteren 50 ccm. Destillat mit konz. NaOH alkalisieren, schwach ansäuern mit konz. HCl u. Neutralisieren mit $NaHCO_3$-Lsg. Abkühlen u. gegen Stärke mit Jodlsg. (1.275 g Jod + 2 g KJ zu 1 l) titrieren. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 965—66. 1925. Cambridge, [Mass.].) GRIMME.

Suzanne Veil, *Die Veränderung der Metallhydroxyde in Wasser, verfolgt durch Messungen des Magnetismus.* (Vgl. Rex. Scientifique **64**. 8; C. **1926**. I. 2220.) Nachzutragen ist: Die Darst. des $Fe(OH)_3$ geschah durch Fällung einer Lsg. von $Fe(NO_3)_3$ in der Kälte mit NH_4OH, rasches Dekantieren mit k. W. u. Trocknen über H_2SO_4. Es ist braun u. enthält 3 Moll. W. Das Oxyd wurde durch Erhitzen auf 500—600° er halten. Das Hydroxyd bezogen auf den Gehalt an Fe ist magnetischer als das Oxyd. (Ann. de Chimie [10] **5**. 135—56.). ENSZLIN.

E. Griffiths-Jones, *Das Vorkommen von Blei und Arsen im Brechweinstein.* Angabe von Methoden zum Nachweis von *As* u. *Pb* im *Brechweinstein.* (Lancet **210**. 194. Cairo, Gesundheitsamt.) FRANK.

Luis Rossi, *Gravimetrische Bestimmung des Wismuts durch die Methode von Vanino; Korrektionskoeffizient.* Um die der Wirklichkeit entsprechenden Mengen Bi zu erhalten, sind die Analysenwerte der Methode mit 0,9925 zu multiplizieren. (Bol. del inst. de med. **1**. 438—40. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 814. Ref. ROSSI.) OPPENHEIMER.

Organische Substanzen.

R. Binaghi, *Apparat zur Bestimmung aktiver Wasserstoffionen in organischen Verbindungen.* Bekanntlich reagieren die Grignardschen organ. Mg-Verbb. vom Typus RMgX mit allen substituierbaren H enthaltenden Verbb. quantitativ unter B. von KW-stoffen. Bei Gelegenheit der Unters. Grignardscher *Mg-Urethanverbb.*, über die später noch berichtet wird, hat der Vf. eine im Gegensatz zu früheren Bestst. verschiedener Autoren sehr genaue Methode zur Ermittlung substituierbaren H in organ. Verb. ausgearbeitet: Auf die vom Vf. zur Messung der Gesamt-CO_2 in Trinkwässern benutzte, von einem Kühler umgebene Gasbürette wird ein Zweiwegehahn gesetzt, von dem ein Auslaufrohr rechtwinklig umgebogen ist; ferner wird der Rückflußkühler des zur Ausführung der Grignardrk. bestimmten, ca. 150 ccm fassenden Rundkolbens oben durch einen mit einem Dreiwegehahn versehenen Stopfen abgeschlossen; das in Richtung des Hahnkükens verlaufende Rohr des Dreiwegehahns ist mit einer kleinen als Ventil dienenden H_2SO_4-Waschflasche verbunden, während das noch freie Auslaufrohr des Dreiwegehahns ebenfalls rechtwinklig umgebogen u. gasdicht an das rechtwinklig gebogene Rohr des Zweiwegehahns angeschlossen ist. Während der Herst. der Mg-Verb. steht der Dreiwegehahn so, daß Kolben u. Kühler gegen die Bürette abgeschlossen, aber mit der H_2SO_4-Waschflasche direkt verbunden sind. Ist die Herst. beendet, so wird der Dreiwegehahn geschlossen u. der Kolben in ein Bad mit Kühlwasser von gleicher Temp. wie das die beiden Kühler durchlaufende W. gebracht. Durch Drehung des Dreiwegehahns wird darauf Verb. zwischen dem Kolben u. der Bürette hergestellt. Das sich bei Einw. der H enthaltenden Verb. allmählich entwickelnde Gas tritt in die Bürette über; nach Beendigung der Gasentw. wird der Zweiwegehahn der Bürette geschlossen u. durch Heben des an die Bürette angeschlossenen Niveaugefäßes das Vol. abgelesen. Als Sperrfl. eignet sich gesätt. NaCl-Lsg. (Annali Chim. Appl. **15**. 432—34. 1925. Cagliari, Univ.) LEHM.

I. M. Kolthoff und **Conmar Robinson**, *Die Bestimmung von Nitrokörpern durch Reduktion mit Titantrichlorid bei Zimmertemperatur.* Es wird eine titrimetr. Methode zur Best. von Nitrokörpern mit $TiCl_3$ bei Zimmertemp. angegeben. Die Lsg. der Nitrokörper wird mit 30 ccm einer 20°/₀ig. Na-Citratlsg. versetzt u. etwas festes $NaHCO_3$ zugegeben, welches den O_2 aus der Lsg. vertreibt. Die Titration erfolgt in einer H_2-Atmosphäre potentiometr. oder mit NH_4CNS als Indicator mit einer Lsg. von Eisenalaun, durch welche der Überschuß des $TiCl_3$ zurücktitriert wurde. Die

Zugabe von 30 ccm Citratlsg. hat den Zweck, die [H˙] herabzusetzen u. außerdem die Fällung von $Ti(OH)_3$ bezw. $Ti(OH)_4$ zu verhindern, da es diese komplex in Lsg. hält. Seine Ggw. bedingt aber für 30 ccm einen Mehrverbrauch von 0,2 ccm 0,05-n. $TiCl_3$. Es wurden potentiometr. titriert: *p-Nitranilin* (Ergebnis: 100,5%), *m-Nitranilin* (99,80%), *Pikrinsäure* (99,0%), *α-Nitronaphthalin* (100,1%), *p-Nitrophenol* (100,1%) u. *Nitrobenzol* (100,3%). Die Titration mit NH_4CNS als Indicator liefert ebenfalls befriedigende Ergebnisse. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 169—76.) Ensz.

V. T. Bickel und **H. E. French**, *α-Naphthylisocyanat als Reagens für Alkohole. Primäre Alkohole* reagierten im allgemeinen sehr gut, oft ohne äußere Erwärmung, bei sehr guter Ausbeute an Urethan, auch bei mehrwertigen Alkoholen wie Äthylen- u. Trimethylenglykol, bezw. deren Chlorhydrinen u. Glycerin. Bei den Bromhydrinen war die Ausbeute geringer. Die Rk. fand auch in Ggw. beträchtlicher Mengen W. statt. *Citronellol* reagierte gar nicht. Bei *sekundären Alkoholen* mußte die Rk. immer durch Erhitzen eingeleitet werden, auch waren die Ausbeuten schlechter, ferner ist Feuchtigkeit schädlich. *Diäthyl-* u. *Methylhexylcarbinol* reagierten erst nach dem Trocknen mit anhydr. $CuSO_4$ u. nachdem die Rk.-Gefäße durch Hitze getrocknet waren. Für *tertiäre Alkohole* ist die Rk. weniger brauchbar. *Triphenyl-* u. *Diäthylmethylcarbinol* gaben keine Urethane. Auch die Ätherbildung der chlorierten tert. AA. mit s. Tribromphenolnatrium war keine allgemein anwendbare Rk. *Triphenylcarbinol* gab zwar eine sehr gute Ausbeute an Äther, dagegen reagierte *tert. Butylbromid* überhaupt nicht. Für die Trennung der Urethane von dem als Nebenprod. gebildeten Dinaphthylurethan war sd. Lg. (Kp. 100—120°) vorzüglich geeignet, da letzteres darin außerordentlich wl. ist.

Versuche: Folgende Urethane wurden erhalten: mit Methylalkohol: *Verb.* $C_{12}H_{11}O_2N$, F. 124°, mit Benzylalkohol *Verb.* $C_{18}H_{15}O_2N$, F. 134,5°, mit Zimtalkohol *Verb.* $C_{20}H_{17}O_2N$, F. 114°, mit Phenyläthylalkohol *Verb.* $C_{19}H_{17}O_2N$, F. 119°, mit Laurylalkohol *Verb.* $C_{23}H_{33}O_2N$, F. 80°, mit n. Amylalkohol *Verb.* $C_{16}H_{19}O_2N$, F. 68°, mit Furfurylalkohol *Verb.* $C_{16}H_{13}O_3N$, F. 129—130°, mit m-Tolubenzylalkohol *Verb.* $C_{19}H_{17}O_2N$, F. 116°, mit o-Methoxyoxybenzylalkohol *Verb.* $C_{19}H_{17}O_3N$, F. 135—136°, mit Äthylenglykol *Verb.* $C_{24}H_{20}O_4N_2$, F. 176°, mit Trimethylenglykol *Verb.* $C_{25}H_{22}O_4N_2$, F. 164°, mit Glycerin *Verb.* $C_{36}H_{29}O_6N_3$, F. 191—192°, mit Äthylenbromhydrin *Verb.* $C_{13}H_{12}O_2NBr$, F. 86—87°, mit Trimethylenbromhydrin *Verb.* $C_{14}H_{14}O_2NBr$, F. 73—74°, mit Äthylenchlorhydrin *Verb.* $C_{13}H_{12}O_2NCl$, F. 101°, mit Trimethylenchlorhydrin *Verb.* $C_{14}H_{14}O_2NCl$, F. 76°, mit Phenylmethylcarbinol *Verb.* $C_{19}H_{17}O_2N$, F. 106°, mit Phenyläthylcarbinol *Verb.* $C_{20}H_{19}O_2N$, F. 102°, mit Menthol *Verb.* $C_{21}H_{27}O_2N$, F. 119°, mit Borneol *Verb.* $C_{21}H_{25}O_2N$, F. 127°, mit i-Borneol *Verb.* $C_{21}H_{25}O_2N$, F. 130°, mit Cholesterin *Verb.* $C_{38}H_{53}O_2N$, F. 160°, mit Benzoin *Verb.* $C_{25}H_{19}O_3N$, F. 140°, mit Diphenylcarbinol *Verb.* $C_{24}H_{19}O_2N$, F. 135—136°, mit cyclo-Hexanol *Verb.* $C_{17}H_{19}O_2N$, F. 128—129°, mit 2-Methylcyclohexanol *Verb.* $C_{18}H_{21}O_2N$, F. 154—155°, mit 3-Methylcyclohexanol *Verb.* $C_{18}H_{21}O_2N$, F. 122°, mit 4-Methylcyclohexanol *Verb.* $C_{18}H_{21}O_2N$, F. 159—160°, mit Methylhexylcarbinol *Verb.* $C_{19}H_{25}O_2N$, F. 63—64°, mit Diäthylcarbinol *Verb.* $C_{16}H_{19}O_2N$, F. 71—72°. (Neuberg u. Kansky [Biochem. Ztschr. **20**. 446 (1909)] geben für das sek. Amyl-α-naphthylurethan F. 76° an.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 747—51. Columbia [Missouri], Univ.) Harms.

Louis Freedman, *Chemische Untersuchungen über Neoarsphenamin (Neosalvarsan). I. Analysenmethoden.* Die bisherigen Analysenmethoden von *Neosalvarsan* sind entweder sehr kompliziert oder beruhen auf Titration von J in saurer Lsg. u. Trennung des organ. aktiven As-Komplexes von dem unkombinierten anorgan. u. organ. S durch Fällung des As mit HCl. Das führt zu Irrtümern, da man dreiwertiges organ. As nicht mit J titrieren kann. Die Rk. ist schnell, schon während der Titration, reversibel. — Die Formaldehyd-Sulfoxyl-Seitenkette wird in schwach saurer Lsg. durch J entweder oxydiert zu Formaldehyd-bisulfit oder fortschreitend hydrolysiert bei

stärker saurer Rk. u. endlich zu CH_2O u. H_2SO_4 oxydiert. Bei der HCl-Fällung nimmt durch Nebenrkk. der S-Gehalt des Filtrats zu. — 10⁰/₀ig. oder stärkere Lsgg. von HCl hydrolysierten Neosalvarsan völlig zu Salvarsan (3 Tage, Zimmertemp.) u. den Zersetzungsprodd. der Seitenkette. Man fällt das Salvarsanhydrochlorid durch CO_2 aus alkal. Lsg. aus, nachdem sie zuvor unter Eiskühlung mit NaOH alkalisiert war. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 528—41. Brooklyn.) Müller.

E. G. R. Ardagh und **J. G. Williams**, *Eine genaue allgemeine jodometrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Carbonylgruppe in organischen Verbindungen.* (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. III. 73—74. 1925. — C. **1926**. I. 1677.) Spiegel.

Th. Sabalitschka und **Clotilde Harnisch**, *Über den Nachweis von Formaldehyd in kleinsten Mengen.* Vff. prüfen die Eindeutigkeit der verschiedenen HCHO-Farbrkk. bei Ggw. von *Acetaldehyd, Furfurol* u. *Kohlenhydraten* u. stellen die schwächste Konz. fest, bei der die Rkk. gerade noch positiv sind. Als eindeutig erwiesen sich 1. die Phloroglucin-KOH-Rkk. von Judd (Ztschr. f. anal. Ch. **44**. 441. 1905) (Apoth.-Ztg. **19**. 635. 1904). Empfindlichkeit 1: 100000 u. von Jorissen (Journ. Pharm. et Chim. **6**. 167 [1897]), (Pharm. Zentralhalle **38**. 823 [1897]). Empfindlichkeit 1: 200000. 2. Dieselbe in abgeänderter Form nach Sabalitschka u. Riesenberg (Biochem. Ztschr. **144**. 551; C. **1924**. I. 1808). Empfindlichkeit 1: 900000. Beide können auch zur quantitativ colorimetr. Best. nach Hanzlick u. Collins (Journ. Biol. Chem. **25**. 231; C. **1916**. II. 1075) dienen, wobei Vff. an Stelle der von jenen vorgeschlagenen Vergleichslsgg. von Kongorot u. Methylorange eine solche von Paraform mit bekanntem Gehalt verwenden. Die durch Acetaldehyd hervorgerufene ähnliche Färbung verschwindet nach 6—8 Minuten, die Rosafärbung durch Furfurol tritt später ein u. ist nur in der ersten halben Minute ähnlich, weicht dann aber ab, so daß Verwechselung ausgeschlossen. Trauben-, Rohr- u. Milchzucker geben unter n. Bedingungen keine Färbung. Empfindlichkeitsgrenze für Furfurol 1: 10 000. 3. Die Phloroglucin-HCl-Rk. von Weber u. Tollens, Empfindlichkeit 1: 10000. Acetaldehyd gibt an Stelle der durch HCHO ausgeschiedenen lachsroten, gelbe, beim Erwärmen gelbbraune Flocken, während verd. Furfurollsg. keinen Nd., sondern nur rosa, allmählich blaue bis blaugrüne Färbung verursacht. Stärkere Lsgg. (1⁰/₀) geben außerdem gleichfarbige Flocken. In der von C. Neuberg vorgeschlagenen Ausführungsform (Ztschr. f. physiol. Ch. **31**. 565 [1901]) gab Traubenzucker beim Erwärmen rotgelbe, dann in braunrot umschlagende Färbung, nach einiger Zeit dunkle Flocken. Rohrzucker gibt schon in der Kälte weinrote Färbung, allmählich dunkle Flocken. Milchzucker u. Stärke färbt in der Kälte gelbgrün, beim Kochen Trübung. Die Färbungen entsprechen etwa den von Tollens bereits angegebenen. (Pharm. Zentralhalle **67**. 289—94. Pharmazeut. Univers.-Inst. Berlin.) Rojahn.

Th. Sabalitschka und **Clotilde Harnisch**, *Über den Nachweis von Formaldehyd in kleinsten Mengen.* (Vgl. vorst. Ref.) 4. Rk. von Cohn mit Resorcin-H_2SO_4. Empfindlichkeit 1: 100 000 bei abgeänderter Vorschrift: In 2 ccm konz. H_2SO_4 ein Körnchen reines Resorcin kalt lösen, mit Unters.-Lsg. unterschichten. Rosafarbener Ring mit darüberliegendem Nebelstreifen. Furfurol u. Traubenzucker geben ähnliche Färbungen. — 5. Rk. von Lebbin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 181 [1887]) mit Resorcin (0,5⁰/₀) in 50⁰/₀ig. NaOH mit Unters.-Lsg. zum Sieden erhitzen. Empfindlichkeit 1: 200 000, jedoch nicht eindeutig. Chlf., Furfurol, Traubenzucker, u. beim Erwärmen Milchzucker geben ebenfalls Färbungen, Rohrzucker nicht. (Pharm. Zentralhalle **67**. 309—12. Berlin, Pharmaz. Univ.-Inst.) Rojahn.

P. Bertolo, *Über einige Reaktionen des Glycyrrhizins.* Als Ausgangsmaterial diente über das Cd-Salz durch Zers. mit Essigsäure gereinigtes Glycyrrhizin. Es löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die Lsg. wird bei gelindem Erwärmen rotviolett unter Abscheidung eines grauen, pulverigen Nd. Zugabe von 1 Tropfen wss. Piperonal-

lsg. zur H_2SO_4-Lsg. erzeugt eine weinrote Färbung übergehend in Violett unter leichter Färbung. Gibt man das Piperonal in Substanz zu, so entsteht an den Berührungspunkten eine grünliche Zone, welche beim Erwärmen über Rot in Violett übergeht. Ersatz des Piperonals durch festes Vanillin gibt Rotviolettfärbung, welche sich bald der ganzen Fl. mitteilt u. mehrere Tage haltbar ist. 1 Tropfen Salicylaldehyd färbt die schwefelsaure Lsg. blutrot, später violett. Ähnlich verhalten sich die meisten aromat. Aldehyde mit Ausnahme von Benzaldehyd u. Nitrobenzaldehyd, welche erst beim Erwärmen eine bräunliche Färbung geben. Glucose erzeugt bei gelindem Erwärmen Violettfärbung, Furfurol das gleiche mit späterem Übergang in Tiefblau. Vf. folgert daraus, daß Glycyrrhizin glucosidartiger Natur sein muß u. sich in Glucose u. ein noch unbekanntes Phenol spaltet. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **7**. 404—05. Catonia.) GRIMME.

John Field 2nd und **Lourens G. M. Baas-Becking**, *Lichttitrationen.* I. *Die Jodstärkereaktion.* Mittels des „Radiomikrometers" (Ag-Bi-Thermoelement, Galvanometerablesung) wurde die Lichtdurchlässigkeit von Jodstärkelsg. u. damit der *Stärkegehalt* bestimmt. (Journ. Gen. Physiol. **9**. 445—50. Stanford Univ.) MÜLLER.

H. Wales und **S. Palkin**, *Identifizierung der Phenole mit Hilfe des Spektroskops.* II. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 1488; C. **1924**. II. 1016.) Von einer Anzahl komplizierterer Phenole werden analog die Absorptionsmaxima der Azofarbstoffe bestimmt u. zusammen mit den bisherigen, aber z. T. berichtigten Zahlen, in einer Tabelle von 45 Verbb. zusammengestellt. Da für eine Reihe von Verbb. die Werte in e i n e m Medium zusammenfallen, werden die Zahlen für Aceton, A. u. W. als Lösungsm. angegeben, um sichere Unterscheidung zu ermöglichen. — Die meisten mehrwertigen u. carboxylhaltigen Phenole erforderten einen größeren Alkalizusatz. Das Acetonlösungsspektrum wird durch kleine Mengen A. (1%, Lösungsm. für KOH!) stark beeinflußt. Einige Verbb. kuppelten nicht bei 0°, sondern erst bei Zimmertemp. — Die in Mitt. I für *Phenol-p-sulfonsäure* angegebenen Werte rühren von einer in allen erhältlichen Mustern vorhandenen Verunreinigung her (o-Verb.?). Die neuen Werte wurden durch Kupplung bei Zimmertemp. erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 810—13. Washington, U. S. Department of Agriculture.) HARMS.

C. A. Rojahn und **F. Struffmann**, *Über die Ausmittelung medizinisch- und pharmazeutisch wichtiger Phenole.* Vff. geben einen Analysengang für den Nachweis folgender Phenole an: *Phenol, Kresole, Kreosot, Guajakol, Thymol, Eugenol, Vanillin, p-Chlorphenol, Pikrinsäure, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, β-Naphthol, Salicylsäure, Gallussäure* u. *Gerbsäure.* Die Trennung beruht auf 1. der Löslichkeit der eine COOH-Gruppe enthaltenden, u. der 3-wertigen Phenole ferner der Pikrinsäure in Sodalsg. 2. Der Wasserdampfflüchtigkeit eines Teiles der übrigen 3. der Fällbarkeit einzelner mit Bleiacetatlsg. 4. der verschiedenen Löslichkeit in W., Bzl., PAe. Tabellen u. Angaben über die typ. Rkk. siehe Original. (Apoth.-Ztg. **41**. 503—06. Pharmaz. Braunschweig. Inst. d. Techn. Hochschule.) ROJAHN.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

H. Kufferath, *Über den Gebrauch des Antiformin in der Algologie.* Antiformin wird zur Darst. des Skeletts gewisser Protozoen benutzt. (C. r. soc. de biologie **94**. 408—10. Brüssel, Lab. intercom.) OPPENHEIMER.

A. Policard und **A. Leulier**, *Kritische Betrachtungen über die Methoden des histochemischen Nachweises des Phosphors.* Zum histochem. Eiweißnachweis sind geeignet Rk. von RACIBORSKI mit Chinon, Ninhydrinrk. nach RUHEMANN-ABDERHALDEN, besser aber sind eine im Original beschriebene Rk. mit Orthophosphorsäure u. die Rk. mit Alloxan nach KRASER. (Bull. d'histol. **2**. 22—32. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 826. Toulouse, Fac. mixte de méd. et de pharmac. Ref. WALTER.) OPPENHEIMER.

W. Stoye, *Über histochemischen Nachweis von Phosphaten und anderen Ionen im wachsenden Knochen.* Beschreibung mit Abbildungen einer histochem. Methode zum *Nachweis von Phosphaten in Knochen* mittels Fe_2Cl_6 oder U-Salzen. Die Verss. des Vf.s konnten nicht zum völligen Abschluß gebracht werden. (Klin. Wchschr. **5**. 791 bis 95. Halle, Univ.) FRANK.

Ernst Redenz, *Mikrochemischer Nachweis von Nucleinsäure in den Nisslschollen der motorischen Ganglienzellen.* (Vgl. FEULGEN u. VOIT, Ztschr. f. physik. Ch. **137**. 272; C. **1924**. II. 1207.) Verss. über die Folgen verschieden langer Dauer der Hydrolyse mit n. HCl u. Dauer der Einw. von fuchsinschwefliger Säure am histolog. Präparat. (Würzburg, Verhandl. d. physik.-med. Ges. **49**. 220—24. 1924; Ber. ges. Physiol. **33**. 261—62. 1925. Ref. REDENZ.) OPPENHEIMER.

A. Bianchi und **C. M. Ramirez Corria**, *Histiocytenfärbung des Bauchfells durch die Methode von del Rio Hortega.* Histolog. Vorschrift zur Färbung mit ammoniakal. Ag_2CO_3. (C. r. soc. de biologie **94**. 491—92. Buenos Aires, Inst. d'anat. pathol. Fac. de méd.) OPPENHEIMER.

Lancelin, Seguy und **Dubreuil**, *Über ein vereinfachtes Verfahren zur Fixation mit Nitrat behandelter Präparate.* Histolog. Vorschrift, die die Veränderung der mit $AgNO_3$ behandelten Schnittpräparate durch Cedernöl verhindert. (C. r. soc. de biologie **94**. 557—58. Labor. de bactér. du V. arrondiss. maritime.) OPPENHEIMER.

Hardy A. Kemp und **Moyer S. Fleisher**, *Anilin als Entfärbungsreagens bei der Gramfärbung.* 1. Ammonoxalatgentianaviolett 1 Min. 2. Abwaschen mit W. 3. Gram-J-Lsg. mindestens 2 Min. 4. Abwaschen, Trocknen. 5. Entfärben in Anilin mindestens 1 Min., bis kein Blau mehr weggeht. 6. Trocknen, zuletzt in der Flamme. 7. Nachfärben in Fuchsin oder Safranin. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 575—77. St. Louis.) MÜLLER.

D. Gerhardt, *Eine einfache Reaktion zur Unterscheidung von Cocain.* 20 mg Cocain-HCl in 4 ccm W. liefern mit 2 Tropfen NH_3-Lsg. Nd., *Novocain-HCl* bleibt dabei klar. Aus 200 mg eines Gemisches beider Salze in 40 ccm W. wird auf Zusatz von 4 Tropfen NH_3-Lsg. nur Cocain, F. 94°, gefällt, das $KMnO_4$, 1:1000, nicht entfärbt. (Pharm. Weekblad, **63**. 560—61. Rotterdam.) GROSZFELD.

Robert Henry Aders Plimmer und **John Lewis Rosedale**, *Die Analyse von Proteinen. V. Van Slykes Methode der Bestimmung der Stickstoffverteilung.* (IV. vgl. PLIMMER u. SHIMAMURA, Biochemical Journ. **18**. 322; C. **1924**. II. 1252.) Bei den bisherigen Unterss. von PLIMMER u. seinen Mitarbeitern war schon bemerkt worden, daß nur schwer eine Reihe gut übereinstimmender Ergebnisse nach VAN SLYKEs Verf. zu erhalten ist. Die nähere Unters. ergab, daß die Abweichungen wesentlich mit der Phosphorwolframsäurefällung zusammenhängen u. auf unvollständiger Fällung der Hexonbasen beruhen. Die größten Differenzen finden sich bei den Bestst. des Amino-N; diese ergeben einen höheren Bruchteil des Gesamt-N. Beide Werte sollten nicht über $^1/_{10}$-mg hinaus angegeben werden. Das Eindampfen der Lsgg. bringt Verluste mit sich. Es wird ein einfacheres u. schnelleres Verf. unter Vermeidung des Eindampfens empfohlen. (Biochemical Journ. **19**. 1004—14. 1925. London, St. Thomas Hosp. med. school.) SPIEGEL.

Robert Henry Aders Plimmer und **John Lewis Rosedale**, *Die Analyse von Proteinen. VI. Verteilung von Stickstoff in den Proteinen der Eier.* (V. vgl. vorst. Ref.) Mit der verbesserten Methode VAN SLYKEs wurde die Verteilung des N in Eigelb, Eiweiß, Eihaut u. Ovomucoid bestimmt. Die Ergebnisse sind in einer Anzahl Tabellen wiedergegeben u. mit denen früherer Forscher verglichen. (Biochemical Journ. **19**. 1015—19. 1925.) SPIEGEL.

Robert Henry Aders Plimmer und **John Lewis Rosedale**, *Die Analyse von Proteinen. VII. Direkte Bestimmung des Arginins.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Bestimmt man Arginin direkt in den Lsgg. der hydrolysierten Eiweißstoffe durch Kochen mit

NaOH, so erhält man höhere Werte, als wenn man die Best. in der durch Phosphorwolframsäure gefällten Diaminofraktion vornimmt. Behandlung der Monoaminofraktion in gleicher Weise ergibt Werte, die den Differenzen entsprechen. Unter der Voraussetzung, daß keine andere Aminosäure vom Verh. des Arginins in den Proteinen vorkommt, erhält man die richtigen Argininwerte durch Summierung der Werte in den beiden Fraktionen oder durch direkte Best. im Gesamthydrolysat. (Biochemical Journ. **19**. 1020—21. 1925. London, St. Thomas Hosp. med. school.) Spiegel.

D. Jaumain, *Die Bedeutung des Eiweißfehlers bei der p_H-Bestimmung mit Hilfe von Bromthymolblau.* In Ggw. von Serumeiweiß werden bei der colorimetr. p_H-Best. mit Bromthymolblau falsche Werte erhalten, die bis zu 3 Dezimalen nach der sauren Seite differieren können. Gelatine oder Eiereiweiß hat den störenden Einfluß nicht. (C. r. soc. de biologie **93**. 860—62. 1925. Brüssel, Inst. Pasteur.) Oppenheimer.

Marc Romieu, *Über den histochemischen Nachweis von Eiweißsubstanzen.* Für den histochem. Nachweis von Eiweiß sind brauchbar die Rk. mit Chinon (Raciborski), die Ninhydrinrk. (Ruhemann-Abderhalden), die mit Alloxan (Kraser) u. die vom Vf. angegebene mit H_3PO_4 (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 875; C. **1925**. II. 486). (Fac. mixte de med. et de pharmac. **2**. 185—91. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 826. Toulouse. Ref. Walter.) Oppenheimer.

C. E. Roderick, *Eine neue Hämoglobinskala.* Papierstreifenvergleich in kleinem Rahmen mit einer drehbaren Skala. Selbstverständlich recht ungenau. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 573—74. Battle-Creek, Mich.) Müller.

V. Balthazard und **M. Philippe**, *Cyanmethämoglobin. Cyanymetrische Bestimmung des Methämoglobins.* Zu einer Methämoglobinlsg. von bekanntem O_2-Fassungsvermögen (bestimmt im Niclouxapparat) gibt man eine KCN-Lsg. von bekanntem Gehalt, bis das Methämoglobinspektrum gewichen u. dem Cyanhämoglobinspektrum Platz gemacht hat. Durch Vergleich der zur Umformung erforderlichen Grammol. KCN mit den Grammol. O_2, das zur Umwandlung des Hb-O in Hb-O_2 notwendig ist, ergibt sich, daß Cyanmethämoglobin 2 Moll. CN besitzt, seine Formel also Hb-O$(CN)_2$ lauten müßte. Auf dieser Tatsache wird eine Titration methämoglobinhaltiger Lsgg. aufgebaut, da KCN auf Oxyhämoglobin keinen Einfluß ausübt. 5 ccm Blut werden mit 10 ccm dest. W. in eine planparallele Kuvette gebracht u. mit Essigsäure angesäuert, so daß die Rk. während des KCN-Zusatzes immer sauer bleibt. Unter ständiger Kontrolle mit Hilfe des Spektroskops wird eine KCN-Lsg. 1 : 1000 tropfenweise zugegeben bis das Methämoglobinband verschwunden ist. Der Verbrauch von 1 ccm KCN-Lsg. entspricht einer Menge von Methämoglobin, die 0,245 mg (oder 0,1715) O_2-Fassungsvermögen besitzt. (C. r. soc. de biologie **94**. 522—24.) Opp.

Douglas J. A. Kerr und **Victor H. Mason**, *Hämochromogenkrystalle als Nachweis von Blut.* In der Mehrzahl der Fälle ist es, besonders bei frischen Blutflecken, nicht schwierig, *Hämin*krystalle darzustellen. Der *Hämochromogen*krystallnachweis aber bietet u. a. die Vorteile der Einfachheit der Technik. (Brit. Medical Journal **1926**. I. 134—36. Edinburgh, Departement f. gerichtl. Med.) Hückel.

A. Schestakow, *Digitalis und das „peripherische“ Herz. Eine neue Methode der Blutdruckanalyse.* Physikal. Überlegungen über die Kreislaufverhältnisse u. mathemat. Ableitung einiger Formeln für das Sekunden-, Schlag- u. Amplitudenvolumen, dem mittleren Querschnitt des arteriellen Reservoirs mit besonderer Berücksichtigung der durch die Körper der *Digitalis*klasse geschaffenen Änderungen in der peripheren Blutzirkulation u. der Herztätigkeit. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **108**. 353—64. 1925. Moskau, Pharmak. Inst.) Oppenheimer.

E. P. Poulton, **W. R. Spurrell** und **E. C. Warner**, *Eine Methode, um direkt den ganzen und den Teildruck von Gasen in Blut zu messen.* Kroghs Methode mit der Gasblase bietet für Oxalatblut Unzuträglichkeiten. Es wird eine einfache Apparatur beschrieben, bestehend aus Glasspritze, Capillarmeßrohr mit Y-Ansatz u. Erweiterung

zur Aufnahme einer Luftblase u. Abschlußhahn mit Ansatz. Man läßt die Blase etwa 10 Min. bei Körpertemp. unter Rotation sich mit den Blutgasen ausgleichen. Capillaranalyse nach BRODIE. Genauigkeit, verglichen mit BARCROFTS Tonometer sogar bei niedrigen O_2-Spannungen, ausreichend. (Journ. of Physiol. **61**. 232—44. Guys Hosp. London.) MÜLLER.

C. C. Guthrie, *Blutgasanalysenapparat.* Unbedeutende Modifikation des Haldane-Apparates, ohne Kontrollmessung anzuwenden! Manometer mit W. oder A. mit Spuren gallensaurer Salze. Hämolysiert wird mit verd. HN_3-Lsg. u. einer Spur Saponin. Ein Tropfen Caprylalkohol soll das Schäumen verhindern. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 565—71. Pittsburgh.) MÜLLER.

Maurice Nicloux, *Die Bestimmung der Kohlensäure im Gesamtblut und Plasma. Anwendung zur Bestimmung der Alkalireserve.* Vf. gibt eine Methode zur CO_2-Best. an, bei der er sich seines ursprünglich zur CO-, O_2- u. Äthylenextraktion aus Blut vorgesehenen Apparats bedient. Technik ist nur an Hand der Skizze des Apparats verständlich. (C. r. soc. de biologie **94**. 457—61. Straßburg, Inst. de chim. biolog.) OPP.

P. J. Kruysse, *Blutzuckerbestimmung.* Angabe einer prakt. Arbeitsvorschrift für 100 mg Blut mit Fehlingscher Lsg. u. jodometr. Titration. (Pharm. Weekblad **63**. 575—76. Amsterdam.) GROSZFELD.

Bernard L. Oser und **Walter G. Karr**, *Die Korrektur der „Folin-Wu-Blutzuckerwerte“.* Graph. Darst. in mathemat. Berechnung der Fehler bei der genannten Methode. Tabelle, aus der von den gefundenen auf die wahren Werte geschlossen werden kann. (Journ. Biol. Chem. **67**. 319—423. Philadelphia, Lab. of Biochem. of the Philadelphia gen. hosp.) OPPENHEIMER.

Donald D. van Slyke, *Volumetrische Bestimmung von Harnstoff mit Urease.* 0,2 ccm Blut u. 1 ccm (0,02-n.) Milchsäure werden im Apparat von D. D. VAN SLYKE u. NEILL zur CO_2-Entfernung geschüttelt (1 Min.). Zugabe von 0,5 ccm 10%ig. Ureaselsg. u. 0,1 ccm (CO_2-freier, 0,3-mol.) Na_2HPO_4. Mischung durch Heben u. Senken des Hg. Nach 5 Min. 3 Tropfen n. Milchsäure zusetzen u. auf 2 ccm mit W. auffüllen. $^1/_2$ Min. Schütteln. CO_2 ablesen (wie bei Mikro-CO_2-Best.). 1 Millimol. CO_2 im l Blut = 60 mg Harnstoff im l. Best. im Harn: In 2 Zylindern (20 ccm) je 1 oder 2 ccm Harn, dazu 5 ccm Pufferlsg. (4% KH_2PO_4 + 2% Na_2HPO_4). Eine Mischung verdünnt auf 20 ccm als blinde Probe, die andere auf 19 ccm. Beide werden mit 3—4 ccm Paraffinöl, u. das 2. Rohr mit 1 ccm 10% Ureaselsg. überschichtet. Die gebildete CO_2 wird in Proben von 2 ccm durch Zugabe von 1,5 ccm 0,1-n. Milchsäure freigemacht u. im App. von VAN SLYKE bestimmt. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22**. 486—87. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 879. New York, Hosp. Rockefeller inst. f. med. research. Ref. FLASCHENTRÄGER.) OPPENHEIMER.

Maurice Delaville und **Chester M. Jones**, *Harnsäurebestimmung im Blut.* (Bull. Soc. Chim. Biol. **7**. 785—96. 1925. Straßburg, Clin. méd. B.) OPPENHEIMER.

Herman Brown, *Die Bestimmung von Harnsäure im Blut.* Vf. modifiziert das Verf. von FOLIN u. WU in folgender Weise: 10 ccm Wolframsäurefiltrat von Blut werden im Erlenmeyerkolben von 100 ccm mit 5 ccm W. versetzt, in 2 anderen Kolben je 5 bezw. 10 ccm verd. Harnsäurevergleichslsg. mit W. auf 15 ccm verd., dann werden jeder Lsg. 5 ccm 5%ig. NaCN-Lsg. u. 0,5 ccm des Phosphorwolframsäurereagenses von FOLIN u. WU zugegeben, vermischt u. nach 20 Min. langem Stehen bei Zimmertemp. colorimetr. verglichen. Außer der einfacheren Technik u. der besseren Übereinstimmung der so erhaltenen Werte mit denen nach FOLIN u. WU gegenüber denen anderer Modifikationen hat das Verf. den Vorteil, daß das Auftreten von Trübungen erheblich verzögert wird, so daß gleichzeitige Best. in einer größeren Anzahl Blutproben möglich ist. (Journ. Biol. Chem. **68**. 123—33. Philadelphia, Res. Inst. of cutaneous med.) SP.

Karl Loberg, *Eine klinische Methode zur quantitativen Bestimmung von Salicylsäure in Blutserum und Liquor cerebrospinalis.* Zu 5 ccm Serum werden 4 ccm dest.

W. u. 6 ccm A. (92%) gebracht, mischen bis Lsg. mit dem schwachen Eiweiß-Nd. homogen ist. Zusatz von 3 ccm Trichloressigsäure (20%). Mischung in gleicher Weise. $1^1/_2$ Stde. stehen lassen. Filtrieren, event. wiederholt bis Filtrat vollkommen klar. 6 ccm ($^1/_3$ der ursprünglichen Menge) Filtrat mit n. NaOH gegen Phenolphthalein neutralisiert. Zugabe von 1 ccm Trichloressigsäure (2%) u. 0,3 ccm Eisenchloridlsg. (5%); Schütteln bis violette Farbe homogen ist. Ablesen im Colorimeter nach 10 Min. Vergleichslsg.: 0,05 ccm Vesuvin- (Bismarckbraun) (0,2‰) Lsg. + 2,5 ccm Salicylsäure Lsg. (0,2‰) + 2 ccm A (92%) + 0,8 ccm Trichloressigsäure (20%) + 0,65 ccm dest. W. Neutralisieren mit NaOH. 1 ccm Trichloressigsäure + 0,3 ccm $FeCl_3$-Lsg. (5%). Einstellung des Klettschen Colorimeters auf 20 mm. Berechnung der Salicylsäuremenge nach der Formel, wenn K = abgelesener Colorimeterwert in mm ist: $X/3 \cdot 0{,}1 = 20/K$. Best. im Liquor: in gleicher Weise nur mit veränderten Mengenverhältnissen. 6 ccm Liquor., 4 ccm A., kein W., 2 ccm Trichloressigsäure (20%). Mischen, Stehenlassen, Neutralisieren, 2% Trichloressigsäure wie oben; dann qualitative Vorprobe mit 0,05 ccm $FeCl_3$ (5%) u. erst bei Entstehen einer violetten Färbung weitere 0,25 ccm. Dann Zusatz von 2,5 ccm Salicylsäure (0,2‰). Vergleichslsg. wie oben nur statt 0,8 ccm Trichloressigsäure 1 ccm u. entsprechend nur 0,45 ccm W. Zur neutralisierten Lsg. die gleichen Zusätze u. 2,5 ccm W., um die gleiche Menge, wie von der zu untersuchenden Lsg. vor sich zu haben. Berechnung nach der Formel $X = 20 \cdot 0{,}5/3 \cdot K - 0{,}5/3$. (Biochem. Ztschr. **170**. 173—84. Lund, med. chem. Inst., Univ.) OPPENHEIMER.

Otto Warburg, *Manometrische Messung des Zellstoffwechsels in Serum.* Der Zellstoffwechsel, Atmung u. fermentative Spaltung, kann auch in Serum durch Beobachtung der Druckänderung in einem geschlossenen Gasraum nach den für Ringerlsg. abgeleiteten Formeln (vgl. Biochem. Ztschr. **152**. 51; C. **1925**. I. 1351) unter Berücksichtigung des CO_2-Bindungsvermögens des Serums gemessen werden. Ein Maß für die „Retention" von CO_2 u. Milchsäure — infolge Bindung der CO_2 als Dicarbonat vorwiegend durch Eiweiß, u. Rk. der Milchsäure mit dem Dicarbonat des Serums unter Entw. freier CO_2, sowie mit Alkaliproteinat — ist die Zunahme des undissoziierten Säurewasserstoffs, die mit Δu bezeichnet wird. Die Berechnung von Δu wird ausführlich an einem Serummodell, eine Lsg. von Glycylglycin in Ringer bei physiol. $[H^{\cdot}]$, deren Gesamtkonz. an Dipeptid etwa gleich der Gesamtkonz. der CO_2 ist, abgeleitet. Für Serum kann Δu jedoch nicht berechnet, sondern muß für jedes Serum gesondert bestimmt werden. Es werden hierfür 3 Methoden angegeben. Nach der ersten, wenig genauen Methode, wird Δu aus der Differenz des Dicarbonatgehaltes von zwei gleichen Mengen Serum, die mit verschiedenen CO_2-Drucken gesätt. sind, berechnet. Mit einer Genauigkeit von einigen Prozenten arbeiten die folgenden Methoden; nach der Ansäuerungsmethode wird in Serum eine bestimmte Menge in 0,9%ig. NaCl-Lsg. gel. Milchsäure (oder eine andere starke Säure), deren Menge gegenüber dem Dicarbonatgehalt des Serums klein ist, aus der Ansatzbirne des Meßgefäßes eingekippt, sobald Gleichgewicht zwischen dem Gasraum (mit einem bestimmten Prozentgehalt an CO_2) u. der Fl. eingetreten ist. In einem Parallelvers. ist die bei der Verd. mit der NaCl-Lsg. ohne Säure auftretende Druckabnahme gesondert zu bestimmen u. in Rechnung zu stellen, die darauf beruht, daß die Dicarbonatkonz. des Serums beim Verd. abnimmt, die Konz. der freien CO_2 konstant bleibt. Auf diesem Prinzip beruht als dritte die Verdünnungsmethode, die direkt zur Berechnung von Δu dienen kann. — Die Anwendung dieser Methoden zur Best. von Δu zur Messung des Stoffwechsels tier. Zellen u. Gewebe in Serum ergibt sich daraus, daß zellfreies Serum bei 38° mit O_2 oder N_2 geschüttelt, weder Gas entwickelt, noch absorbiert. Vf. schildert ausführlich an Beispielen die Best. u. Berechnung von Glykolyse ohne Atmung, von Atmung ohne Glykolyse u. die gleichzeitige Best. von Glykolyse u. Atmung. — Da in Serum wegen der Nebenrkk. nicht wie in Ringerlsg. die ausgetriebene CO_2 der ge-

bildeten Milchsäure äquivalent ist, werden die Stoffwechselquotienten dahin geändert, daß sie für Ringer u. für Serum gelten, indem Q_{CO_2} nur auf die n e u gebildete CO_2 bezogen wird. $Q_{O_2} = x_{O_2} / m \cdot t$; $Q_{CO_2} = x_{CO_2} / m \cdot t$; $Q_M = x_M / m \cdot t$ (Milchsäurebildung); $Q_S = x_M + x_{CO_2} / m \cdot t$ (Gesamtsäurebildung) (x = cmm O_2 oder CO_2 oder Milchsäure, wobei ein mg-Atom Säurewasserstoff = 22400 cmm, m = mg Trockengewebe, t = Stdn.); $Q_M^{O_2}$ = aerobe, $Q_M^{N_2}$ = anaerobe Milchsäurebildung. — Die Menge der in Freiheit gesetzten CO_2 (x_{CO_2}) ist nicht immer gleich der Atmungs-CO_2, da x_{CO_2} bei der Verbrennung von Na-Lactat z. B. wegen B. von Na-Dicarbonat = $^2/_3$ der Atmungs-CO_2 ist, ähnlich bei Eiweiß infolge B. von NH_4-Dicarbonat. Die Messung der Atmungs-CO_2 ist nur möglich in dicarbonatarmen Fll., z. B. Phosphat, in dem die Zunahme der freien CO_2 im Doppelvers. mit u. ohne Kalilauge im Einsatz, die Zunahme der gebundenen CO_2 durch Übersättigen mit einer starken Säure bestimmt wird. Die Messung der Atmungs-CO_2 in physiol. Milieu, etwa vom Dicarbonatgehalt des Serums, ist hinreichend genau bisher nicht möglich. (Vgl. auch NEGELEIN, Biochem. Ztschr. **158**. 121; C. **1925**. II. 476.) (Biochem. Ztschr. **164**. 481—503. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biologie.) LOHMANN.

Carl Otto, *Einiges zur Praxis der Harnanalyse.* Vf. macht auf Fälle aufmerksam, in denen eiweißhaltige, schwach linksdrehende Harne, ferner solche, die Harnsäure oder Urate mit Oxalaten u. Biphosphaten gemischt enthalten, FEHLING u. im ersten Falle auch NYLANDERs Reagens reduzierte Lactose erzeugt mit FEHLING beim Kochen grobkörnigen rotbraunen, Pentose einen braunroten klumprigen Nd. Aceton wird in fast allen Harnen durch die überempfindliche Äthylendiamin- u. die Langesche Ringprobe gefunden. Zur quantitativen Best. wird die weniger empfindliche colorimetr. Probe nach LEGAL empfohlen (1$^0/_0$ig. Acetonlsg. als Vergleichslsg.). Bei der quantitativen Eiweißbest. wird vorgeschlagen, in das wie üblich beschickte Esbachrohr etwa 0,2 g feingepulverten Bimstein zu geben, wodurch die Eiweißausscheidung bereits nach 10 Min. beendet ist. Zum Nachweis der Gallenfarbstoffe dient eine Schichtprobe mit 1 : 10 mit Spir. dilut. verd. Tinct. Jodi. Bei Best. der D. muß zunächst Lsg. des Bodensatzes durch Erwärmen versucht werden. Für je 3° über 15° erhöhter Temp. ist eine Einheit in der dritten Dezimale hinzu, bei niederer abzuzählen. (Pharm. Ztg. **71**. 591—92. Frankfurt a. M.) ROJAHN.

C. Fleischmann, *Chemie und Mikroskopie des Eiweißharns.* Bezugnehmend auf die Ausführungen von KRAFFT (Pharm. Ztg. **71**. 478; C. **1926**. I. 3419) bzgl. Eiweißbest. im Harn mittels Sulfosalicylsäure macht Vf. darauf aufmerksam, daß sehr wohl mit diesem Reagens u. zwar nach der von HERZFELD (Schweiz. Mediz. Wochenschr. **1924**. 496) angegebenen Vorschrift Eiweiß im Harn quantitativ zu bestimmen sei. Vf. gibt Ausführungsform an. (Pharm. Ztg. **71**. 592. Zürich.) ROJAHN.

Zoltán Ernst, *Die Steigerung der Empfindlichkeit der Hammarstenschen Bilirubinreaktion mittels Aceton.* Statt A. soll Aceton zur Enteiweißung benutzt werden. (Magyar orvosi arch. **25**. 422. 1924; Ber. ges. Physiol. **33**. 403. 1925. Ref. ERNST.) OPP.

Paul Fleury und **I. J. Awad**, *Über eine neue Methode zur Bestimmung des Acetons und ihre Verwendung beim Problem der normalen Acetonurie.* Prinzip: Behandlung des Destillats mit NESSLERs Reagens, wodurch eine spezif. u. sehr empfindliche Trennung des Acetons durch die Nd.-B. vor sich geht. Best. des Acetons auf jodometr. Wege dadurch, daß der Nd. nach Zentrifugieren u. Dekantieren mit HCl u. weiter nach Verdünnung mit KJ behandelt wird. Trennung des reduzierten Hg durch Filtrieren; nach sehr sorgfältigem Waschen wird zur Mischung des Filtrats u. des Waschwassers $^1/_{10}$-n. J u. Alkali zugesetzt. Nach 10 Min. wird mit HCl angesäuert u. mit $Na_2S_2O_4$ titriert. 1 ccm $^1/_{10}$-n. J = 0,967 mg Aceton. In n. Urin wurde nie mehr als 1—1,5 mg Aceton gefunden. (C. r. soc. de biologie **94**. 570 bis 572.) OPPENHEIMER.

A. Luger und **N. Kovács**, *Eine Modifikation des Schmidt-Straßburgerschen Gärungsröhrchens.* Genaue Beschreibung u. Empfehlung einer Modifikation des Schmidt-Straßburgerschen Gärungsröhrchens. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 420—21. Wien, II. medizin. Univ. Klinik.) Hückel.

Victor Froboese, *Beitrag zur Bestimmung von Blei in organischen Substanzen, besonders in Kot und Harn.* Die Best. des Pb erfolgt in der festen, scharf getrockneten u. dann in Ni-Schalen veraschten Substanz. Die Asche wird in HNO_3 gel., neutralisiert u. ganz schwach mit HCl angesäuert. Das Pb wird dann mit H_2S gefällt, wobei zweckmäßig kleine Mengen $CuSO_4$ der Lsg. zugegeben werden. Das Pb wird schließlich durch Titration des $PbCrO_4$ in üblicher Weise bestimmt. Bzgl. Einzelheiten der Methode wird auf das Original verwiesen. (Arch. f. Hyg. **96**. 289—93. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) Frank.

Niklós Frank und **Frigyes Doleschall**, *Über den Nachweis der Diastase im Stuhl.* Fettreiche Stühle sind vor der Diastasebest. der Ä.-Behandlung zu unterwerfen. (Magyar orvosi arch. **25**. 397. 1924; Ber. ges. Physiol. **33**. 385—86. 1925. Ref. Frank.) Oppenheimer.

E. Schulmann und **Milan Kitchevatz**, *Eine Methode zur Prüfung und Messung der Dioxyphenylalanin-(Dopa-)Reaktion auf der menschlichen Haut in vivo.* Nach Freilegung der Basalzellenschicht der Haut Umschläge mit einem Filtrierpapier, das mit dem Reagens getränkt ist u. Maßeinteilung besitzt. Letztere gestattet die Stärke der auftretenden Färbung nach bestimmten Zeiten zu messen. (C. r. soc. de biologie **94**. 318—19.) Oppenheimer.

G. Joachimoglu und **A. Ogata**, *Leucin als vermeintlicher Giftbefund bei der gerichtlich-chemischen Untersuchung einer Leiche.* Die verdächtige Substanz, die aus dem alkoh. Leberextrakt gewonnen wurde, konnte durch Synthese mit Harnstoff zu Leucinuraminosäure als *Leucin* charakterisiert werden. (Mitt. d. Pharm. Ges. **1925**. 6 Seiten. Sep.) Meier.

R. Wigand, *Quantitative Eiweißbestimmung mit Tannin und ihre carcinomdiagnostische Verwertung.* Eingehende Beschreibung einer Methode zum Nachweis von Serumeiweißkörpern u. Eiweiß in höchsten Verdünnungen (bis zu millionenfachen) mittels Tannin. Die Bedeutung eines ärztlich verwertbaren Effekts ist noch umstritten. (Münch. med. Wchschr. **73**. 521—24. Dresden-Friedrichstadt, Stadtkrankenh., Königsberg, Univ.) Frank.

B. P. Babkin und **E. H. Starling**, *Eine Methode der Untersuchung des durchströmten Pankreas.* 1. Im Herzlungenpräparat wird das Pankreas in situ durchblutet: Gute Sekretion von Pankreassaft. Vermehrung nach Splanchnicidurchschneidung. Blutstrom 10 ccm in 20 Sek. Nach *Sekretin* starke Zunahme der Pankreassaftsekretion. Blutstrom: 10 ccm etwa 10 Sek. 2. Durchblutung des völlig isolierten Pankreas mit Herzlungenpräparat: Starke Zunahme der Sekretion durch Sekretin, nicht durch $NaHCO_3$-Lsg. oder Darmsaft. (Journ. of Physiol. **61**. 245—47. London.) Müller.

C. A. Rojahn, *Die Bestimmung von Rohfilicin in Extractum Filicis.* Vf. führt die von W. Peyer erwähnte (Apoth.-Ztg. **41**. 424; C. **1926**. I. 3420) in der Frommeschen Vorschrift hrevortretende Differenz zwischen den zur Ausschüttelung zu benutzenden 86 ccm u. den nach oberflächlicher Betrachtung notwendigen 80 g der das *Filicin* enthaltenden Barytlsg. auf folgendes zurück: 1. Werden, wie auch die Beobachtungen Peyers bestätigen, etwa 4 g Äther gelöst. 2. Wird durch dreimaliges Ausschütteln nicht das Gesamtfilicin herausgebracht. Da nach Verss. des Vf. etwa 2—2,5% der absol. Menge fehlen, wird zur Korrektur von vornherein die auszuschüttelnde Menge um etwa 2,5%, d. h. von 84 auf 86 g erhöht. (Apoth.-Ztg. **41**. 529. Braunschweig. Pharmaz. Inst. d. Techn. Hochschule.) Rojahn.

Quintino Mingoia, *Über einige medizinische Extrakte.* (Vgl. Boll. chim. Farm. **64**. 515; C. **1926**. I. 1243.) In Fortsetzung seiner Arbeiten bringt Vf. eine Zusammen-

stellung der Rkk. von Cubebin, sowie in 3 Tabellen die wichtigsten Rkk. zur Identifizierung u. Wertbest. von *Rhabarberextrakt*, *Ratanhiaextrakt* u. *Cubebenextrakt.* (Boll. Chim. Farm. **64**. 706—09. 1925. Pavia.) GRIMME.

O. Anselmino, *Über Kennzahlen der Tinkturen.* Vf. warnt vor der Anwendung der von F. WRATSCHKO (Pharmaz. Presse 1925.) aufgestellten Formel zur Berechnung der D. von Tinkturen, des Gehalts an Trockenrückstand u. der D. desselben, da Formel nur Geltung habe für Lsgg., bei denen keine Volumkontraktion stattfindet. Vf. zeigt an den Beispielen NaCl resp. Rohrzucker in W., daß bei Anwendung obiger Formel falsche Werte erhalten werden. (Pharm. Ztg. **71**. 572.) ROJAHN.

Edouard Sergysels, *Reaktionen zur Identifizierung vegetabilischer pharmazeutischer Pulver durch mikroskopische und chemische Prüfungen.* Kurze Zusammenfassung der gebräuchlichen Methoden. (Journ. Pharm. de Belgique **8**. 311.) ROJ.

Clément Genot, *Einige Versuche zur Identifizierung des Luminals.* Vf. gibt die Löslichkeitsverhältnisse u. die Krystallformen des Luminals bzgl. 38 verschiedener Lösungsmm. an, bespricht die Darst. u. die chem. Rkk. mit äth. J-Lsg., Xanthydrol, HNO_3, Pikrinsäure, H_2SO_4 u. $K_2Cr_2O_7$, Griesschem Reagens, NaOH u. Ammoniumphosphat, alkoh. H_2SO_4 u. $FeCl_3$, $AgNO_3$, Phosphorwolframsäure, $K_4Fe(CN)_6$ u. HCl, Wolfram-H_2SO_4, HNO_3 u. $BaCl_2$, $KMnO_4$, ferner die bereits früher (Journ. Pharm. de Belgique **7**. 516; C. **1925**. II. 1550) angegebenen 28 Farbrkk. (Journ. Pharm. de Belgique **8**. 331.) ROJAHN.

C. C. Okell, H. J. Parish, R. A. O'Brien, G. Dreyer, R. L. Vollum, S. Lyle Cummins und **J. B. Buxton**, *Die Standardisation des Tuberkulins und die Präcipitinprobe.* Die Präcipitinprobe ist nicht nötig, um die Wirksamkeit des Tuberkulins zu messen. Der „Tuberkulin"-Wert der Tuberkuline, welche nach der offiziellen Frankfurter Methode standardisiert sind, kann nicht von der Präcipitinprobe abgeleitet werden. (Lancet **210**. 433—34. Oxford, Departement of Pathology.) HÜCKEL.

Hans Vogtherr, *Bestimmung des Santoningehaltes in Herba Artemisiae und in santoninhaltigen Harzen.* Bei der Gehaltsbest. santoninarmer Artemisiaarten nach der Vorschrift von FROMME müssen zur Erzielung guter Resultate anstatt 13 g 50 g genommen werden. Für die Unters. der im Betriebe anfallenden Stoffe u. harzhaltiger Drogen gibt Vf. folgendes modifiziertes Verf. an: 10 g des feinen Pulvers mit 50 ccm h. W. übergießen, mit 10 ccm (bezw. mehr bis zur sauren Rk.) 25%ig. HCl ansäuern u. einige Minuten auf 80—100° halten. Harze steigen an die Oberfläche u. werden nach vollständigem Erkalten zerrieben, mit Mutterlauge in Schütteltrichter gespült, Reibschale zweimal mit 20 ccm W. nachwaschen u. dreimal mit je 50 ccm Chlf. je 2 Min. ausgeschüttelt. Vereinigte Chlf.-Lsgg. mit 50 ccm ca. 1,5%ig. NaOH 2 Min. kräftig schütteln, abtrennen u. Chlf.-Lsg. nochmals mit 50 ccm W. waschen. Chlf.-Lsg. mit Na_2SO_4 klären u. bis auf 10 ccm abdest. Rückstand mit 100 ccm 5%ig. $Ba(OH)_2$-Lsg. übergießen. Auf W.-Bad von Chlf. befreien, wobei Harz an die Oberfläche steigt, durch ein glattes nasses Filter (6 cm) in 200 ccm Kolben filtrieren, Kolben u. Filter zweimal mit 10 ccm h. W. nachspülen u. nach Zusatz von 5 ccm 25%ig. HCl einige Min. auf W.-Bad erhitzen. Lauwarme abgekühlte Lsg. dreimal mit je 20 ccm Chlf. schütteln. Chlf.-Schicht durch glattes Doppelfilter in einen mit Filter von 6 cm gewogenen 100 ccm Kolben filtrieren. Chlf. abdest. Rückstand auf W.-Bad trocknen u. unter Erwärmen in genau 7,5 g A. lösen u. mit 42,5 g h. W. versetzen. Nach 24 Stdn. Santonin durch das mitgewogene Filter filtrieren, zweimal mit je 10 ccm eines Gemisches von 3 g A. absol. u. 17 g W. nachwaschen. Dem gewogenen Santonin sind 0,034 g zuzuaddieren. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **264**. 324—27. Berlin.) ROJAHN.

L. Rosenthaler, *Chemische Charakterisierung von Drogen. Beiträge zur angewandten Drogenkunde.* (Vgl. Schweiz. Apoth.-Ztg. **62**. 121—24. 142—44. 152—54. C. **1924**. I. 2806.) Nachweis durch Extraktionen u. Rkk. auf dem Objektträger. *Pulpa Tamarindi.*

Identifizierung durch Nachweis der Weinsäure mit Ca-Acetatlsg. — Kugeln, dann Sphärokrystalle. — *Piper nigrum*, Extraktion des Pulvers mit Chlf. Identifizierung des am Rande ausgeschiedenen Piperins durch Betupfen mit konz. HCl u. Zusatz eines Krystalls $CdSO_4$ — gelbe Nadeln, einzeln oder in Büscheln. — *Cortex Cinnamomi*, äther. Öl mit Chlf. extrahieren. Nach Verdunsten Phenylhydrazinhydrochloridlsg. 1 : 10 zwischen Deckglas u. Objektträger bringen. — In der Randschicht Stäbchen des Zimtaldehyd-Phenylhydrazons. — *Caryophyllus*, Pulver mit Chlf. extrahieren, nach Verdunsten 3%ig. mit NaBr gesätt. NaOH-Lsg. zwischen Objektträger u. Deckglas bringen. Am Rande sofort Nadeln, oft in busch- oder straußförmiger Anordnung. Rk. auch gut mit dem Sublimat der Droge. — *Flores Cinae*, angefeuchtetes Pulver mit Chlf. extrahieren. Verdunstungsrückstand mit alkoh. KOH orangerot, bei santoninfreier Droge gelblich grün. — *Semen Myristicae*, mit Chlf. extrahieren. In der Randschicht nach dem Verdunsten in Büscheln angeordnete Nadeln, die zwischen gekreuzten Nikols lebhaft polarisieren. Beim Betupfen mit Phloroglucin in konz. HCl wird Randschicht allmählich rot. — *Macis*, wie Sem. Myristicae. — *Amygdala amara*, Identifizierung durch Nachweis von HCl entweder nach ROSENTHALER (Schweiz. Apoth.-Ztg. **60**. 477; C. **1922**. IV. 1124), oder in Molischscher Glaskammer. Etwas Pulver mit 1 Tropfen W. versetzen, Kammer nacheinander mit Deckgläschen verschließen, die auf der Innenseite entweder 1 Tropfen 1%ig. mit Methylenblau schwachgefärbter $AgNO_3$-Lsg., oder Phenylhydrazinchlorhydratlsg. oder Hydrazinsulfatlsg. tragen. Krystallausscheidungen. — *Semen Sinapis albae*, 0,25 g Pulver im Reagensglase mit W. befeuchten. Nach 15—30 Minuten mit einigen ccm PAe. ausschütteln u. diesen nach Filtrieren durch Doppelfilter verdunsten. Rückstand mit MILLONs Reagens Rotfärbung. *Semen Sinapis nigrae*, 0,05 g Pulver in Molischscher Glaskammer mit wenig W. befeuchten, mit Deckglas bedecken, an dessen Unterseite 1 Tropfen mit HCl angesäuerter 1%ig. $KMnO_4$-Lsg. hängt u. 10 Min. mit kleiner Flamme des Mikrobrenners erwärmen. Nach 5 Minuten die $KMnO_4$-Lsg. mit 1 Tropfen HCl versetzen, MnO_2 durch Erwärmen lösen u. 1 Tropfen $BaCl_2$-Lsg. zugeben. — $BaSO_4$-Ausscheidung. Weiterer Nachweis mit Phenylhydrazin wie oben. — *Fol. Uvae ursi*, Identifizierung durch Nachweis des beim Erhitzen des Blätterpulvers sublimierenden Hydrochinons mittels wss. Chinonlsg. — Braune Tafeln von Chinhydron, besser mittels Lsg. von 0,2 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat, 0,15 g Na-Acetat in 10 g W. — Gelbliche Krystallrosetten. (Pharm. Acta Helvetiae **1**. 72—79. Bern.) ROJAHN.

M. Soto und **A. Torino**, *Vereinfachter Apparat zur Bestimmung des Grundstoffwechsels.* (C. r. soc. de biologie **94**. 473—75. Buenos Aires.) OPPENHEIMER.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Carl G. Schwalbe, *Die Versuchsstation für Holz- und Zellstoffchemie in Eberswalde, ein Außeninstitut der Technischen Hochschule Berlin.* (Papierfabr. **24**. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 157—61. — C. **1926**. I. 3093.) SÜVERN.

—, *Massen- und Lastenförderung in chemischen Fabriken.* (Chem.-Ztg. **50**. 261—63. 301—03.) JUNG.

D. Kolb, *Nutschen oder Saugfilter.* Es wird die Wirkungsweise der Nutschen oder Saugfilter erläutert u. einige Neuerungen der Sangerhauser Maschinenfabrik u. Eisengießerei in Sangerhausen an diesen Nutschen (Kippvorr., Anpressen des Filtertuches) beschrieben. (Chem. Apparatur **13**. 89—90.) NEIDHARDT.

R. H. K. Foster, *Verwendung von Methylsalicylat im Flüssigkeitsmesser.* Natürliches Methylsalicylat (*Wintergrünöl*) eignet sich ausgezeichnet als Füllmittel für Flüssigkeitsmesser, da es die im App. leicht befindlichen Spuren von Ölen u. Fetten

löst, somit einen genauen Meniscus bildet. Sein Dampfdruck ist sehr gering u. kann bei der Ablesung vernachlässigt werden. Ein prakt. App. ist im Original beschrieben. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 82. Charleston [W. Va.].) GRIMME.

P. Schuftan, *Ölreine Manometer für Sauerstoff.* Vf. weist auf die Gefahren hin, die beim Arbeiten mit verdichtetem Sauerstoff, durch Ölverunreinigung der Manometer entstehen können; er empfiehlt das Ausspülen der Manometer mit nicht brennbaren Stoffen wie *Trichloräthylen.* (Chem. Apparatur **13**. 91—92. Höllriegelskreuth.) NEID.

Rudolf Mewes, *Mittel zur Verbilligung der Gastrennung.* Durch Anwendung des Verf. nach den F. PP. 562200 u. 580213 (C. **1925**. II. 965), nach welchen die Verdichtungsarbeit des verdichteten u. durch Abwärme erhitzten Stickstoffes in einer Entspannungsmaschine unter Leistung von Nutzarbeit zum Teil wieder gewonnen wird, ist es gelungen, den zusätzlichen Kraftbedarf für 1 cbm O auf 0,5—0,6 PS.-Stde. herabzusetzen. Verbesserungen in dem Luftreinigungsverf. ermöglichen eine weitere Verbilligung der Gastrennung. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. **17**. 17—19. 1925.) NEIDHARDT.

H. P. Wells, H. M. Mabey und **J. M. Rowland**, *Der Transport von verflüssigtem Chlorgas.* Vff. behandeln den Transport des verflüssigten Cl_2 in Flaschen u. Tankwagen gemäß den gesetzlichen Bestimmungen in den Vereinigten Staaten. Beschreibung konstruktiver Einzelheiten der Behälter u. Ventile sowie Angabe der investierten Geldbeträge. (Trans. Amer. Electr. Soc. **49**. 16 Seiten. Sep.) HEIMANN.

K. d'Huart, *Zur Theorie des Trocknens.* Auf Grund einer mathemat. Betrachtung werden Gleichungen für die Trockenzeit z aufgestellt bei period. Trocknen u. kontinuierlichem Trocknen, im Gegenstrom u. Gleichstrom. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. **30**. 121—24. Berlin.) NEIDHARDT.

W. G. Whitman und **G. H. B. Davis**, *Ein Vergleich von Gasabsorption und Rektifikation.* Die Absorption von CO_2 aus einem Gasgemische durch Carbonat-Dicarbonatlauge folgt den allgemeinen Absorptionsregeln. Der Absorptionskoeffizient verdoppelt sich mit je 24° Steigerung der Arbeitstemp. Die gleichen Absorptionsregeln haben auch Gültigkeit bei Rektifikationen, wenn CO_2 u. Dampf durch heiße Laugen streichen. Der Absorptionskoeffizient ist in diesem Falle rund 2,4-mal so groß, wie bei der n. Absorption. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 264—66. Cambridge [Mass.].) GR.

Martin Krause, *Zwei neue Absorptionskältemaschinen.* Beschreibung von 2 neuen Absorptionskältemaschinen (ALTENKIRCH, D. R. P. 427278 u. v. PLATEN u. MUNTERS, D.R.P. 410715; C. **1925**. I. 2330), bei denen der Ammoniakumlauf ohne jede mechan. Arbeit (ohne Pumpe) bewirkt wird. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70**. 597 bis 99. Berlin.) NEIDHARDT.

Stade, *Über die Fabrikation von elektrischen Isoliermaterialien und ihre Beziehungen zur Teer- und Asphaltindustrie.* (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **23**. 232—34. — C. **1926**. I. 1001.) HELLER.

A. T. Larson und **C. N. Richardson**, *Herstellung von geschmolzenem Eisenoxyd zur Verwendung als Katalysator.* Der Schmelzapp. besteht aus einem Eisentopf, welcher durch 3 durch W. gekühlte elektr. Brenner erhitzt wird. Alles weitere zeigt die Figur im Original. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 971—72. 1925. Washington [DC.].) GRI.

Metal & Thermit Corporation, Chrome, übert. von: **Simon Joseph Lubowsky**, Jersey City, N. J., *Feuer- und chemikalienbeständiges Material.* (**Can. P. 253 965** vom 24/9. 1923, ausg. 22/9. 1925. — C. **1925**. I. 1788 [F. P. 576489].) KAUSCH.

Sudenburger Maschinenfabrik und Eisengießerei A.-G. Magdeburg, Magdeburg-S., und **Walter Ostermann**, Oschersleben, *Feste, trockne, kolloide Stoffe.* (**Oe. P. 102 933** vom 7/4. 1924, ausg. 25/3. 1926. D. Prior. 18/5. 1923. — C. **1925**. I. 1776.) KA.

Rappold & Volk Augsburg Akt.-Ges. Weinbrennerei und Likörfabrik, Augsburg, *Vorrichtung zum Zerstäuben von Flüssigkeiten.* (**Oe. P. 102 936** vom 30/6. 1924, ausg. 25/3. 1926. — C. **1925**. I. 1779.) KAUSCH.

Joseph Nathan & Co., Ltd., London, übert. von: **Niels Bendixen**, London, *Emulgieren von sich nicht miteinander mischenden Flüssigkeiten.* (**Aust. P. 16 119** vom 25/1. 1924, ausg. 15/7. 1924. E. Prior. 9/2. 1923. — C. **1925**. I. 2501.) KAUSCH.

Silica Gel Corporation, Baltimore, Maryland, übert. von: **Ernest B. Miller**, Baltimore, *Abscheiden und Gewinnen eines Gases aus Gasgemischen.* (**A. P. 1 577 534** vom 15/6. 1922, ausg. 23/3. 1926. — C. **1925**. I. 2180.) KAUSCH.

Consortium für elektrochemische Industrie, München, übert. von: **Johannes Hess, Rudolf Meingast, Martin Mugdan**, München, **Richard Linde, Franz Pollitzer** und **Paul Schuftan**, Höllriegelskreuth, *Wasserstoff und Sauerstoff.* (**Can. P. 253 037** vom 2/2. 1925, ausg. 25/8. 1925. — C. **1925**. II. 590.) KAUSCH.

Aktieselskapet Krystal, Norwegen, *Ausfällen fester Stoffe in großer Kornform aus Lösungen.* Man läßt eine übersätt. Lsg. durch ein Bett von Körnern der Substanz, die gefällt werden soll u. hält dabei die Temp. der Lsg. annähernd konstant. (**F. P. 603 102** vom 11/9. 1925, ausg. 9/4. 1926. N. Prior. 18/9. 1924.) KAUSCH.

Benzonaftene, übert. von: **Domenico Romoli-Venturi**, Mailand, *Katalysator.* (**Can. P. 254 381** vom 3/3. 1925, ausg. 6/10. 1925. — C. **1925**. II. 592.) KAUSCH.

Synthetic Ammonia & Nitrates Ltd., Stockton-on-Tees, Engl., übert. von: **Walter H. Kniskern**, Syracuse, N. Y., *Katalytische Reaktionen.* (**Aust. P. 20 351** vom 3/11. 1924, ausg. 11/6. 1925. — C. **1925**. I. 2641 [F. P. 586192].) KAUSCH.

III. Elektrotechnik.

R. Graef, Berlin, *Ozonerzeuger,* dessen innere u. äußere Elektroden durch besondere regelbare Luftströme gekühlt werden. (**E. P. 241 125** vom 22/5. 1925, ausg. 5/11. 1925.) KAUSCH.

J. E. Noeggerath, Berlin, *Elektrolyse.* Man verwendet Hochdruckelektrolysatoren zur Elektrolyse von W., deren Länge mehrere Male, z. B. 30-mal ihre Weite übertrifft. (**E. P. 245 119** vom 18/12. 1925, Auszug veröff. 17/2. 1926. Prior. 19/12. 1924.) KAU.

J. Billiter, Wien, und **Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Siemensstadt b. Berlin, *Elektrolyse.* Man stellt Diaphragmen her, indem man Füllstoff gegebenenfalls mit einem Bindemittel in die Zwischenräume eines Asbestgewebes einbringt, oder durch Verbinden von Füllstoffen mit dem Grundstoff durch ein von Metallen freies Bindemittel. (**E. P. 245 127** vom 21/12. 1925, Auszug veröff. 17/2. 1926. Prior. 23/12. 1924.) KAUSCH.

S. J. Lloyd und **A. M. Kennedy**, Cloverdale, Alabama, *Elektrolyse.* (**E. P. 239 363** vom 15/9. 1924, ausg. 1/10. 1925. — C. **1925**. I. 1119.) KAUSCH.

W. A. F. Pfanhauser und **Langbein-Pfanhauser-Werke-Akt.-Ges.**, Leipzig, *Elektrolyse.* Schädliche Gase u. Dämpfe werden an der Decke eines elektrolyt. Behälters durch mit Öffnungen an der Unterseite versehene Leitungen nach einem Exhaustor geleitet. Die Leitungen sind an einem Eisenrahmen, der die Elektroden trägt, befestigt. (**E. P. 245 314** vom 20/3. 1925, ausg. 28/1. 1926.) KAUSCH.

Rodolphe Pechkranz, Genf, *Dauerhaft abgedichteter elektrolytischer Wasserzersetzer.* Das Dichtungsmaterial enthält Teile, die auch bei andauernden Kraftwirkungen keine fortschreitenden Formänderungen erfahren, in Verb. mit mindestens einem KW-stoff, der durch die Gase des Elektrolyten u. den elektr. Strom unangreifbar ist. (**Schwz. P. 113 545** vom 2/8. 1924, ausg. 1/2. 1926.) KAUSCH.

General Electric Co., New York, übert. von: **Gustave F. Dreher**, Schenectady, N. Y., *Imprägnieren von Isoliermaterial.* Man erwärmt einen porösen Stoff (Asbest) mit Wachspech. (**A. P. 1 574 562** vom 9/6. 1923, ausg. 23/2. 1926.) KAU.

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Elektrische Isolatoren.* Als Isolatoren für hochgespannte elektr. Ströme werden die in H_2SO_4 l. Bestandteile von Mineralölen, Steinkohlenteer u. dgl. verwendet. Diese werden bei der Reinigung von Rohpetroleum, Steinkohlenteer usw. mit Schwefelsäure als Nebenerzeugnis gewonnen. (**E. P. 244 068** vom 12/11. 1925. Auszug veröff. 27/1. 1926. Prior. 4/12. 1924.) KÜHL.

Hermann Suida, Mödling, *Herstellung von zu Isolations- u. dgl. Zwecken dienenden Massen.* Man verschm. Hartholzteerpech, Kolophonium, Tetralin u. gelbes Ketonöl zu einer homogenen Mischung u. verrührt mit Talkum, Asbestpulver oder anderen isolierenden Füllstoffen; die Mischung dient zu isolierenden Anstrichen u. zur Herst. von Formlingen. (**Oe. P. 101 294** vom 5/12. 1922, ausg. 10/10. 1925. **Zus. zu Oe. P. 98975; C. 1925. II. 356.**) FRANZ.

Western Electric Co., Ltd., London, übert. von: **Western Electric Co., Inc.**, New York, *Kabelhüllen u. dgl.* Legierungen, z. B. solche von Pb u. Sb, werden bei einer dicht über ihrem F. liegenden Temp., z. B. bei 240°, durch Düsen um Seelen herumgepreßt u. gekühlt oder abgeschreckt. (**E. P. 248 457** vom 3/12. 1924, ausg. 14/4. 1926.) KÜHLING.

Bell Telephone Manufacturing Co., Antwerpen, *Metallegierung für elektrische Kontakte usw.* Die Legierung besteht aus Au, Ag u. mindestens einem unedlen Metall, wobei der Gehalt an diesen Bestandteilen derart bemessen ist, daß einerseits ein Mattwerden verhindert, andererseits die Beständigkeit auf einen für die Verwendungszwecke erforderlichen Grad gebracht wird. (**Schwz. P. 113 777** vom 14/8. 1924, ausg. 1/2. 1926.) KAUSCH.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, übert. von: **Gustav Ludwig Hertz**, Eindhoven, Holl., *Oxydkathoden.* (**Aust. P. 19 443** vom 2/9. 1924, ausg. 5/3. 1925. Holl. Prior. 18/2. 1924. — C. **1926**. I. 1255.) KAUSCH.

William Richard Bullimore, London, *Glühkathoden.* Die Kathoden werden mit einem Überzug von Celluloid o. dgl. versehen u. dann in ein Bad getaucht, welches aus einem Lösungsm. für den den Überzug bildenden Stoff, z. B. Amylacetat, besteht, in welchem der Stoff, mit dem die Kathode bedeckt werden soll, z. B. BaO, CaO oder SrO, suspendiert ist. Ist eine ausreichende Menge des letzteren auf dem durch die Einw. des Lösungsm. klebrig gewordenen Celluloid o. dgl. befestigt, so wird dieses verbrannt. (**Aust. P. 20 599** vom 18/11. 1924, ausg. 30/4. 1925.) KÜHLING.

Soc. an. Le Carbone, übert. von: **René Oppenheim**, Levallois-Perret, *Elektroden.* (**Can. P. 253 980** vom 24/10. 1923, ausg. 22/9. 1925. — C. **1924**. II. 387.) KÜH.

General Electric Co., Ltd., London, **W. Singleton**, Middlesex und **A. Hare**, York, *Elektroden.* Aus Kohle bestehende oder mit Kohle bedeckte Elektroden werden, um sie mit einem feuerfesten, nicht oxydierbaren Überzug zu versehen, im Dampf einer Verb. erhitzt, welche bei hohen Tempp. einen solchen Überzug liefert. Geeignet ist SiF_4 u. eine Temp. von 700°, gegebenenfalls erhitzt man die zu überziehenden Elektroden zunächst unter vermindertem Druck. (**E. P. 248 187** vom 17/3. 1925, ausg. 7/4. 1926.) KÜHLNG.

Aktiengesellschaft für Ozon-Industrie, Berlin, übert. von: **Reinhold Graef**, Berlin, *Kühlen der Elektroden in Ozonapparaten.* (**A. P. 1 575 049** vom 10/2. 1925, ausg. 2/3. 1926. — C. **1926**. I. 2947.) KAUSCH.

Gesellschaft für Drahtlose Telegraphie m. b. H., Berlin, übert. von: **Hellmut Simon**, Grunewald-Halensee, *Kathode für Entladungsröhren*, bestehend aus einem oder mehreren Metallen der Alkalireihe u. einem oder mehreren seltenen Erdmetallen. (**Can. P. 254 172** vom 18/9. 1922, ausg. 29/9. 1925.) KÜHLING.

General Electric Company, New York, übert. von: **Harry M. Fernberger**, Asbury-Park, V. St. A., *Wolframdrähte.* (**A. P. 1 558 000** vom 10/2. 1922, ausg. 20/10. 1925. — C. **1924**. I. 2811 (E. P. 202001).) KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, übert. von: **Antonius de Graaff**, Eindhoven, *Wolframfäden.* (**Aust. P. 18 088** vom 4/6. 1924, ausg. 11/12. 1924. — C. **1924.** II. 1727 (E. P. 216214).) Kausch.

Elektrische Glühlampenfabrik „Watt" A.-G., Wien, *Überziehen der inneren Metallteile elektrischer Glühlampen mit chemischen Präparaten.* Den chem. Präparaten wird eine elektr. Ladung erteilt, z. B. dadurch, daß man P in W. fein verteilt. Dann wird zwischen den zu überziehenden Metallteilen der Lampen, z. B. den schon eingeschmolzenen Drähten u. den chem. Präparaten eine Potentialdifferenz erzeugt, z. B. indem man den Draht in die Phosphorsuspension eintaucht u. durch den Draht Strom leitet. Das Verf. gestattet eine genaue Regelung der Shhichtdicke des Überzuges. (**Oe. P. 102 539** vom 4/11. 1924, ausg. 10/2. 1926.) Kühling.

W. A. F. Bleeck, Annerley, Australien, *Primärelement.* Um bei Elementen, welche Zn in Ätzalkalilauge u. Kohle in einer Lsg. von CrO_3, HCl, $FeSO_4$ oder $NiSO_4$ enthalten, die Diffusion der Elektrolyte zu erschweren, wird der Ätzalkalilauge Wasserglaslsg. zugesetzt. Die Kohle ist durchlöchert u. umgibt ein poröses Gefäß, welches die Zinkelektrode enthält. (**E. P. 248 011** vom 23/2. 1926, Auszug veröff. 21/4. 1926. Prior. 23/2. 1925.) Kühling.

IV. Wasser; Abwasser.

John R. Baylis, *Einfluß des Kurvenverlaufes der Luftsättigung von Wasser und seine Beziehung zur Luftbindung durch Filter.* Der Sättigungspunkt von W. für Luft u. wahrscheinlich für alle Gase hängt von der Form der Oberfläche ab. Bei konkaver Oberfläche steigt er, um bei konvexer zu fallen. Außerdem wird er beeinflußt durch die Blasengröße des durchstreichenden Gases. Vf. bespricht diese Verhältnisse eingehend an der Hand des vorliegenden Schrifttums mit besonderer Berücksichtigung der Luftbindung durch Filtermaterial. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 974—79. 1925. Baltimore [Md.].) Grimme.

H. B. Robbins, **H. J. Mac Millan** und **L. W. Bosart**, *Zum Enthärten von Wasser verschiedener Härtegrade nötige Seifen- und Sodamengen.* Verss. zur Best. des billigsten Weges, bei gegebener Wasserhärte dieselbe Reinigungswrkg. zu erzielen. Unter gleichen Bedingungen wie sie im Waschhaus vorzuliegen pflegen, wurde ermittelt, daß es am ökonomischsten ist, zunächst unter Rühren Soda, dann nach kurzer Rk.-Dauer die Seife hinzuzufügen. Bei Härte Null kann ohne Mehrkosten Seife mit Soda gemeinsam verwendet werden. Tabellen u. Diagramme veranschaulichen die Befunde. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 27—29. Ivorydale, Ohio; The Procter and Gamble Co.) Heller.

E. B. Buchanan und **R. G. Perkins**, *Überschüssiges Chlor und der Bakteriengehalt in stehenden Gewässern.* Die Erhaltung eines Mindestgehaltes von 0,2 mg/l wirksamen Cl_2 in Teichwasser genügt zur Unterdrückung der Coligruppe u. bringt niedere Keimzahlen. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **15**. 386—90. Cleveland in Ohio, Univ.) Splittgerber.

E. Liebeherr, *Filteranlagen für Abwasser.* (Zellstoff u. Papier **6**. 159—60. — C. **1926**. I. 3267.) Süvern.

H. Bach, *Das „Emscher-Filter", eine neue Form des biologischen Körpers für Abwasserreinigung.* Die Schwierigkeiten der Schlammbeseitigung beim Belebtschlammverf. veranlaßten eine Abänderung, die unter Beibehaltung der für belebten Schlamm charakterist., bei ständiger Luftzufuhr außerordentlich ausgiebigen biolog. Wrkg. den Kleinlebewesen, welche die Reinigung des Abwassers besorgen sollen, anstatt der Flocken des belebten Schlammes eine andere Ansiedlungsmöglichkeit darbietet in der Füllung eines Belüftungsgefäßes mit Schlackenstücken. — Die Arbeit bringt eine eingehende Beschreibung dieses neuen „Emscherfilters" u. einen Vergleich mit dem Belebtschlammverf. (Wasser u. Gas **16**. 373—80. Essen, Emschergenossenschaft.) Splittgerber.

Peteer, *Abwässerreinigung in der Papierindustrie.* Die zweckmäßige Anlage u. Betriebsweise eines Trichterfängers ist beschrieben. (Wchbl. f. Papierfabr. **57**. 416 bis 418.) SÜVERN.

Mario Picotti, *Die Chlorometrie des Wassers bei Meeresuntersuchungen.* Bericht über vergleichende Prüfung der verschiedenen Methoden zur *Cl*-Best. in Meereswasser. Am besten bewährt für Massenunters. hat sich die Methode MOHR unter Verwendung der automat. Bürette von KNUDSEN. Im Anhange ein Schema zur einheitlichen Darst. der Untersuchungsergebnisse. (R. Comitato Talassografico Italiano **1925**. 32 Seiten. Sep.) GRIMME.

I. M. Kolthoff, *Nachweis und Bestimmung von freiem Chlor in Trinkwasser.* Das Dimethylparaphenylendiamin zeigt die Anwesenheit von freiem Cl_2 im Trinkwasser durch Rotfärbung der Fl. an. Die Empfindlichkeit der entstehenden Rotfärbung geht bis zu 0,03 mg/l Cl_2. (Chem. Weekblad **23**. 203—04. Utrecht, Pharmaz. Labor. d. Univ.) SPLITTGERBER.

Gustaf Alsterberg, *Die Winklersche Bestimmungsmethode für in Wasser gelösten, elementaren Sauerstoff sowie ihre Anwendung bei Anwesenheit oxydierbarer Substanzen.* Die wichtigste aller O_2-Best.-Methoden ist das von WINKLER (1888) ausgearbeitete Verf. Es besteht darin, daß man die Probe mit $MnCl_2$ u. JK-haltiger NaOH versetzt. Dabei entsteht ein Nd., der stark O_2-absorbierend wirkt, indem er zu höheren Oxydhydraten — wahrscheinlich Manganomanganit oxydiert wird. (Vgl. WINKLER, Ztschr. f. anal. Ch. **53**. 665; C. **1915**. I. 217.)

$$MnCl_2 + 2\,NaOH = 2\,NaCl + Mn(OH)_2$$
$$4\,Mn(OH)_2 + O_2 = 2\,H_2O + 4\,Mn(OH)_3$$

Der Nd. wird in Säure aufgelöst u. durch das JK gestaltet sich die Rk. folgendermaßen:

$$Mn(OH)_3 + 3\,HCl = MnCl_3 + 3\,H_2O$$
$$2\,MnCl_3 + 2\,KJ = 2\,MnCl_2 + 2\,KCl + J_2.$$

Das ausgeschiedene J_2 wird in der üblichen Weise bestimmt. Es werden genaue Vorschriften für die Herst. der Reagenzien gegeben. Die $^1/_{100}$-n. Hyposulfitlsg. muß nach der Jodkaliummethode (vgl. Biochem. Ztschr. **159**. 36; C. **1925**. II. 1084) eingestellt sein. Die nicht modifizierte Winklersche Analysenmethode dürfte sich wegen vorhandener Verunreinigungen oft nicht anwenden lassen. Die von WINKLER zu diesem Zweck ausgearbeiteten Manganchloridmethoden sind untauglich, weil sie voraussetzen, daß die zu kompensierenden O_2-Verluste beim Ansäuern erfolgen, wogegen die meisten störenden Substanzen bei alkal. Rk. auf die oxydierte Manganoxydhydratfällung reduzierend wirken. — Die Chlorierungsmethode von WINKLER (Chem.-Ztg. **39**. 845. **40**. 45; C. **1916**. I. 232. 525) mit nachheriger KCNS-Behandlung ergab unzuverlässige Werte, da die Chlorlaugen oft durch Chlorite verunreinigt sind, wobei der Rhodanzusatz die B. der störenden Polythionsäuren verursacht. Die Methode von RIDEALS u. STEWARTS (1907) mit Voroxydation der Probe mit $KMnO_4$-Lsg. ist ebenfalls fehlerhaft, weil dabei eine Aktivierung des O_2 entsteht, der dann auf organ. Substanzen oxydierend wirkt. — Die Auswaschungsmethode der Fällung von WINKLER u. BRUHNS (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **29**. 121; C. **1925**. I. 703) zur Entfernung störender Substanzen nützt vor allem, wenn Nitrite vorhanden sind, H_2S, SO_4, Fe u. organ. Verbb. werden nicht immobilisiert. — Die Parallelchlorierungsmethode läßt sich in der Praxis schwer durchführen. — Fe-Verbb. lassen sich ohne Vorbehandlung nur mit großer Schwierigkeit immobilisieren. — Be Ggw. kleiner Nitritmengen empfiehlt Vf. die Azidmethode.

Eine neue Vorbehandlungsmethode besteht darin, daß man die Probe vor der Analyse mit freiem Br behandelt, dessen Überschuß mit Salicylsäure reduziert wird. Man erreicht durch diese Methode vollkommen sichere O_2-Werte in Ggw. von zwei- u. dreiwertigem Fe. — Oxydierbare S-Verbb., die besonders störend wirken, werden

durch das zugefügte Br energisch oxydiert, ebenso werden Nitrite zu HNO_3 oxydiert. In Ggw. von Ferrocyaniden werden die O_2-Werte zu niedrig, während Ferricyanide, wie sie durch die Oxydation von Br entstehen, nur geringen Einfluß ausüben. — Wenn organ. Verbb. vorhanden sind, trägt Br-Oxydierung zur Verbesserung der Werte bei. Der Br-Zusatz ist nur dann störend, wenn einfache Cyanide oder Rhodanide zugegen sind, indem das Br in einer für die Salicylsäurereduktion unzugänglichen Form-, als Bromcyan — gebunden wird, was eine Werterhöhung zur Folge hat. (Biochem. Ztschr. **170**. 30—75. Univ. Lund.) Lasch.

Walter V. D. Tiedeman, *Orthotolidin und Jodstärke als Reagens auf freies Chlor in gechlorten Abwässern.* Wenn sich in einem gechlorten städt. Abwasser durch die bekannte Rk. mit Orthotolidin u. Jodstärke noch freies Cl_2 nachweisen läßt, so darf auf gute Abtötung der Bakterien, insbesondere der Colikeime, geschlossen werden. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **15**. 391—99. Albany in New York, Gesundheitsamt.) Splittgerber.

Superheater Co., New York, übert. von: **Otto Günther**, Esslingen, *Reinigung von Kesselspeisewasser.* Man erhitzt einen Teil des W. vor seinem Eintritt in den Dampfkessel, während er im Betrieb ist, führt das W. durch einen Schlammabscheider u. dann in das im Kessel befindliche W., während er nicht Dampf liefert. Ein anderer Teil des W. wird in dem Dampfraum erhitzt. Die sich dabei ausscheidenden Teile werden ausgeschieden u. das W. in den Kessel geleitet. (**A. P. 1 579 444** vom 17/7. 1923, ausg. 6/4. 1926.) Kausch.

Johann Billwiller, Schweiz, *Kesselsteinmittel.* In den Dampfkessel oder das Kesselspeisewasser wird Harzsäure in gel. Form oder in Form einer mit Glycerin, Gummi, Dextrin o. dgl. bereiteten Paste eingeführt. (**F. P. 603 233** vom 18/9. 1925, ausg. 12/4. 1926.) Oelker.

Permutit Co., New York, übert. von: **Roy G. Tellier**, Chicago, *Wasserenthärtungsmittel.* Man entwässert Ton, der eine Alkali- oder Erdalkaliverb. enthält u. behandelt ihn mit einer Alkali enthaltenden Lsg. (**A. P. 1 571 892** vom 6/9. 1921, ausg. 2/2. 1926.) Kausch.

Wayne Tank & Pump Co., übert. von: **Carl H. Nordell**, Fort Wayne, Indiana, *Kontinuierliches Verfahren zum Enthärten von Wasser.* (**Can. P. 254 220** vom 11/8. 1922, ausg. 29/9. 1925. — C. **1924**. I. 1989.) Kausch.

Wayne Tank & Pump Co., übert. von: **Carl H. Nordell**, Fort Wayne, Indiana, *Enthärten von Wasser.* (**Can. PP. 254 221** und **254 222** vom 16/10. 1922, ausg. 29/9. 1925. — C. **1924**. II. 2691.) Kausch.

N. V. Algemeene Norit Maatschappij, Amsterdam, Holland, *Behandlung von Wasser mit Entfärbungs- und Reinigungsmitteln.* (**Dän. P. 33 405** vom 18/5. 1923, ausg. 30/6. 1924. D. Prior. 26/5. 1922. Zus. zu Dän. P. 30 581. — C. **1924**. II. 96. (D. R. P. 393 883.).) Oelker.

William Mc Comb, New York, und **Wilbert A. Heyman**, Habana, Cuba, *Sterilisieren und Klären von Flüssigkeiten.* Man treibt die Fl. durch eine auf wenigstens 145° F. erhitzte Zone, dann durch eine nicht über 70° F. erhitzte Zone u. reduziert den Druck vor Eintritt in die kühlere Zone. (**A. P. 1 573 177** vom 6/4. 1922, ausg. 16/2. 1926.) Kausch.

V. Anorganische Industrie.

Umberto Pomilio, *Elektrolyse von Alkalichloriden und Produkte derselben in Italien.* Beschreibung techn. Anlagen zur Herst. von Cl_2 u. Verwendung des letzteren zur Bleichung, Chlorierung organ. Substanzen, Herst. von Chlorkalk etc. (Notiziario Chimico-Industriale **1**. 5—12.) Grimme.

Georges Claude, *Über den gegenwärtigen Stand der Ammoniaksynthese mit Koksöfen.* Beschreibung der Reinigung u. Gewinnung von H_2 zur Darst. von NH_3 in Frankreich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 877—81.) Enszlin.

P. Firmin, *Vergleich zwischen den verschiedenen Verfahren der direkten Synthese des Ammoniaks.* (Vgl. Ind. chimique **12**. 108; C. **1925**. II. 81.) Berechnung der Gestehungskosten der verschiedenen Verff. (Ind. chimique **12**. 255—58. 446—49. **13**. 8—12.) Rühle.

L. Cambi und **G. Bozza**, *Untersuchungen über eine neue Methode zur Herstellung von Bleiarsenaten.* (Vgl. Giorn. di Chim. ind ed appl. **6**. 527; C. **1925**. I. 1169.) Vff. haben die Verhältnisse bei der Fällung von Pb-Arsenaten eingehend studiert u. zeigen die Ergebnisse, welche die Variierung der Fällungsbedingungen bei Verwendung von Na_2HAsO_4 u. Na_3AsO_4 auslösen, an instruktiven Kurven. Von großer Bedeutung ist hierbei die Anwesenheit von l. Ca-Salzen u. von Chloriden. Die Anwendung der erhaltenen Erkenntnisse auf die Praxis der Herst. von Insektenvertilgungsmitteln wird später mitgeteilt. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **7**. 687—96. 1925. Mailand.) Gri.

F. W. Horst, *Silicagel, seine Eigenschaften und die Apparate zu seiner Anwendung.* Bericht über seine Darst., Eigenschaften u. techn. Verwertung an Hand von Abbildungen der App. (Chem. Apparatur **12**. 159—61. 201—02.) Rühle.

Shuichiro Ochi, *Chemie des Bleichpulvers.* Die Lösungswärme von $Ca(OCl)Cl \cdot H_2O$ wurde zu 7,530 cal, diejenige von $Ca(OCl)Cl$ wurde zu 9,830, die Hydratationswärme von $Ca(OCl)Cl$ zu 2,300 cal bestimmt. Die Dampftension dieser Verb. ist: 7,99 mm bei 30°, 3,93 mm bei 20° u. 1,80 mm bei 10°. U. Mk. besteht Chlorkalk aus feinen Krystallen, die im trocknen Zustand doppelbrechend sind, insbesondere wenn der W.-Gehalt der Formel $Ca(OCl)Cl \cdot H_2O$ entspricht, die den überwiegenden Bestandteil des Chlorkalks symbolisiert. Die B. von Krystallen wird durch langsame Chlorierung bei niedrigen Tempp. begünstigt, durch W. verzögert. Es wird durch Verss. gezeigt, daß gut krystallisierter Chlorkalk wesentlich stabiler ist als amorpher, der sich auch mit CO_2 viel leichter zersetzt. Rechnerisch wird der Zerfallsdruck des O aus Chlorkalk zu $286 \cdot 10^{13}$ bestimmt, der Gleichgewichtsdruck des Chlors steigt von 0,004 at bei 0° auf 0,355 at bei 60°. (Trans. Amer. Electr. Soc. **49**. 10 Seiten. Sep.) He.

Saburo Urano, *Über ein hochwertiges Bleichmittel — Calciumhypochlorit und basisches Calciumhypochlorit.* Von Bleichpulver ausgehend, ist es Vf. gelungen, *Calciumhypochlorit* u. *bas. Calciumhypochlorit* in krystallinem Zustande zu erhalten, welche Verbb. sich als wirksamer u. beständiger als das Ausgangsmaterial erwiesen. $Ca(OH)_2$ u. $Ca(OCl)_2$ verbinden sich zu krystallinem bas. Calciumhypochlorit, $Ca(OCl)_2 \cdot 2Ca(OH)_2$. Dieses ergibt ein Bleichpulver von hohem benutzbaren Cl_2-Gehalt, 40—48%; die wss. Lsg. ist frei von $CaCl_2$. Beim Verdampfen einer $Ca(OCl)_2$-Lsg. im Vakuum (25—50 mm, 30—40°) wird dieses in krystalliner Form erhalten; nach dem Trocknen stellt es das stärkste Bleichpulver dar, 90—95% wirksames Cl_2. (Trans. Amer. Electr. Soc. **49**. 9 Seiten. Sep. Marunouchi, Tokyo [Japan], Asahi Electrochem. Wks., Ltd.) Ul.

Giorgio Renato Levi, *Über basische Magnesiumcarbonate.* Die von Greider (Ind. and Engin. Chem. **15**. 50; C. **1923**. II. 641.) beschriebene „85%ig. Magnesia" ist nach exakten Unterss. ein *Hydromagnesit* der Zus. $4\,MgO \cdot 3\,CO_2 \cdot 4\,H_2O$. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **7**. 697—98. 1925. Mailand.) Grimme.

Josef Florian, *Beurteilung von Bleicherden.* Die Eigenschaften verschiedener Bleicherden sind tabellar. zusammengestellt: (Säuregehalt, Spezif. Gew., Mahlfeinheit u. Ölsättigungswert). (Petroleum **22**. 459—61. Limanowa.) Neidhardt.

R. Deckert,* *Natürliche und präparierte Bleicherden.* Entgegnung auf die Arbeit von Wischin (Petroleum **21**. 2055; C. **1926**. I. 1608), der die präparierten Bleicherden mit dem *Floridin* verglichen hat. Vf. stellt einen Vergleich zwischen den beiden auf. Die künstlichen Bleicherden sollen fast ebenbürtig mit Floridin sein. (Petroleum **22**. 16—18. München.) Reiner.

R. A. Wischin, *Natürliche oder präparierte Bleicherden.* (Vgl. vorst. Ref.) Entgegnung an Deckert. (Petroleum **22**. 261—63. München.) Reiner.

Koppers Co., Pittsburgh, übert. von: **Frederick W. Sperr jr.**, Pittsburgh, *Schwefelwasserstoff.* (**A. P. 1 580 451** vom 4/4. 1921, ausg. 13/4. 1926. — C. **1924**. I. 371.) Kausch.

Koppers Co., Pittsburgh, übert. von: **Frederick W. Sperr jr.**, Pittsburgh, *Schwefelwasserstoff.* (**A. P. 1 580 452** vom 8/12. 1921, ausg. 13/4. 1926. — C. **1924**. I. 371.) Kausch.

Metal Traders Ltd., London, übert. von: **Hans Klencke** und **Carl Krayer**, Frankfurt a. M., *Schwefelsäure.* (**Aust. P. 17 229** vom 8/4. 1924, ausg. 15/1. 1925. — C. **1925**. I. 560 [D. R. P. 406 454].) Kausch.

Metal Traders Ltd., London, übert. von: **Hans Klencke**, Frankfurt a. M., *Konzentration von Schwefelsäure.* (**Aust. P. 17 801** vom 19/5. 1924, ausg. 5/3. 1925. — C. **1925**. I. 746 [D. R. P. 406 913].) Kausch.

Manufactures de Produits Chimiques du Nord, Etablissements Kuhlmann, übert. von: **Paul Audianne** und **Gabriel Bachalard**, Paris, *Schwefelsäureanhydrid.* (**Aust. P. 19 386** vom 28/8. 1924, ausg. 5/3. 1925. F. Prior. 23/10. 1923. — C. **1925**. I. 746.) Kausch.

Frank F. Marquard, Clairton, V. St. A., *Ammoniumsulfat aus Kohledestillationsgasen.* Die Gase werden in üblicher Weise durch H_2SO_4 geleitet u. diese zeitweilig schwach alkalisiert, um pyridinartige Stoffe, FeS u. Ferroferricyanid zu entfernen. (**Can. P. 254 465** vom 5/3. 1925, ausg. 6/10. 1925.) Kühling.

Synthetic Ammonia & Nitrates Ltd., Stockton-on-Tees, Engl., übert. von: **Joseph G. Dely**, Syracuse, N. Y., *Ammoniaksynthese.* (**Aust. P. 20 194** vom 23/10. 1924, ausg. 9/7. 1925. — C. **1925**. I. 747.) Kausch.

Atmospheric Nitrogen Corp., übert. von: **Frederick Wexelsen de Jahn**, New York, übert. von: **Emil Collett**, Kristiania, *Ammoniaksynthese.* (**Can. P. 253 014** vom 29/8. 1923, ausg. 25/8. 1925. — C. **1926**. I. 1007 [E. P. 237 394].) Kühling.

Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froges et Camargue, übert. von: **Joseph Rochet**, Paris, *Stickstoff-Wasserstoffgemische.* (**Can. P. 254 163** vom 23/2. 1925, ausg. 29/9. 1925. — C. **1925**. II. 849.) Kausch.

Atmospheric Nitrogen Corp., Solvay, übert. von: **Walter H. Kniskern**, Syracuse, V. St. A., *Ammoniak.* (**Can. P. 254 600** vom 18/11. 1924, ausg. 13/10. 1925. — **1925**. I. 2502 [E. P. 226 224].) Kühling.

Fabrique Nationale de Produits Chimiques et d'Explosifs (Anciens Établissements Ghinijonet et Delattre, Soc. an.), Belgien, *Ammoniak und Ammoniumverbindungen aus Kalkstickstoff.* Der gemäß dem Hauptpatent (vgl. C. **1925**. I. 1235) verbleibende porige Rückstand wird bei einer Temp. von wenigstens 400° mit einem Gemisch von Wasserdampf u. Luft oder N_2 behandelt. Hierbei wird noch unzersetzter Kalkstickstoff unter Entw. von NH_3 zerlegt, der porige Rückstand wirkt aber zugleich katalyt. auf den Wasserdampf unter B. von O_2 u. H_2, von denen sich der letztere mit dem zugeführten N_2 zu NH_3 verbindet. Der jetzt verbleibende Rückstand, welcher Kohle, $CaCO_3$ u. etwas Alkalicarbonat enthält, wird bei hoher Temp. mit N_2 oder Luft (? d. Ref.) behandelt, wobei Cyanverbb. entstehen, die durch anschließende Behandlung mit Wasserdampf zerlegt werden. (**F. P. 29 830** vom 24/11. 1924, ausg. 9/11. 1925. **Zus. zu F. P. 587 803; C. 1925. II. 2571.**) Kühling.

Atmospheric Nitrogen Corp., Solvay, übert. von: **Joseph G. Dely**, Syracuse, V. St. A., *Gasreinigung.* Die Dämpfe, welche sich beim Aufarbeiten CO enthaltender ammoniakal. Kupferlsgg. entwickeln, werden zunächst mittels ammoniakal. Kupferlsg. von CO befreit u. dann mit einer Fl. behandelt, welche NH_3 absorbiert. Zweck-

mäßig werden Gasmischung u. ammoniakal. Kupferlsg. im Gegenstrom zueinander geführt u. die Lsg. dann allmählich steigenden Tempp. ausgesetzt, bei denen zunächst CO u. dann NH_3 ausgeschieden wird. Das CO wird zwecks Gewinnung von H_2 in Mischung mit Wasserdampf der Einw. von Katalysatoren ausgesetzt, wobei es zu CO_2 oxydiert wird. (**Can. P. 254 599** vom 9/8. 1924, ausg. 13/10. 1925.) KÜHLING.

Lazote Inc., Delaware, übert. von: **George Claude**, Paris, *Wasserstoff.* Gasgemische, die hauptsächlich H_2, N_2, CO u. CH_4 enthalten (Koksofengase o. dgl.), werden gereinigt, indem man sie komprimiert u. kühlt auf eine Temp., bei der CH_4 unter gewöhnlichem Druck sd (—184 bis —164°) bis zu derjenigen, bei der N_2 gefriert (—210,5 bis 195,5°). Der übrig bleibende H_2 wird gesammelt u. die Fl. davor bewahrt, daß sie in Zonen kommt, in denen sie gefrieren würde. (**A. P. 1579348** vom 7/1. 1922, ausg. 6/4. 1926.) KAUSCH.

Atmospheric Nitrogen Corp., Solvay, N. Y., übert. von: **Frederick Wexelsen de Jahn**, New York, und **Emil Collett**, Christiania, *Wasserstoff.* (**Can. P. 253 481** vom 29/8. 1923, ausg. 8/9. 1925. — C. **1924**. II. 1501.) KAUSCH.

Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froges et Camargue, übert. von: **Joseph Rochet**, Paris, *Wasserstoff.* (**Can. P. 254 162** vom 23/2. 1925, ausg. 29/9. 1925. — C. **1925**. II. 849.) KAUSCH.

Max Buchner, Hannover-Kleefeld, *Metallverbindungen.* (**Aust. P. 20 215** vom 24/10. 1924, ausg. 12/11. 1925. — C. **1925**. I. 1119 [E. DE HAËN Akt.-Ges.].) KAUSCH.

Thomas Ewan, Glasgow, *Alkalimetalle.* (**D. R. P. 427 561** Kl. 40c vom 1/4. 1924, ausg. 15/4. 1926. E. Priorr. 3/4. u. 8/12. 1923. — C. **1924**. II. 2196 [E. P. 218563] u. **1925**. I. 748.) KÜHLING.

Soc. Nationale d'Industrie Chimique en Belgique, Brüssel, übert. von: **Gaston de Béthune** und **Robert Vahrenkampf**, Brüssel, *Alkalisulfide.* (**A. P. 1 578 718** vom 16/1. 1924, ausg. 30/3. 1926. — C. **1924**. I. 2625.) KAUSCH.

Salzwerk Heilbronn A.-G., **Theodor Lichtenberger** und **Konrad Flor**, Heilbronn a. N., *Zersetzen von Alkalichloriden.* (**Oe. P. 102 543** vom 11/2. 1925, ausg. 10/2. 1926. D. Prior. 19/3. 1924. — C. **1925**. II. 596.) KAUSCH.

Arthur Lambert, New York, *Natriumdicarbonat.* (**Schwz. P. 111 993** vom 6/6. 1924, ausg. 16/9. 1925. Belg. Prior. 12/6. 1923. — C. **1924**. II. 1732 [E. P. 217 598].) KAUSCH.

Austral Pigments Ltd., Sydney, übert. von: **Demetrius George Zalocostas**, *Eisenoxyd.* (**Aust. P. 17 360** vom 16/4. 1924, ausg. 9/10. 1924. — C. **1925**. II. 1301.) KAUSCH.

Metal & Thermit Corporation, Chrome, übert. von: **Simon Joseph Lubowsky**, Jersey City, N. J., *Titanoxyd.* (**Can. P. 253 964** vom 24/9. 1923, ausg. 22/9. 1925. — C. **1925**. I. 1788.) KAUSCH.

Gustaf Henrik Hultman, Schweden, *Chromverbindungen.* Geröstetes Chromit wird in Ggw. oxydierender Stoffe (H_2CrO_4) in H_2SO_4 gelöst. (**F. P. 599 033** vom 30/5. 1925, ausg. 31/12. 1925. Schwed. Prior. 31/5. 1924.) KAUSCH.

Alois Gaschler, Deutschland, *Umwandlung von Uran und anderen Elementen und Erzeugung von Radium und Mesothorium.* Eine kleine Menge des Metalls, das umgewandelt bezw. dessen Umwandlung beschleunigt werden soll, wird innerhalb eines Raumes, dessen Wände aus isolierendem, steinartigem Stoff bestehen, einem starken Druck, einer sehr hohen Temp. u. der elektrostat. oder elektrolyt. Einw. sehr starker elektr. Ströme ausgesetzt. Außer Strom von hoher Intensität u. geringer Spannung wird solcher von hoher Spannung u. es werden Elektroden von möglichst großer Oberflächenentw. verwendet. (**F. P. 602 741** vom 29/8. 1925, ausg. 25/3. 1926. A. Prior. 4/9. 1924.) KÜHLING.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Th. Wolff, *Vorgeschichtliche und antike Keramik.* Schluß von Sprechsaal **59.** 154; C. **1926**. I. 2949. (Sprechsaal **59**. 187—88. Friedenau.) Wecke.

Graham L. Montgomery, *Ausführung einer modernen keramischen Fabrik.* Geradliniges „Fließ"-Verfahren mit weitestgehender mechan. Materialverarbeitung. Viele Bilder u. Angaben. (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 142—46.) Salmang.

Max Dorst, *Die Aufbereitung von keramischen Massen in kontinuierlichem Prozeß.* Wesen u. Vorteile dieser. Plan einer stetigen Aufbereitungsanlage. (Sprechsaal **59.** 233—35.) Wecke.

Bruno Polte, *Gegenstrom-Mischmaschinen.* Über günstige Erfahrungen mit solchen. (Tonind.-Ztg. **50**. 607—08.) Wecke.

H. Handrek, *Die Einwirkung von Glasurverletzungen auf die Zugfestigkeit von Motorisolatoren.* (Keram. Rdsch. **34**. 224—27. Hermsdorf, Thür.) Wecke.

Wolfgang Henze, *Versuche zur Herstellung getrübter weißer Glasuren und Emails ohne Zinnoxyd.* Über Verss. mit F-, As-, Sb-, Zn-, P_2O_5-, Zr-, TiO_2-, Ce_2O_3- u. anderen Verbb. (Keram. Rdsch. **34**. 193—95. 212—14. 243—45. Coethen.) Wecke.

Ph. Eyer jr., *Einführung in die Fluorfrage bei Emailglasuren.* Einführung in die verschiedenen Theorien mit Literaturbelegen. (Keram. Rdsch. **34**. 294—95.) We.

Bureau of Standards, *Untersuchungen über Emails und Glasuren.* Unterss. über Abnutzung von Glasuren, Verwerfen von Blechen u. Naßemaillierung von Gußeisen. (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 167—68.) Salmang.

Oswald Heller, *Abwärmeverwertung in keramischen Betrieben.* Die Abhitze mehrerer im Wechsel betriebener Rundöfen läßt sich vorteilhaft in einem Röhrenkessel ausnutzen. Porzellanrundöfen, die bisher 87,5% Schornsteinverluste hatten, können hieraus 28% an einen Abhitzekessel abgeben. Im Original Zeichnungen, Kurven, Bilder u. Beschreibung einer Trockenanlage für Abhitze. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **7**. 1—19. Berlin.) Salmang.

Alfred Faber, *Die Braunkohlengasfeuerung in keramischen Anlagen.* (Chaleur et Ind. **7**. 119—23.) Wecke.

W. Grum-Grjimajlo, *Ofen zum Brennen von Silica- und Schamottesteinen.* Beschreibung u. Abbildung von 3 neuartigen Brennöfen für feuerfeste Erzeugnisse, darunter 2 für Silicasteine. (Feuerfest **2**. 13—17. 35—37. Moskau.) Neidhardt.

F. Eckert, *Thüringer Glas.* Der Ruf des Thüringer Glases beruht auf seinem hohen Tonerde-, Alkali- u. Flußmittelgehalt. Diese bewirken leichte Schmelzbarkeit, Verformbarkeit u. geringe Neigung zum Mattwerden beim Verblasen vor der Lampe auch bei längerer Arbeitsdauer. Die Firma Schott & Gen. verbesserte dann durch Erhöhung des Tonerdegehaltes, Minderung des Alkalis u. Einführung der Borsäure die chem. Widerstandskraft (Resistenzglas, Jenaer Glas). Nach Erkenntnis der Tatsache, daß Ggw. von 2 Alkalien unangenehme therm. Nachwrkgg. bei Thermometergläsern hervorrief, konnten die 2 Normalthermometergläser 16 III u. 59 III erschmolzen werden.

Vf. unterscheidet in Thüringen 3 Arbeitsbezirke: 1. die des physiko-chem. Apparateglases, 2. die der Verpackungs- u. medizin.-pharmaz. Gläser, 3. die der Spielwarengläser. Die Zus. der 3 Glasarten ist ohne bedeutende Abweichungen:

Bezirk	Glas für	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	in geringen Mengen
1	Apparate	68,5	3,2	14,2	6,3	7,1	As_2O_3, Mn_2O_3, Ni_2O_3, Fe_2O_3
2	Verpackung	68,7	3,9	17	3,8	7,4	desgl.
3	Christbaumschmuck	68	3,1	22	—	7,2	K_2O „

Röhrenglas auf vollmaschinellem Wege wird hergestellt bei Glaswerke Ruhr u. SCHOTT u. Gen. Die Alkaliabgabe an Säure u. W. steigt in folgender Linie: Apparateglas, Verpackungsglas, Christbaumschmuck. Die für das Verbinden zweier Glasteile hinderliche Sprödigkeit wird durch Änderung der Zus. oft weniger beeinflußt wie durch den Einfluß der Wärmebehandlung. Verfärbungen vor der Lampe sind meist durch Ggw. von As, Sb oder Zn bedingt. Auch die stark färbenden Oxyde, wie FeO usw. können dann auch verfärben. Weiße Farbe u. Glanz werden günstig durch Kali u. Borsäure beeinflußt. Das Mattwerden des Apparategases vor der Lampe wird erklärt durch 1. Oberflächenentglasung, 2. Verdampfung von Alkali. Beide Erklärungsverss. konnten nicht experimentell bestätigt werden. Die Gase der Flamme, besonders W.-Dampf, scheinen das Glas anzugreifen. Die Oberfläche läßt keine Krystallisation, sondern eine deutliche Fließstruktur erkennen. Vf. hält eine andere Erklärung für wahrscheinlich: Es könnte eine der als Synäresis bekannten Entmischungserscheinungen eintreten, die von WO. OSTWALD an Gallerten beobachtet wurden. Demnach würden sich verschiedene Flüssigkeitsschichten von verschiedenem Flüssigkeitsgrad u. verschiedener Oberflächenspannung bilden, die beim Erstarren die rauhe Oberfläche liefern. Durch Ersatz von Kieselsäure durch Tonerde, vielleicht auch durch Alkali u. Erdbasen, läßt sich das Mattwerden vor der Lampe verhindern. Kaligehalt des Apparateglases ist erwünscht, weil es das Glas geschmeidig macht u. das Rauhwerden verhindern hilft. Die Tonerde ist aus denselben Gründen unentbehrlich. (Glastechn. Berichte **3**. 435—44. Essen-Karnap. Glaswerke Ruhr.) SALMANG,

W. E. S. Turner, *Die Entwicklung des modernen Apparateglases.* Darst. der unter Auswrkg. des Krieges erfolgten Entw. der letzten 10 Jahre. (Chem. Age **14**. 398—99. Sheffield.) WECKE.

Rudolf Schmidt, *Über Fortschritte im Bau von Betriebs- und Laboratoriumsapparaten aus Glas und aus keramischen Massen.* Zusammenstellung mit Literaturbeleg. (Keram. Rdsch. **34**. 189—93.) WECKE.

Prinz, *Rekuperative Glasschmelzöfen.* Wärmetechn. Kritik des Rekuperativsystems. Beschreibung einiger moderner Anlagen. (Sprechsaal **59**. 235—37. Berlin-Friedenau.) WECKE.

H. Barth, *Die Bedeutung der Wärmespeicher für den wirtschaftlichen Glasschmelzbetrieb.* Allgemeines. Zweck. Ausführung u. Wirkungsweise. (Sprechsaal **59**. 189—91. Hannover.) WECKE.

Hugo Kühl, *Phonolith in der Glasindustrie.* Die Phonolithe sind wegen ihres hohen Alkali- u. geringen Eisengehaltes brauchbare Rohstoffe, besonders für Flaschenfabrikation. (Sprechsaal **59**. 217—18.) SALMANG.

W. Liebig, *Phonolith in der Glasfabrikation.* Über Phonolithe verschiedener Gestehung u. deren Eignung. (Sprechsaal **59**. 284—85. Coblenz.) WECKE.

Oscar Knapp, *Glashafen- und Wannensteinsätze.* Kritische Betrachtungen, Aufstellung von Vorschriften für die Sätze. (Keram. Rdsch. **34**. 240—41. Tokod.) WE.

Oscar Knapp, *Die Haltbarkeit der Alkalikalkgläser.* Diese ist eine konstitutive und vermutlich auch additiv. (Sprechsaal **59**. 199—201. Tokod.) WECKE.

L. Riedel, *Notiz über Arsenattrübungen bei Alkali-Kalk-Silicatgläsern mit oder ohne Tonerde.* Letztere zeigten keine Trübung. (Sprechsaal **59**. 237. Karlsruhe.) WE.

Ludwig Springer, *Über die Entfärbung des Glases.* Das beste chem. wirkende Entfärbungsmittel ist eine Mischung von Salpeter u. Arsenik; phys. wirken Braunstein, Nickel- u. Kobaltoxyd, Selen u. seltene Erden durch Komplementärfärbung. (Sprechsaal **59**. 168—69. Zwiesel.) WECKE.

Erich Felsner, *Das Schmelzen des gelben Glases.* Aufzählung bewährter Farbstoffe für die einzelnen Tönungen. (Keram. Rdsch. **34**. 211.) WECKE.

Henri George, *Über die Herstellung von durchsichtigem Quarzglas.* Bericht über die Methoden zur Herst. von blasenfreiem Quuarzglas. Eine neue Methode verwendet keinen Bergkrystall als Ausgangsmaterial, sondern reinen gasfreien Quarzit, welcher selbst in großen Blöcken vor dem Schmelzen nicht springt. Der Schmelzprozeß geschieht dabei in einfachen Tiegeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 850—51.) Ensz.

Walter Demuth, *„Stanz"-Porzellan oder Kunstharz.* „Stanz"-Porzellan müßte eigentlich *„Preßporzellan"* heißen, da es nicht gestanzt, sondern gepreßt wird. Es wird für die elektrotechn. Isolation durch die höhere Ansprüche erfüllenden Kunstharzerzeugnisse verdrängt. (Sprechsaal **59**. 248—49. Berlin-Friedrichshagen.) We.

Th. E. L., *Über Stanzporzellane.* Es gibt Tone u. Kaoline, die ein Pressen nur mit W. ohne jeglichen Ölzusatz ermöglichen. (Sprechsaal **59**. 198.) Wecke.

G. A. Kall, *Über die Konstitution des Kaolins.* (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **7**. 36—38. — C. **1926**. I. 2954.) Salmang.

O. Krause, *Über die Konstitution des Kaolins. Bemerkung zu der Veröffentlichung von G. A. Kall.* (Vgl. Sprechsaal **59**. 127; C. **1926**. I. 2954.) Nachweis von Kall untergelaufenen Irrtümern. (Sprechsaal **59**. 186. Kahla.) Wecke.

E. Kieffer, *Über den Einfluß wechselnder Alkali-Kieselsäure-Verhältnisse im Wasserglas auf die Vergießbarkeit keramischer Stoffe.* Bei Verss. mit Kemmlitzer Kaolin zeigte sich als notwendig, zum Vergießen ein Wasserglas mit möglichst hohem SiO_2-Gehalt zu erhalten. (Sprechsaal **59**. 167—68. Meiningen.) Wecke.

Hugh S. Spence, *Bentonit.* Bericht über die chem. Zus., die physikal. Eigenschaften u. die Verwendbarkeit des ursprünglich „Taylorit" benannten Tonminerals. (Sprechsaal **59**. 183—86.) Wecke.

W. Schuen, *Die Herstellung von Steinzeugröhren.* Beschreibung des Verf. von Ooms, das ermöglicht, in einem Teil der Herst. Fließarbeit einzuführen. (Tonind.-Ztg. **50**. 419—22.) Wecke.

Hans Eisenbeck, *Beitrag zur Kenntnis des Tonerdezementes.* Zusammenfassende Darstellung aller diesen neuen Zement betreffenden Fragen u. Bekanntgabe neuer mit **H. Vierheller** zusammen ausgeführter Verss. — A. Chemisches. B. Chem.-phys. Eigenschaften: 1. Hohe Anfangsfestigkeiten; 2. Widerstandsfähigkeit gegen aggressive Lsgg. (Säuren, Laugen, Ammonsalze, Sulfate, Chloride, Carbonate, Gase); 3. Abbindefähigkeit auch bei tiefen Tempp.; 4. Volumbeständigkeit; 5. Langsame Abbindezeit; 6. Lagerbeständigkeit. C. Praktische Bauausführungen. D. Wirtschaftliches. (Chem.-Ztg. **50**. 165—67. 202—04. 239—41. 246—48. Zschornewitz.) We.

F. Engelhardt, *Ein neuer hochwertiger Zement.* Über den *Novo-Zement* des Portlandzementwerkes Rittergut Rüdersdorf, der bei einem hydr. Modul von 2,32 u. einem Silicatmodul von 2,64 bereits nach 1 Tag in normengemäßer Mischung eine Druckfestigkeit von 396 kg/qcm erreicht; Siebfeinheit: 0 bezw. 3,3 bezw. 10,1% Rückstand auf dem 900- bezw. 4900- bezw. 10000-Maschensiebe. (Beton und Eisen **25**. 149—50. Braunschweig.) Wecke.

F. Wever, *Zur Konstitution des Portlandzementklinkers und der Hochofenschlacken.* Über orientierende Vorverss. mit Röntgenstrahlen zur Strukturbest. (Zement **15**. 220—22. Düsseldorf.) Wecke.

Haegermann, *Prüfungsergebnisse von gewöhnlichen und hochwertigen Portlandzementen.* Wiedergabe der Untersuchungsergebnisse des Lab. d. Ver. dtsch. Portlandzementfabrikanten im Jahre 1925. (Zement **15**. 286—89. Karlshorst.) Wecke.

Friedrich Tippmann, *Zur Frage des Kalküberschusses im Portlandzement.* Der bei normaler Wasserlagerung in Lsg. gehende Kalk ist als überschüssig u. frei zu betrachten. (Zement **15**. 322—24. Regensburg.) Wecke.

H. Nitzsche, *Versuche über Beurteilbarkeit der Zementqualität mittels Biegeprismen.* I. Allgemeines. II. Die Verss.: 1. geprüfte Zemente; 2. Prüfalter u. Behandlung der Prüfkörper; 3. Prüfvorr. für Biegestäbe; 4. Herst. dieser; 5. Kochen der Prismen.

III. Versuchsergebnisse: 1. Einfluß der Formenungenauigkeiten; 2. Abweichungen der Einzelergebnisse von den Mittelwerten; 3. Kochprobeverss.; 4. die 2-, 4- u. 6-std. Kochdauer; 5. die Pur-Parallelprismen; 6. die Sand-Parallelprismen; 7. die Reduktionsfaktoren. (Zement **15**. 237—39. 255—60. 269—72. Frankfurt-Main.) WECKE.

Th. Schumann, *Einwirkung von Wasser auf Zementmehl.* Nach den Verss. des Vf. besteht eine Gesetzmäßigkeit bei der Einw. von W. auf Zement, u. zwar gibt es für jede Konzentration ein Gleichgewicht zwischen gebundenem u. freiem CaO. (Zement **15**. 239—40. Rostock.) WECKE.

Ernst E. Berger, *Die verschiedenen Modifikationen des Calciumsulfates in ihrer Bewertung als Verzögerer der Abbindezeit.* (Cement Mill and Quarry vom 5/12. 1925; Zement **15**. 240—41.) WECKE.

Wilhelm Schaper, *Über Edelgipse.* Über ein Brennverf. zu ihrer Herst. (Tonind.-Ztg. **50**. 581—82.) WECKE.

Marie Farnsworth, *Die Wasseraufnahme von Anhydrit.* Mineral. oder gefälltes $CaSO_4$ muß zwecks Verwendung in $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ übergeführt werden. Nach Verss. des Vf. gelingt dies nur nach feinster Vermahlung auf der Kolloidmühle. Je feiner das Korn, desto schneller die Wasseraufnahme. Künstlich hydratisierter Gips wird mit Vorteil als Verzögerer in Zement u. zur Herst. von Verbandgips benutzt. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 967—70. 1925. New Brunswick [N. J.].) GRIMME.

W. G. Whitman und **G. H. B. Davis**, *Die Hydratation von Kalk.* Bericht über Verss. zur Herst. von $Ca(OH)_2$ aus CaO unter Variierung von Zusatz von W., Temp. u. Zeit. Es ergab sich, daß die besten Resultate (feinstes Korn) bei Überschuß an W. u. hoher Temp. erzielt wurden. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 118—20. Cambridge, [Mass.].) GRIMME.

Johannes Dittmer, *Einfluß der Probenbehandlung auf die Druckfestigkeit von Kalksandsteinen.* Verss. mit bei Zimmerwärme u. im Ofen getrockneten Steinen u. mit im Ofen getrockneten u. bei Zimmerwärme gelagerten Probekörpern. (Tonind.-Ztg. **50**. 606—07.) WECKE.

Carl Cebulla, *Künstliche Ziegeltrocknereien.* Für diese ist nötig, für den Beginn der Trocknung eine möglichst feuchte, aber hocherwärmte Luft zu schaffen, um vor dem Beginn der Trocknung den Formling zu erwärmen u. so Rißbildung zu vermeiden. (Tonind.-Ztg. **50**. 439—41.) WECKE.

Otto Graf, *Über die zweckmäßige Zusammensetzung des Betons.* Es ist notwendig, die Zus. des Betons durch Angabe des Anteils von Sand u. Kies u. Schotter zahlenmäßig bestimmt zu machen. (Beton und Eisen **25**. 119—20. Stuttgart.) WECKE.

A. Geßner, *Über den Einfluß der Magerung von Beton aus hochwertigem und handelsüblichem Portlandzement.* Wenn die hohe Anfangserhärtung des hochwertigen Zements nicht durch Verkürzung der Schalfristen ausgenutzt zu werden braucht, dann ist seine wirtschaftliche Ausnutzung durch Verminderung des Zementzusatzes gegenüber dem an gewöhnlichem Zement möglich; bei Eisenbeton darf der Zusatz von 200 kg Zement auf 1 cbm loses Gemenge jedoch nicht unterschritten werden. (Beton und Eisen **25**. 161—63. Prag.) WECKE.

Eugen V. Honus, *Versuche über Abbinde- und Erhärtungsfähigkeit von Betonwürfeln in der Kälte.* Prakt. Beispiele, bei denen mit gewöhnlichem Portlandzement bei großer Kälte ohne Zusatzmittel ungestörte Abbindung u. Erhärtung erzielt wurde. (Zement **15**. 294—95. 312—14. Marienburg.) WECKE.

Wernekke, *Gefrorener Beton.* Über seine zweckmäßige Behandlung. (Zement **15**. 327—28.) WECKE.

Goslich, *Die Wichtigkeit der Zuschlagstoffe zum Zementbeton.* Über den Wert der Verringerung der Hohlräume. (Zement **15**. 308—09.) WECKE.

Walter Obst, *Welche Farben sind als Zementfarben verwendbar?* Systemat. Zusammenstellung. (Zement **15**. 325—26. 344—45. Altona-Bahrenfeld.) WECKE.

G. W. Fredl, *Hygroskopisches Wasser im Traß.* Über seine Best. (Tonind.-Ztg. **50**. 605. Harburg.) WECKE.

C. Rothert, *Ermittlung des Wasserzusatzes zum Traßnormenmörtel.* (Vgl. Tonind.-Ztg. **49**. 1301; C. **1926**. I. 1612.) Mitt. einer einfachen zahlenmäßigen Methode. (Zement **15**. 289—90. Darmstadt.) WECKE.

Bruno Schulz, *Untersuchungen mit feuerfesten Steinen.* Sechs Tabellen geben Aufschluß über die Feuerbeständigkeit von Tonmischungen nach SEGER, die Einteilung der feuerfesten Steine, ihre Beanspruchung durch Hitze u. Druck, Zusammenhang zwischen Analyse, Feuerbeständigkeit, Erweichungspunkt u. Zusammensinken, u. Zus. von Steinkohlenschlacken nach deutschen u. schwed. Unterss. (Feuerfest **2**. 33—35.) NEIDHARDT.

F. Kremp, *Das Brennen in der Schamotteindustrie.* Über den Brand in Gaskammeröfen. (Tonind.-Ztg. **50**. 386—88. Ottweiler.) WECKE.

W. Miehr, *Die Temperaturmessung beim Druckerweichungsversuch an feuerfesten Baustoffen.* Vf. erläutert ein Verf., das absolut richtige Werte gibt, dabei einfach u. bequem ist; es besteht in der Anvisierung des Prüfkörpers von außen durch ein horizontal in den Heizraum eingeführtes, beiderseits offenes Rohr, das auf dem äußeren Ende durch ein luftdicht aufgekittetes, total reflektierendes Prisma verschlossen ist. (Sprechsaal **59**. 261—64; Keram. Rdsch. **34**. 303—07; Tonind.-Ztg. **50**. 563—67.) WE.

E. Müller, *Steinkohlenteer, Teerpech und Asphalt als Straßenbaustoffe.* (Petroleum **22**. 449—56. — C. **1926**. I. 2039.) NEIDHARDT.

E. Hirschbrich, *Sil-O-Cel, ein amerikanisches Wärmeisoliermaterial.* Sil-O-Cel wird in verschiedenen Formen als Stein, Staub u. als Bindemittel zur Isolierung von Feuerungsmauerwerk verwandt u. scheint sich in amerikan. Betrieben allgemein sehr gut bewährt zu haben. (Feuerfest **2**. 25—26. Riesa.) NEIDHARDT.

W. K. Lewis und **E. D. Ries**, *Segerkegel als ein Mittel der Zeit-Temperaturmessung.* Die Zeit-Temp.-Kurven von 5 Segerkegeln werden angegeben u. erörtert. Zwecks Vermeidung von ungleichmäßig anzeigenden Kegeln werden bessere Standardkegel verlangt. (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 153—56. Massachusetts Inst. of Technol.) SALMANG.

Luigi Tirelli, *Die Reaktion von Baroni auf neutrales Glas für pharmazeutische Verwendung.* Die Rk. von BARONI auf Brauchbarkeit von Ampullengläsern durch Erhitzen mit Hämatoxylin entspricht nach eingehenden Verss. im allgemeinen allen an sie zu stellenden Anforderungen, versagt aber, wenn die Gläser sehr viel Borat enthalten. Sie zeigt ausgezeichnet Spuren Cu (aus dem dest. W.) an. Die Phenolphthaleinprobe versagt niemals. (Boll. Chim. Farm. **65**. 65—72.) GRIMME.

E. Zschimmer, *Zur Berechnung der Glaskonstanten in Form von „Einzelfunktionen" der Oxyde in gegebenen Grundgläsern.* Anregungen. (Sprechsaal **59**. 249—51. 265—67. 282—84. 297. Karlsruhe.) WECKE.

H. Kohl, *Die Biegefestigkeit getrockneter Tone als Maß ihres Bindevermögens.* Die Bildsamkeit eines Tones oder einer M. ist in großen Zügen der Festigkeit der trockenen M. proportional. Deshalb wird sie vom Vf. durch Messung der Biegefestigkeit schmaler Stäbe aus der lufttrockenen M. gemessen. Die Biegelast besteht aus einem in der Mitte des Stabes hängenden Eimer, in den W. läuft. 7—9-tägiges Trocknen an der Luft ist erforderlich. Die Festigkeiten betragen bei Blauton bis 47 kg/qcm, bei Steingutton 10—17 u. bei verschiedenen Kaolinen u. Massen von 2,8—12 kg/qcm. Durch Sodazusatz zur Gießmasse steigt die Festigkeit auf das Doppelte. Die Massen sind gleichzeitig dichter. Der Zusatz von Magerungsmitteln bewirkt erst von einem bestimmten %-Satz ab Verringerung der Festigkeit. Die Übereinstimmung der Messungen mit den Betriebserfahrungen ist gut. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **7**. 19—32. Steingutfabriken Velten-Vordamm.) SALMANG.

Goslich, *Die neuesten englischen Normen von 1925.* Kritisches. (Zement **15.** 219—20.) WECKE.

Hermann Passow, *Schnellbestimmung des Kalkes in Zementen und Zementrohstoffen.* Im besonderen bei Rohmehl mit einem Gehalt an brennbaren Substanzen. (Zement **15.** 304—05. Balingen.) WECKE.

Carborundum Co., übert. von: **Otis Hutchins**, Niagara Falls, N. Y., *Tonerdehaltige Schleifmasse.* (**Can. P. 253 929** vom 30/12. 1924, ausg. 22/9. 1924. — C. **1925.** II. 1209.) KAUSCH.

Hans Fleissner, Leoben, *Enteisenen von Tonen, Bauxiten u. dgl.* Eisenhaltige Tone können durch Behandlung mit verd. Säuren nur unvollkommen enteisenet werden. Die Enteisenung gelingt aber, wenn der Ton vor der Einw. der Säure mit H_2S behandelt wird. Zweckmäßig wird das hierbei entstandene FeS mit SO_2 oder SO_2 enthaltenden Gasen zersetzt. (**Oe. P. 102 553** vom 7/8. 1923, ausg. 25/2. 1926.) KÜ.

Gaetano Vicentini, Frankreich, *Blöcke, Tafeln u. dgl. aus künstlichem Marmor.* Auf eine Glastafel wird eine Mischung von Portlandzement, MgO u. Chlormagnesiumlsg. gebracht, zweckmäßig nachdem man in der untersten Schicht unter Mitwirkung von Farbstoff eine geaderte Oberfläche der Blöcke usw. erzeugt hat. (**F. P. 602 890** vom 2/9. 1925, ausg. 2/4. 1926.) KÜHLING.

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer A.-G. und **Walter Kirchner**, Grünau bei Berlin, *Zement.* (**A. P. 1 578 139** vom 1/2. 1924, ausg. 23/3. 1926. — C. **1925.** I. 753.) KÜHLING.

Sandusky Cement Co., übert. von: **Arthur Newberry**, Cleveland, V. St. A., übert. von: **Andrew W. Newberry**, New York, *Zementmischung*, bestehend aus Portlandzement, H_3BO_3 u. gegebenenfalls einem hygroskop., vorzugsweise Erdalkalimetallsalz. (**Can. P. 254 858** vom 29/5. 1922, ausg. 20/10. 1925.) KÜHLING.

Giovanni Maddalena, Niederurnen, Schweiz, *Glanzbekleidungsplatten aus Asbestzement.* Aus Asbestzement hergestellte Platten werden in noch frischem Zustande mit einer dünnen Lage einer Mischung von Kalkbrei u. Marmormehl mittels Streichpinsels gleichmäßig überzogen. Sobald diese Schicht mit der Plattenoberfläche abgebunden hat, wird eine zweite seifenhaltige Mischung von Kalkfarbe gleichmäßig aufgetragen u. mittels glühenden Eisens geglättet. (**Oe. P. 102 548** vom 19/12. 1921, ausg. 10/2. 1926. Schwz. Prior. 25/1. 1921.) KÜHLING.

Fenner & Cie., Wallisellen, Schweiz, *Schwefelhaltige, als Metallzement verwendbare Vergußmasse* durch Zusammenschmelzen von S u. Mineralpulvern (Schiefermehl). (**Schwz. P. 113 694** vom 10/11. 1924, ausg. 1/2. 1926.) KAUSCH.

Augustin Giraudo und **Roger de Saint-Remy**, Brüssel, *Anstrich auf Platten von Zement usw.* Man bedeckt die Platten mit einem Überzug aus einem Gemisch von Ziegelmehl, Gerstengrannen u. Leinöl, streicht hierauf die Platten auf einer oder beiden Seiten an u. erhitzt sie auf 200°. (**Schwz. P. 113 598** vom 16/1. 1925, ausg. 1/2. 1926.) KAUSCH.

Charles E. Hite, Philadelphia, *Mörtelkalk.* Man verarbeitet $Ca(OH)_2$ mit einer CaS-Lsg. zu einer plast. M. (**A. P. 1 579 611** vom 6/7. 1925, ausg. 6/4. 1926.) KAU.

Charles E. Hite, Philadelphia, *Gelöschter Kalk.* Man mischt CaS-Lsg. mit CaO. (**A. P. 1 579 766** vom 7/8. 1925, ausg. 6/4. 1926.) KAUSCH.

Charles I. Chubbuck, San Francisco, *Kalkhydrat.* Man löscht gebrannten Kalk in überschüssigem W., entfernt den größeren Anteil des W. vor völliger Ablöschung, vollzieht alsdann letztere mit dem zurückgelassenen W. u. benutzt die dabei entstehende Wärme zur Verdampfung des überschüssigen W. (**A. P. 1 580 710** vom 28/2. 1924, ausg. 13/4. 1926.) KAUSCH.

W. Noake, Birmingham, *Reinigen von Kalkflints,* die SiO_2 enthalten, mit Hilfe eines Stromes von Luft, W. oder Dampf u. Sand o. dgl. (**E. P. 245 613** vom 30/1. 1925, ausg. 4/2. 1926.) KAUSCH.

Robert E. Haire, Paris, Kanada, *Anreichern von geringwertigem Gips.* Der Gips wird gebrannt, so weit zerkleinert, daß der größte Teil in ein ziemlich feines Pulver verwandelt wird u. dann durch einen Luftstrom geschieden. (**Can. P. 253 183** vom 23/6. 1924, ausg. 1/9. 1925.) KÜHLING.

Friedrich Koerber, Düsseldorf, und **Wilhelm Hessel**, Essen-Ruhr, *Kunststeine u. dgl.* Schlacke oder Asche wird gepulvert, schwach befeuchtet, in Formen gepreßt u. gesintert. Durch Zusatz verbrennlicher Stoffe wie Holzmehl, Korkabfälle u. dgl., entstehen poröse Erzeugnisse. Die Steine können in üblicher Weise mit einem Überzug versehen werden. (**A. P. 1 580 906** vom 7/6. 1924, ausg. 13/4. 1926.) KÜHLING.

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Köln-Kalk, *Herstellung hydraulischer Bindemittel aus Abfallstoffen,* wie Braunkohlenasche u. dgl. nach Patent 376927, dad. gek., daß die Abfallstoffe ohne jede vorhergehende Reinigung in einem Konverter nach Zusatz geringer geeigneter Zuschläge zu Klinkern agglomeriert u. diese im Schmelzofen niedergeschmolzen werden. — Es wird bei geringem Brennstoffverbrauch ein sehr gleichmäßiger kohlenstoffreier Klinker gewonnen. (**D. R. P. 427 800** Kl. 80b vom 11/3. 1924, ausg. 15/4. 1926. **Zus. zu D. R. P. 376 927; C. 1923. IV. 199.**) KÜHLING.

Rekord-Cement-Industrie G. m. b. H., Frankfurt a. M., und **Oskar Tetens**, Orlinghausen, *Herstellung von ungesinterten hydraulischen Bindemitteln aus Ölschiefer und Kalkstein u. dgl.* (**D. R. P. 427 801** Kl. 80b vom 23/5. 1922, ausg. 19/4. 1926. — C. **1925**. II. 1382.) KÜHLING.

Urbain Bellony Voisin, Cette, Frankreich, *Herstellung eines hydraulischen Tonerde-Kalkstein-Bindemittels,* dad. gek., daß man ein Gemisch von Bauxit u. CaO bei einer niedrigen Temp. (z. B. 900—1000°) während einer längeren Zeit (z. B. 9—12 Stdn.) erhitzt. — Nach dem Vermahlen u. Sieben gibt das Erzeugnis ein Bindemittel, welches schon nach 24 Stdn. einen sehr hohen Widerstand leistet. (**D. R. P. 427 895** Kl. 80b vom 23/10. 1924, ausg. 19/4. 1926. F. Prior. 6/5. u. 20/5. 1924.) KÜHLING.

Ivan Emile Lanhoffer und **Oscar Edmond Lanhoffer**, Paris, *Pulverisieren und Homogenisieren faserhaltiger Mörtel,* 1. dad. gek., daß der Mörtel zu einem Block oder einer Platte zusammengepreßt u. dann mittels eines Werkzeuges in ein feuchtes Pulver verwandelt wird. — 2. gek. durch die Anwendung von aus Schmirgel, Carborundum oder künstlichem Korund bestehenden Schleifscheiben. — Die Erzeugnisse sind fester u. haften besser als in bekannter Weise hergestellte Mörtel. (**D. R. P. 427 710** Kl. 80b vom 8/3. 1925, ausg. 14/4. 1926. Luxemb. Prior. 13/5. 1924.) KÜHLING.

Karl Rösler, Bochum, *Herstellung plastischer Massen, insbesondere für Teermakadam,* in denen Teer, Pech, Öl, Cumaronharz u. ähnliche Stoffe, sowie Gasmasse enthalten sind, nach D. R. P. 425 216, 1. dad. gek., daß die Gasmasse mit verhältnismäßig geringen Mengen Öl, Teer o. dgl. zu einem leicht transportfähigen Zwischenerzeugnis mechan. verarbeitet wird. — 2. dad. gek., daß das Zwischenerzeugnis auf 100—150° erhitzt wird. (**D. R. P. 426 762** Kl. 80b vom 2/5. 1925, ausg. 16/3. 1926. **Zus. zu D. R. P. 425 216; C. 1926. I. 2734.**) KAUSCH.

Hermann Dinkelspiel, Mannheim, *Herstellung widerstandsfähiger Straßenbauten* aus Kalkgestein u. Wasserglas, dad. gek., daß man bei Weichkalkgestein, wie Kreide, weichem Juragestein u. dgl., mindestens 60—150 kg, u. bei Hartkalkgestein, wie Muschelkalk, hartem Juragestein usw., 40 bis höchstens 60 kg Natron- oder Kaliwasserglas von der D. 1,3—1,35 je ccm zusetzt, wobei man im letzteren Falle dem harten Kalkgestein als Füllkörper weichen Kalksteingries oder $CaCO_3$ zusetzt. — Die Temp. von 5° soll nicht unterschritten u. gegebenenfalls mittels w. W. oder in anderer Weise Wärme zugeführt werden. Dem Wasserglas können Glucoside, Saccharide, Zellstoff-

ablauge, Chrom-, Fluorverbb., Silicate, SiO_2, Traß o. dgl. zugesetzt werden. (**D. R. P. 427 771** Kl. 80b vom 8/10. 1925, ausg. 16/4. 1926.) KÜHLING.

Lester Kirschbraun, Chicago, V. St. A., *Straßenbelag.* (**Can. P. 248 144** vom 23/5. 1924, ausg. 31/3. 1925. — C. **1924**. I. 264.) KÜHLING.

Novocrete & Cement Products Company Ltd., übert. von: **James Rankin Garrow**, London, England, *Mineralisierte Faser.* (**A. P. 1 571 048** vom 28/8. 1924, ausg. 26/1. 1926. — C. **1925**. I. 2650.) FRANZ.

Universal Rubber Paviors (Manchester 1923), Ltd., Audenshaw bei Manchester, und **A. E. Brown**, Brentwood, Essex, *Bituminöse Stoffe.* Man mahlt *Ton,* bis 95—98% durch ein 200-Maschensieb hindurchgehen, erhitzt ihn zwecks Austreibung des hygroskop. W. u. mischt ihn mit wenigstens 55% Bitumen bei 80—100°. Schließlich kann er während des Mischens durch Erhitzen auf über 105° (175—180°) getrocknet werden. Die Konsistenz des Prod. kann durch Zusatz von Öl variiert werden. (**E. P. 246 186** vom 4/4. 1925, ausg. 18/2. 1926.) KAUSCH.

Firmit-Werke A.-G., Weissenbach a. d. Triesting, *Mit Krümmungen versehene Platten aus Faserstoff und hydraulischem Bindemittel.* Ehe die zu flachen Platten geformten, noch nicht abgebundenen Massen dem zur Erzeugung der Krümmung erforderlichen Preßvorgang unterworfen werden, werden sie in W. getaucht. Es wird die Entstehung von Rissen oder Sprüngen vermieden. (**Oe. P. 102 562** vom 14/6. 1923, ausg. 25/2. 1926.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

E. H. Reinau, *Kohlensäure und Pflanzenerzeugung.* Zusammenfassender Vortrag. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 495—503.) TRÉNEL.

E. Manshard, *Orientierende Untersuchungen zur Frage der Lösungs- bezw. Wirkungsgeschwindigkeit verschiedener Düngekalkformen.* V. untersucht die Lösungsgeschwindigkeit von dolomit. Kalkstein (Freden a. Leine), Lüneburger Kalkmergel (ohne CaO-Zusatz) u. Kreidekalk aus Lägersdorf (Holstein) in 10%ig. NH_4Cl-Lsg. u. prüft diese Ergebnisse an einem Feldversuch auf einem „austauschsauren“ Boden. Keine der Kalkformen hatte — selbst bei Gaben von 100 dz pro ha — eine nennenswerte Tiefenwrkg. Endlaugenkalk ist den oben genannten Kalkformen unterlegen infolge seines Gehalts an Chloriden. Für Mergel u. Kreidekalk wurden die Laboratoriumsergebnisse bestätigt, daß nämlich Kreide — selbst in gröberer Vermahlung — dem Mergel vorzuziehen ist. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A. **7**. 31—53.) TRÉNEL.

H. Niklas, A. Strobel und **K. Scharrer**, *Weitere Phosphorsäuredüngungsversuche mit Superphosphat, Thomasmehl, Rhenaniaphosphat und Dicalciumphosphat auf vier verschiedenen Bodenarten.* (Vgl. Landw. Jahrbb. **61**. 459; C. **1925**. I. 2253.) Der Erfolg der angewandten P_2O_5-Düngemittel hing von der spezif. Löslichkeit des P_2O_5 ab, nicht von der Bodenrk. Superphosphat u. Rhenania erbrachten die höchsten Ertragssteigerungen, dann folgen Dicalciumphosphat u. Thomasmehl. (Landw. Jahrbb. **63**. 607—25. Weihenstephan bei München.) TRÉNEL.

Ugo de Cillis, *Über Bodenmüdigkeit.* Vorl. Mitt. Besprechung des einschlägigen Schrifttums u. Plan zur exakten Erforschung der Gründe der Bodenmüdigkeit. (Staz. sperim. agrar. ital. **58**. 373—439. 1925. Portici.) GRIMME.

H. Wiessmann, *Die Bodenacidität und ihre Bedeutung für das Pflanzenleben.* Zusammenfassende Darst. der „Bodensäurefrage“ mit Polemik gegen O. ARRHENIUS bzgl. des KCl-Zusatzes bei der Rk.-Best. der Ackerböden. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 525—30.) TRÉNEL.

H. Selle, *Die Bedeutung der Bodenacidität für das Flachswachstum.* Je saurer der Boden war, um so mehr ging der Ertrag im allgemeinen zurück. Die beste Qualität lieferten alkalische Böden. (Faserforschung **5**. 146—52.) TRÉNEL.

E. G. Doerell, *Soll der praktische Landwirt seine Böden selbst auf ihre Reaktion untersuchen?* Die Frage wird bejaht. (Fortschr. d. Landwirtschaft **1**. 278—80. Prag.) Trénel.

E. Parisi, *Untersuchungen über Nitrifikation und Denitrifikation im oxydierenden Medium.* (Vgl. Annali Chim. App. **16**. 40; C. **1926**. I. 3097.) Die Verss. des Vf. zeitigten das Resultat, daß die Nitrifikation im Boden unbedingt an die Ggw. von O_2 gebunden ist. Die Zers. der organ. Substanz, gemessen an der gebildeten CO_2, ist direkt proportional dem aufgenommenen O_2. In durchlässigen Böden werden NH_3 u. Nitrit-N quantitativ in Nitrate übergeführt, während in dichten Böden eine Denitrifikation zu molekularem N stattfindet. Es scheint als ob die $>$ $CHNH_2$-Gruppe der Aminosäuren u. Amide auf HNO_2 nach der Gleichung $> CHNH_2 + O : NOH = > CHOH + H_2O + N_2$ reagiert. In einem Boden mit 15—20% W. ist der O_2-Verbrauch bedeutend stärker als in überflutetem Boden. Ggw. von Zucker erhöht den O_2-Verbrauch überfluteter Böden. (Staz. sperim. agrar. ital. **58**. 449—72. 1925. Bologna.) Grimme.

Angelo Manaresi, *Untersuchungen über die Menge der mineralischen Nährstoffe, welche Pfirsichkulturen dem Erdboden entziehen.* In verschiedenen Baumschulen ausgeführte Unterss. ergaben, daß Pfirsichsämlinge im Zeitraum von 2 Jahren je 1 ar 1,8—4,8 kg N, 0,1—1,1 kg P_2O_5, 0,8—3,1 kg CaO, 0,5—1,5 kg K_2O u. 0,09—0,2 kg MgO dem Erdboden entziehen. (Staz. sperim. agrar. ital. **58**. 317—36. 1925. Bologna.) G.

Hilarius Müller, *Stimulation und Düngung.* Vf. untersucht die Frage: Wie verhält sich stimulierte Saat bei verschiedenartiger Grunddüngung im Vergleich zur Trockenkontrolle? unter Anwendung folgender Stimulantien: $MgCl_2$, $MnSO_4 + MgSO_4$. Versuchspflanzen: Gerste, Erbsen, Lein, Mohn u. Zwiebel. Während des Auflaufens, Wachsens u. Blühens konnte im allgemeinen keine fördernde Wrkg. der Stimulantien erkannt werden; das gleiche gilt für die Ernte. Danach haben die Reizmittel den Pflanzen ein größeres Ausnutzungsvermögen weder für die Bodennährstoffe, noch für Mineraldüngung verliehen. Beobachtete Mehrerträge blieben stets innerhalb der Grenzen des wahrscheinlichen Fehlers. In den Fällen, in denen eine Wachstumsförderung eintrat (Lein u. Mohn), konnte sie durch den Einfluß von Faktoren, die bei Freilandverss. nicht auszuschließen sind, erklärt werden. (Fortschr. d. Landwirtschaft **1**. 265—69. Gießen, Univ.) Trénel.

A. Cusumano, *Untersuchung über den Einfluß des Bors auf die Pflanze.* Nach Verss. des Vf. wirkt Bor als Stimulans bei der wachsenden Pflanze zur besseren Ausnutzung der Nährstoffe. Optimale Dosis 0,5 g je qm Bodenfläche. (Staz. sperim. agrar. ital. **58**. 440—48. 1925.) Grimme.

Walter E. Fischer und **Karl Scharrer**, *Saatgutbeize mit nichtwässerigen Lösungen.* Vorläufige Mitteilung über eine diesbzgl. angemeldetes Patent auf die Verwendung niedrig sd. Paraffine u. ihrer Derivv. (Fortschr. d. Landwirtschaft **1**. 288—90.) Trén.

E. Molz, *Über den heutigen Stand der Frage der Bekämpfung des Rübennematoden.* Zusammenfassende Darst. der Frage. Hinweis 1. auf Agenzien, die Nematoden aktivieren, ehe die Wirtsflanze vorhanden ist, damit der Schädling an Nahrungsmangel zugrunde geht, 2. auf Züchtungen, die immun sind. (Deutsche Landwirtschaftl. Presse **53**. 195—96. Sep.) Trénel.

R. C. Roark, *Fluoride gegen kieselfluorwasserstoffsaure Salze als Insekticide.* Verss. mit *Fluoriden*, deren Wasserlöslichkeit geringer ist als die von BaF_2, zeigten, daß diese gegen blätterfressende Insekten wirksame Magengifte sind, und daß sie infolge ihrer Unlöslichkeit in W. das Blattwerk nicht beschädigen. Vf. meint auf Grund seiner Verss., daß man an Stelle des oft benutzten *kieselfluorwasserstoffsauren Natriums* auch *Calciumfluorid* benutzen könne, da ersteres, schon bevor es mit den Insekten in Berührung kommt, großenteils, wenn nicht ganz, in ein Fluorid verwandelt wird (z. B. $Na_2SiF_6 + Na_2CO_3 + H_2O = 6NaF + H_2SiO_3 + 2CO_2$) infolge 1. des schon im Handelsprod. enthaltenen Na_2CO_3, 2. des alkal. W., wenn Kalk mit verstaubt wird

u. 3. der alkal. Absonderungen der Pflanzen (z. B. NH_3 bei Baumwolle), auf die es aufgebracht wird. (Science **63**. 431—32. U. S. Dep. of Agric.) BEHRLE.

Otto Patzau, *Der Einfluß der Sauerfütterung auf die chemische Zusammensetzung der Milch.* Auf den Gehalt an Milchzucker, Fett u. Chlor hat die Sauerfütterung keinen Einfluß, der Gehalt an Eiweiß u. Ca sinkt; die Kälber gedeihen deshalb bei Trocken- u. Grünfütterung besser. Der hohe Gesamtgehalt an organ. Säuren, die jedoch nicht frei vorkommen, ruft leicht Verdauungsstörungen hervor. Der Säuregrad bleibt unverändert; die Labfähigkeit ist infolge Ca-Mangel stark herabgesetzt. Fütterungsverss. mit jungen Ratten erweisen den ungünstigen Einfluß von Sauerfuttermilch auf die Knochenbildung. Als Säuglingsmilch ist sie deshalb abzulehnen. (Fortschr. d. Landwirtschaft **1**. 272—78.) TRÉNEL.

H. Riehm, *Bestimmung der Nitrate im Ackerboden mittels der Diphenylaminreaktion.* Die Unterss. zeigen, daß die Diphenylaminmethode zur schnellen Best. der Nitrate im Ackerboden recht brauchbar ist. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A. **7**. 22—30.) TRÉNEL.

S. Lomanitz, *Ein Verfahren abwechselnder Extraktion und Exposition zur Verwendung in Verbindung mit dem Studium der Arsenikalien.* Um den *Wert As-haltiger insekticider Mittel* besser als bisher zu ermitteln, begnügt sich Vf. nicht mit der Best. des l. As in der ursprünglichen Mischung, sondern überträgt den auf dem Filter 2-mal gewaschenen Rückstand nach genügender Trocknung in gleichmäßig dünner Schicht in eine Petrischale, wo er der atmosphär. Luft ausgesetzt wird, extrahiert dann wieder unter neuer Best. des gel. As u. wiederholt dieses Verf. mehrmals. Die Zeit der Exposition u. die Anzahl der Wiederholungen richten sich nach den besonderen Umständen. (Journ. Agricult. Research **32**. 499—500. New Jersey Agric. Exp. Stat.) SP.

F. L. Campbell, *Die Ausführbarkeit quantitativer toxikologischer Untersuchungen an Kieferinsekten.* Es ergab sich, daß gewisse Kieferinsekten Tropfen von Giftlsgg. völlig aufzusaugen vermögen. Es wurde auf dieser Grundlage ein Verf. zur Prüfung insekticider Mittel an den *Raupen* Malacosoma americanum u. Datana ministra ausgearbeitet. Mittels derselben wurde festgestellt, daß As^{III} giftiger wirkt als As^{V}, daß verschiedene Arten in der Empfindlichkeit dagegen sich unterscheiden u. daß die tödliche Minimaldosis bei den genannten Arten ca. 0,02 mg As pro g beträgt. (Journ. Agricult. Research **32**. 359—66. New Jersey Agr. Exp. Stat.) SPIEGEL.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Christiana, übert. von: **Peter Tomy Axelsen**, Rjukan, *Düngemittel.* (**Can. P. 255172** vom 17/1. 1924, ausg. 3/11. 1925. — C. **1924**. I. 2535.) KÜHLING.

Société d'Études Chimiques pour l'Industrie, übert. von: **Joseph Breslauer**, Genf, Schweiz, und **Georges Darier**, Bordighera, Italien, *Stickstoff und Phosphor enthaltende Düngemittel.* (**A. P. 1559516** vom 18/9. 1920, ausg. 27/10. 1925. — C. **1921**. II. 355 [E. P. 151597].) SCHOTTLÄNDER.

Société d'Études Chimiques pour l'Industrie, übert. von: **Joseph Breslauer**, Genf, Schweiz, und **Georges Darier**, Bordighera, Italien, *Stickstoff und Phosphor enthaltende Düngemittel.* (**A. P. 1559517** vom 18/9. 1920, ausg. 27/10. 1925. — C. **1921**. II. 355 [E. P. 151598].) SCHOTTLÄNDER.

Société d'Études Chimiques pour l'Industrie, übert. von: **Joseph Breslauer**, Genf, Schweiz, und **Georges Darier**, Bordighera, Italien, *Stickstoff und Phosphor enthaltende Düngemittel.* (**A. P. 1559518** vom 18/9. 1920, ausg. 27/10. 1925. — C. **1921**. II. 494 [E. P. 154562].) SCHOTTLÄNDER.

Armour Fertilizer Works, Chicago, übert. von **Herbert H. Meyers**, Pittsburgh, V. St. A., *Düngemittel.* Phosphat wird mit $NaHSO_4$ oder Na_2SO_4 u. Kohle gemischt, gemahlen, mit so viel W. versetzt, daß die M. Zusammenhalt hat u. diese zum Sintern erhitzt. Hierauf wird sie zu kleinen Stücken gemahlen u. diese im Dreh-

rohrofen auf 1250—1400° erhitzt. Die Erzeugnisse sind citratl. (**A. P. 1 578 339** vom 20/10. 1922, ausg. 30/3. 1926.) Kühling.

Bernard Isidor Fainer und **Fred Gießkann**, Montreal, Kanada, *Düngemittel*, bestehend aus einer wss. Lsg., welche Ammoniumphosphat, KNO_3, $(NH_4)_2SO_4$ u. $NaNO_3$ enthält. (**Can. P. 252 881** vom 28/1. 1925, ausg. 25/8. 1925.) Kühling.

Soc. d'Études Chimiques pour l'Industrie, übert. von: **Charles Goudet**, Genf, *Düngemittel.* Porige Stoffe, wie Torf, Ton, vulkan. Gesteine, z. B. Puzzolan o. dgl. werden mit aus Kalkstickstoff gewonnener Cyanamidlsg. getränkt, die erhaltene Mischung unter mittels N_2, O_2, Luft, CO_2 o. dgl. erzeugtem Druck erhitzt u. dann getrocknet. (**Can. P. 255 023** vom 30/5. 1924, ausg. 27/10. 1925.) Kühling.

Cyrus Witts, Ontario, Kanada, *Düngemittel.* Tier. Abfälle, wie Haare, Wolle, Leder usw. werden mit W. u. Dampf behandelt, bis sie 40% Feuchtigkeit enthalten, dann mit $NaHSO_4$ u. Cyanamid gemischt u. wieder mit Dampf behandelt. (**Can. P. 253 880** vom 2/3. 1925, ausg. 22/9. 1925.) Kühling.

Dosch Chemical Co., Delaware, übert. von: **George E. Sanders** und **Raymond H. Pestell**, Louisville, Kentucky, V. St. A., *Insekticides Mittel.* Eine 40%ig. wss. Lsg. von Nicotinsulfat wird mit $(NH_4)_2SO_4$ versetzt u. dann mit MgO gemischt. Die Mischung wird gemahlen u. mindestens 24 Stdn. stehen gelassen. Hierauf gibt man CaO hinzu u. läßt 24 Stdn. im geschlossenen Behälter stehen. — Beim Gebrauch des Mittels zum Bestäuben von Pflanzen erfolgt sofort Entw. von NH_3- u. Nicotindämpfen, die die Insekten schnell abtöten. An Stelle des MgO lassen sich andere W. absorbierende Stoffe, wie Kieselgur, Fullererde, $CaSO_4$ oder Tabakstaub, verwenden. (**A. P. 1 577 369** vom 1/9. 1922, ausg. 16/3. 1926.) Schottländer.

The Sherwin-Williams Company, Cleveland, übert. von: **Edward C. Holton**, Olmsted Falls, Ohio, V. St. A., *Fungicides und insekticides Mittel*, bestehend aus einem Gemisch von fein verteiltem S u. BaF_2. — Man erhitzt z. B. zur Herst. des Gemisches eine wss. Lsg. von BaS mit S u. behandelt die Polysulfidlsg. mit HF u. SO_2. Der Nd. wird filtriert u. getrocknet. (**A. P. 1 578 520** vom 8/3. 1924, ausg. 30/3. 1926.) Scho.

The Sherwin-Williams Company, Cleveland, übert. von: **Edward C. Holton**, Olmsted Falls, Ohio, V. St. A., *Herstellung von fungiciden und insekticiden Mitteln.* Man behandelt wss. Lsgg. von Erdalkalipolysulfiden mit SO_2 u. einer solchen Säure, die unl. u. gegebenenfalls giftige Erdalkalisalze bildet. — Geeignete Säuren sind z. B. H_2SO_4, HF, H_3AsO_4 u. Oxalsäure. Der gebildete Nd. besteht aus fein verteiltem S u. dem Erdalkalisalz der bzgl. Säure. Das trockne Pulver läßt sich gut mit W. benetzen u. eignet sich sowohl zum Bestäuben der Pflanzen, als auch zur Herst. von Spritzbrühen. (**A. P. 1 578 521** vom 8/3. 1924, ausg. 30/3. 1926.) Schottländer.

The Sherwin-Williams Company, Cleveland, übert. von: **Edward C. Holton**, Olmsted Falls, Ohio, V. St. A., *Fungicide und insekticide Mittel*, bestehend aus Gemischen von fein verteiltem S u. $CaSiF_6$ bezw. $BaSiF_6$. — Zur Herst. der Gemische behandelt man wss. Lsgg. von Ca- oder Ba-Polysulfid mit H_2SiF_6 u. SO_2. Gegebenenfalls kann man vor dem Vermischen der Lsgg. Schutzkolloide wie Leim, Casein, Akaziengummi, Ricinussulfoölsäure in geringen Mengen zusetzen, wodurch eine feinere Verteilung der Erdalkalifluosilicate erzielt wird. (**A. PP. 1 578 522** u. **1 578 523** vom 12/1. 1925, ausg. 30/3. 1926.) Schottländer.

The Grasselli Chemical Company, übert. von: **Henry Howard**, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Herstellung eines Insektenvertilgungsmittels.* $MnCO_3$ wird in 80—90° h. W. suspendiert u. mit einer H_3AsO_4-Lsg. versetzt. Es scheidet sich ein gallertartiger, schwach gefärbter Nd. ab, enthaltend $MnHAsO_4$ u. unverändertes $MnCO_3$. Man trocknet ihn mit Dampf u. erhitzt dann im Muffelofen 2—3 Stdn. auf 500—600°. Nach dem Pulvern in der Kugelmühle enthält das braune Prod., *Trimanganoarsenat*, $Mn_3(AsO_4)_2$, 48% As_2O_5. — Man mischt es mit einem braunen Pigment, wie Umbra, u. verwendet es entweder trocken oder in wss. Suspension zum Bestäuben oder Bespritzen von Tabak-

pflanzen. Während die mit $Pb_3(AsO_4)_2$ behandelten Pflanzen bei der Verarbeitung auf Tabakpräparate auf den Blättern weiße, schimmelähnliche Flecke erzeugen, tritt dieser Übelstand bei Verwendung von $Mn_3(AsO_4)_2$ nicht ein. (**A. P. 1 580 200** vom 15/5. 1922, ausg. 13/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Fritz Illgen, *Einfluß von Gichtgasstaub auf den Kegelschmelzpunkt von Schamottematerial mit verschiedenem Tonerdegehalt.* In den oberen Zonen eines Winderhitzers müßten nur hochtonerdehaltige u. dichte Steine verwendet werden, falls der Gichtgasstaub reich an Flußmitteln ist. Für die Zonen mit Tempp. unterhalb 1000° genügt eine geringere Schamottequalität, falls sie genügende Standfestigkeit hat. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **7**. 32—36. Julienhütte.) SALMANG.

G. Haenisch, *Der Verschleiß an Gußeisenböden bei den mechanischen Mennigeöfen.* Der Verschleiß ist groß, wenn der Grauguß des Ofenbodens einen hohen P-Gehalt hat. (Chem.-Ztg. **50**. 334.) JUNG.

Bruno Schapira, *Über mechanische Röstöfen.* Es werden einige Neuerungen konstruktiver Art an mechan. Rostöfen beschrieben u. durch Abbildungen erläutert. (Chem. Apparatur **13**. 92—94.) NEIDHARDT.

B. Liebing, *Die Verwendung des Gußeisens und des säurebeständigen Emails im Apparatebau.* (Vgl. Apparatebau **38**. 49; C. **1926**. I. 3093.) (Apparatebau **38**. 61—63. 73—74. 85—87. München.) ASCHER.

Constantin Redzich, *Alitiertes Eisen.* Die Vorzüge des *alitierten* Flußeisens, das nach einem neuen Diffusionsverf. hitzebeständig u. gegen oxydierende u. reduzierende Einflüsse von Ofengasen unempfindlich gemacht wird, werden kurz besprochen: seine Haltbarkeit ist, verglichen mit gewöhnlichem Flußeisen, bis zu einer Temp. von 850° 50—20-fach, bis 900° 15—10-fach, bis 1000° 8—6-fach, bis 1100° 5-fach, bis 1200° 3-fach. (Apparatebau **38**. 89—90. Frankfurt a. M.) ASCHER.

Robert Saxon, *Kupfer aus seinen sulfidischen Erzen. Eine direkte elektrolytische Methode.* Verss., Cu-Pyrite unmittelbar in verd. H_2SO_4 zu lösen, um dann das Metall elektrolyt. niederzuschlagen. In ein Glasgefäß mit poröser Scheidewand tauchen zwei Ferrochromelektroden in das auf dem Boden lagernde Erz. Nachdem der Strom eine zeitlang hindurchging, wird Polwechsel vorgenommen. CuS wird in Mengen ausgeschieden, das in üblicher Weise elektrolysiert werden kann. (Chem. Trade Journ. **77**. 626—27. 1925.) HELLER.

—, *Vorsicht bei der Verarbeitung von Elektronmetall!* Es wird auf die leichte Entzündlichkeit der Elektronspäne, besonders der langfaserigen, hingewiesen, ferner auf die Notwendigkeit, an den Drehbänken jederzeit Sand zwecks Eindämmung von Elektronbränden bereitzuhalten. Löschen mit W. ist unter allen Umständen zu vermeiden. (Apparatebau **38**. 88—89.) ASCHER.

A. V. Blom, *Verbleiung durch Anstrich.* Vorläufige Mitt. Nach den Unterss. des Vfs. kann man durch ein mit Leinöl angeriebenes Pyrosol von *Pb* in PbO eine Verbleiung der Eisenoberfläche erzielen. Die Abstimmung des Dispersionsgrades ist entscheidend für die Wrkg. Den Befunden SEUFERTs (Farben-Ztg. **31**. 1026 [1926]) entsprechend sind im Subox nur geringe Mengen aktiver Partikeln vorhanden. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 555—56. Bern.) JUNG.

Alexis Désiré Joseph Elié, Madagaskar, *Anreicherung von Metallen, Erzen und insbesondere Graphit durch Emulgieren und Flotation.* Man verwendet als Emulsionsmittel eine Mischung von W. o. dgl. mit einem äther. Öl (Eucalyptus usw.), Terpentinöl, Phenolen, Äthern, Alkoholen usw. (**F. P. 602 202** vom 17/7. 1925, ausg. 15/3. 1926.) KAUSCH.

Stuart Croasdale, Denver, Colorado, *Konzentration von Oxyderzen.* Der Erzbrei wird in Ggw. von CaS, Teer, Kreosot, Kiefernöl mit ungesätt. Verbb. enthaltenden KW-stoffen behandelt (flotiert). (**A. P. 1 573 226** vom 8/1. 1923, ausg. 16/2. 1926.) KAUSCH.

Marcel Henri Goume, Spanien, *Trennung von Mineralien verschiedener Zusammensetzung.* Man füllt einen Trog mit einer bestimmten chem. Lsg. (verd. H_2SO_4 oder Alkalicarbonat), gibt dann das zerkleinerte u. auf trocknem oder nassem Wege sortierte Mineral hinzu. Das letztere kann mit einer Fl. (A., Fettkörper, Phenol, Kresol) oder einem Gase imprägniert sein. Dann wird das Ganze bewegt. (**F. P. 603 030** vom 9/9. 1925, ausg. 7/4. 1926.) KAUSCH.

Minerals Separation North American Corporation, New York, übert. von: **Carl Pierce Lewis**, San Francisco, *Erzkonzentration.* Man mischt den Erzbrei mit einem Flotationsmittel, das einen schweren KW-stoff enthält, u. bringt Gasblasen mit den festen Anteilen des Gemisches in Berührung. (**A. P. 1 577 328** vom 26/7. 1920, ausg. 16/3. 1926.) KAUSCH.

Chief Consolidated Mining Co., Eureka, Utah, übert. von: **George Harrison Wigton** und **Samuel Mathew Seddon**, Salt Lake, Utah, *Extraktion von Metallen aus Erzen.* (**Aust. P. 17 390** vom 17/4. 1924, ausg. 23/10. 1924. **Zus. zu Aust. P. 10820.** — C. **1925**. II. 1310.) KAUSCH.

Edward M. Johnson, Henryetta, V. St. A., *Vorrichtung zur Gewinnung flüchtiger Metalle aus ihren Erzen.* In einem geeigneten Ofen sind beiderseits offene Retorten angeordnet, in denen der zweckmäßig brikettierte Rohstoff der Dest. unterworfen wird. (**Can. P. 254 927** vom 20/6. 1925, ausg. 27/10. 1925.) KÜHLING.

Wargöns Aktiebolag, Schweden, *Herstellung kohlenstoffarmer Eisenchromlegierungen.* In einem elektr. geheizten Ofen wird eine Mischung eines Eisenchromerzes mit Kieselsäure u. Kohle erhitzt, wobei eine siliciumreiche Legierung von Fe, Cr u. Si entsteht. Diese fügt man in festem oder besser geschmolzenem Zustande zu geschmolzenem Chromerz, gegebenenfalls, um die Temp. u. die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, unter Zusatz tonerdehaltiger Stoffe, wie Schamotte. Das Erz u. der Zusatz werden auf Kosten des in der Legierung enthaltenen Si reduziert. Die Mengenverhältnisse von Erz u. Legierung werden so gewählt, daß ein Erzeugnis mit höchstens 0,1% C u. etwa 2% Si entsteht. (**F. P. 602 298** vom 19/8. 1925, ausg. 16/3. 1926. Schwed. Prior. 18/9. 1924.) KÜHLING.

Ronald Wild und **Bessie Delafield Wild**, Sheffield, *Eisenlegierungen.* (**Oe. P. 102 518** vom 23/2. 1923, ausg. 10/2. 1926. E. Priorr. 1/3. u. 21/6. 1922. — C. **1923**. IV. 944 [E. P. 198 423] u. **1925**. I. 2043 [Aust. P. 11 089].) KÜHLING.

Gelsenkirchener Bergwerks A.-G., Gelsenkirchen, *Gußeisen.* Das geschmolzene Fe wird 100—200° über die Temp. erhitzt, bei welcher die B. von Carbiden aufhört u. die von Graphit beginnt. (**E. P. 247 941** vom 9/2. 1926, Auszug veröff. 21/4. 1926. Prior. 21/2. 1925.) KÜHLING.

Société des Procédés Métallurgiques Constant-Bruzac, Frankreich, *Herstellung von Eisen und Stahl.* Der beim Verf. des Hauptpatentes benutzte oscillierende Ofen wird mit Brennern ausgestattet, die so angeordnet sind, daß die Flammen die Oberfläche des Bades berühren u. nach Bedarf eine oxydierende, indifferente oder reduzierende Flamme liefern. Die Badoberfläche wird bedeckt mit einem Gemisch von Eisenerz, Kohlenstaub u. Flußmittel für die Gangart. (**F. P. 30 181** vom 26/9. 1924, ausg. 29/3. 1926. **Zus. zu F. P. 584 744; C. 1925. II. 607.**) KÜHLING.

Daniel Dana Jackson, **Joseph Davis Sears** und **John Teele Pratt** (**Chemical Treatment Co.**), New York, übert. von: **Daniel Dana Jackson**, New York, **Joseph Davis Sears**, Bloomfield und **Frederick Conlin**, Westfield, V. St. A., *Entschwefeln von Eisen und Stahl.* (**Can. P. 249 160** vom 9/7. 1923, ausg. 28/4. 1925. — C. **1924**. I. 104 [E. P. 201 555.].) KÜHLING.

Friedrich Schaffer, Budapest, *Radreifen aus austenitischem Manganstahl.* Die aus mehr als 17% Mn u. etwa 1% C enthaltendem Manganstahl bestehenden Gußstücke werden, zwecks mehr oder weniger vollständiger Auflösung der freien Carbide 20—30 Stdn. lang bei 1000—1100° erhitzt, dann fertig gewalzt, zur vollständigen Auflösung während des Auswalzens ausgeschiedener Carbide wieder bei 1000—1100° erhitzt u. endlich abgeschreckt. Haben sich während des Auswalzens keine freien Carbide abgeschieden, so kann das zweite Erhitzen auf 1000—1100° unterbleiben. Die in dieser Weise hergestellten Radreifen sind gegen mechan. Beanspruchung, besonders auch gegen Bremsen, sehr unempfindlich. (**Oe. P. 102 517** vom 17/6. 1919, ausg. 10/2. 1926. D. Prior. 9/12. 1918.) KÜHLING.

Anglo-Canadian Mining and Refining Co., Ltd., übert. von: **Noak Victor Hybinette**, Ottawa, Kanada, *Aufarbeiten von Kupfer-Nickelspeisen.* (**A. P. 1 577 422** vom 13/1. 1921, ausg. 16/3. 1926. — C. **1923**. II. 138 [E. P. 185859].) KÜHLING.

Arkla Grube Aktiebolag, Lokken Werk, übert. von: **Harold Pedersen**, Trondhjem, Norwegen, *Kupfer aus Kupfereisenlegierungen.* Die gegebenenfalls an C angereicherten Kupfereisenlegierungen werden mit geschmolzenem Pb behandelt, wobei kupferfreies oder -armes Fe u. eine kupferreiche Bleilegierung entsteht. In letzterer wird Pb u. Cu getrennt u. das abgeschiedene Pb zum Trennen weiterer Eisenkupferlegierungen benutzt. (**Can. P. 255176** vom 9/2. 1925, ausg. 3/11. 1925.) KÜHLING.

Erich Schmid, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Harald Kemmer**, Berlin-Dahlem), *Behandlung von Leichtmetallen* u. ihren Verbb. gemäß Patent 425 452, 1. dad. gek., daß das Leichtmetall (Legierung) in fein verteilter Form mit einer oder mehreren Verbb. des gleichen oder eines anderen Leichtmetalls vermischt, das Gemisch gepreßt u. die erhaltenen Preßstücke in N_2 einem Sinterungsprozeß unterworfen werden. — 2. dad. gek., daß die erzeugten Preßlinge bei Tempp., die höher als der F. des Leichtmetalls (Legierung) liegen, gesintert werden. — Die Erzeugnisse sind durch große Härte u. chem. Wiederstandsfähigkeit ausgezeichnet. Das Verf. kann zur Herst. von Überzügen auf Metallen oder nicht metall. Stoffen dienen. (**D. R. P. 427 370** Kl. 40 b vom 14/8. 1924, ausg. 8/4. 1926. **Zus. zu D. R. P. 425452; C. 1926. I. 2836.**) KÜHLING.

American Cyanamid Co., übert. von: **Kenneth F. Cooper**, New York, *Lösungen zum Auslaugen von Erzen.* (**Can. P. 253 010** vom 25/2. 1924, ausg. 25/8. 1925. — C. **1926**. I. 2840 [Aust. P. 17631].) KÜHLING.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, Pennsylvan., übert. von: **Zay Jeffries**, Shake Heights und **Robert S. Archer**, Lakewood, Ohio, *Aluminium-Kupferlegierung.* (**A. P. 1572487** vom 4/1. 1921, ausg. 9/2. 1926. — C. **1922**. II. 805 [E. S. ARCHER u. Z. JEFFRIES].) KAUSCH.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, übert. von: **Zay Jeffries**, Shake Heights, und **Robert S. Archer**, Lakewood, Ohio, *Aluminium-Siliciumlegierung.* (**A. P. 1 572 488** vom 4/1. 1921, ausg. 9/2. 1926. — C. **1922**. II. 805 [R. S. ARCHER u. Z. JEFFRIES].) KAUSCH.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, übert. von: **Roderick L. Johnston**, New York, **Robert S. Archer**, East Cleveland und **Zay Jeffries**, Cleveland Heights, Ohio, *Aluminiumlegierung.* (**A. P. 1572489** vom 27/11. 1920, ausg. 9/2. 1926. — C. **1922**. II. 698 [R. L. JOHNSTON, R. S. ARCHER u. Z. JEFFRIES].) KAUSCH.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, übert. von: **Roderick L. Johnston**, Plainfield, N. J., **Robert S. Archer**, Lakewood, und **Zay Jeffries**, Shake Heights, Ohio, *Aluminiumlegierung.* (**A. P. 1 572 490** vom 27/11. 1920, ausg. 9/2. 1926. — C. **1923**. II. 332 [R. L. JOHNSTON, R. S. ARCHER u. Z. JEFFRIES].) KAUSCH.

Friedrich Weissenstein, Wien, übert. von: **Josef Karafiat**, Wien, *Legierungen des ternären Systems Zinn, Antimon und Blei.* (**Aust. P. 17 888** vom 22/5. 1924, ausg. 16/10. 1924. — C. **1924**. I. 2474.) KAUSCH.

W. C. Heraeus G. m. b. H., Hanau a. M., übert. von: **Ernst Haagn**, Hanau a. M., *Osmiumlegierung.* (**A. P. 1 574 966** vom 29/3. 1921, ausg. 2/3. 1926. — C. **1922**. II. 1078.) KAUSCH.

Western Electric Co. Ltd., London, übert. von: **Edwin Foster Kingsbury**, Bergen, N. J., *Metallegierung.* (**Aust. P. 19 683** vom 19/9. 1924, ausg. 5/3. 1925. — C. **1925**. I. 572.) KAUSCH.

Western Electric Co., Ltd., London. (Erfinder: **John Robert Townsend**, New York) *Legierungen.* (**Aust. P. 20 383** vom 5/11. 1924, ausg. 14/5. 1925. — C. **1926**. I. 1284.) KÜHLING.

H. Falkenberg, Weetzen bei Hannover, *Legierungen.* W wird mit etwas Fe u. einer Legierung von Pb u. Sb verschmolzen u. die Schmelze mit einer Legierung von Sn, Sb, Cu u. Pb oder von Zn, Pb u. Fe zusammengeschmolzen. Die Legierungen sollen als Lagermetalle u. zur Herst. von Geschossen dienen. (**E. P. 247 687** vom 8/12. 1924, ausg. 18/3. 1926.) KÜHLING.

Maximilian Esterer, Deutschland, *Behandlung von Metallgüssen.* Die Güsse werden zweckmäßig während des Überganges vom fl. in den festen Zustand der Einw. eines mechan. Bewegungs- oder eines elektr. Feldes oder beider ausgesetzt, d. h. während sie mittels mechan. Wellenbewegungen beeinflußt werden, zugleich oscillierenden elektr. oder magnet. Einflüssen unterworfen. (**F. P. 602 792** vom 31/8. 1925, ausg. 26/3. 1926. D. Prior. 3/4. 1925.) KÜHLING.

Goodwin Horace Howe, Schenectady, V. St. A., *Schutz von Metallgegenständen gegen hohe Temperaturen.* Die Widerstandsfähigkeit von Gegenständen aus Metall, besonders Fe, welche mit schützenden anderen Metallen, besonders Al überzogen bezw. oberflächlich legiert sind, gegen hohe Tempp. wird dadurch beeinträchtigt, daß bei hohen Tempp. das schützende Metall allmählich in das geschützte hineindiffundiert. Dem wird dadurch begegnet, daß der Metallgegenstand aus einer Innen- u. Außenschicht des Grundmetalles hergestellt u. nicht nur die Oberfläche dieses Metalles mit einem Überzug aus einem anderen Metall versehen wird, sondern auch zwischen der beiden Schichten, des Grundmetalles eine Schicht des Schutzmetalles angeordnet ist, welche der nach innen gerichteten Diffusion des außen angebrachten Metalles durch ihre nach außen gerichtete Diffusion entgegenwirkt. (**Aust. P. 19 969** vom 18/10. 1924, ausg. 30/4. 1925. A. Prior. 6/11. 1923.) KÜHLING.

Thomas Newton, St. Peters, Australien, *Löten von Kupfer.* Die zu lötenden Stücke werden zunächst auf Rotglut erhitzt, dann abgekühlt, die zu verlötenden Stücke einander genähert u. von einem kupfernen Lötstab, der mit einem aus Soda, Borax, u. H_3BO_3 bestehendem Flußmittel überzogen ist, auf die Lötstelle mittels Acetylensauerstoffgebläses abgeschmolzenes Cu getropft. (**Aust. P. 20 349** vom 3/11. 1924, ausg. 25/2. 1926.) KÜHLING.

Cloice B. Hull, Cleveland, V. St. A., *Lötflüssigkeit.* Die Fl. besteht aus einer glycerinhaltigen Lsg. von $ZnCl_2$, welcher eine Lsg. von Sb_2O_3 in HCl zugefügt ist. (**A. P. 1 568 669** vom 17/10. 1924, ausg. 5/1. 1926.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Köcher**, Königstein i. Ts.), *Beizen und Anfärben von Metallen,* dad. gek., daß das Metall in einer Suspension von bas. Farbstoffen in Aceton oder solchen Lösungsmm. oder Lösungsmittelgemischen, welche fettlösend u. gleichzeitig mit W. mischbar sind, unter Zusatz einer geringen Menge Tanninlsg. behandelt wird, gegebenenfalls unter vorangehendem Beizen des Metalls mit einem Beizmittel, beispielsweise mit wasserlöslichen Metallacetaten, in Ggw. von Aceton oder solchen Lösungsmm. u. Lösungsmittelgemischen, welche fettlösend u. mit W. mischbar sind. (**D. R. P. 427 009** Kl. 22g vom 13/8. 1924, ausg. 22/3. 1926.) SCHALL.

Langbein-Pfanhauser-Werke A.-G., Leipzig-Sellerhausen, *Absaugen von Dämpfen und Gasen bei galvanotechnischen Bädern.* Das die Elektrodenzuleitung tragende Gerüst

ist hohl ausgebildet, mit Öffnungen versehen u. an eine Saugleitung angeschlossen, welche die Dämpfe u. Gase absaugt. (**Oe. P. 102 546** vom 20/3. 1925, ausg. 10/2. 1926.) KÜHLING.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Kurt H. Meyer, *Zur Physik und Chemie der Färbevorgänge.* **Kurt H. Meyer, Curt Schuster** und **W. Bülow**, II. *Über das Färben von nicht denitrierter Nitroseide.* (Vgl. Melliands Textilber. **6**. 737; C. **1926**. I. 1040.) Nicht denitrierte Nitroseide verhält sich wie Acetatseide, sie färbt sich mit den gleichen Typen von Farbstoffen, nämlich den schwach bas., sulfofreien Verbb. u. nimmt die Farbstoffe nach dem Henryschen Verteilungsgesetz aus wss. Lsg. auf. Gegenüber *o-Nitranilin* verhält sich Nitroseide über ein großes Konzentrationsintervall wie Acetatseide, d. h. wie ein fl. organ. Lösungsm., in dem sich das Nitranilin löst. Bei Verss. mit *Benzamid* ergab sich ein Ansteigen des *Q*-Wertes beim Fortschreiten von höheren zu niederen Konzz. Nitrierte, nicht versponnene Baumwolle nimmt o-Nitranilin langsamer als Nitroseide auf, der erreichte Endzustand ist aber der gleiche. (Melliands Textilber. **7**. 29—30.) SÜVERN.

Archibald John Hall und **Michel Ivan Aische**, *Vergleich der Affinität von Baumwolle, Wolle und besonders Celluloseacetatseide zu Azoverbindungen (Farbstoffen), welche Sulfo-, Carbonsäure-, Arsin- und Stibinsäuregruppen enthalten.* Celluloseacetatseide u. Baumwolle haben nur geringe, Wolle beträchtliche Affinität zu den genannten Azoverbb. Alle Färbungen auf Wolle haben annähernd gleich gute Echtheit gegen kochendes W., aber nur geringe gegen kochende Seife. Azoverbb. mit SO_3H-, COOH- u. $AsO(OH)_2$-Gruppen haben fast gleiche Lichtechtheit, solche mit $SbO(OH)_2$-Gruppen sind erheblich weniger echt. Azoverbb. mit $SbO(OH)_2$-Gruppen zeigen größere Affinität zu Celluloseacetatseide als die entsprechenden Farbstoffe mit $AsO(OH)_2$-Gruppen, was auf Unterschiede in der Löslichkeit in W. nicht zurückgeführt werden kann. Azoverbb. mit β-Naphthol haben größere Affinität zu Celluloseacetatseide als solche mit α-Naphthol. Die Unterschiede in den Affinitäten von Phenolazophenyl-4-stibinsäure u. Salicylsäureazophenyl-4-stibinsäure stehen in Einklang mit der allgemeinen Beobachtung, daß Celluloseacetatseide geringere Affinität hat zu Azokörpern mit COOH- u. OH-Gruppen. Die Affinität von Celluloseacetatseide zu Azoverbb. wächst entsprechend der Reihenfolge SO_3H, $AsO(OH)_2$, $SbO(OH)_2$, COOH. Es ist wahrscheinlich, daß brauchbare Farbstoffe mit $AsO(OH)_2$- u. $SbO(OH)_2$-Gruppen hergestellt werden. (Journ. Textile Inst. **17**. T 104—10.) SÜVERN.

A. V. Blom, *Schon wieder ein „flüssiges Blei“.* Krit. Besprechung eines Prospekts der Plombumingesellschaft. Mit dem Plombumin können magere Anstriche von großer chem. Widerstandsfähigkeit u. geringer Wasserdurchlässigkeit hergestellt werden. Ein Nachteil ist die Notwendigkeit des Polierens. Da im Plombumin kein metall. Pb vorhanden ist, kann von einer Pb-Decke, die der homogenen Verbleiung auch äußerlich vollkommen ähnlich ist, nicht gesprochen werden. (Farbe u. Lack **1926**. 169.) SÜVERN.

K. Würth, *Weiße Bleifarben.* Die amerikan. Normenblätter tragen den wirtschaftlichen Bedürfnissen ausgezeichnet Rechnung. Das Normenblatt für Pb-Weiß u. für bas. $PbSO_4$ wird besprochen. (Farbe u. Lack **1926**. 134—35. 170. 183.) SÜVERN.

Merz, *Giftige mineralische Farbstoffe.* Angaben über Sb-, As-, Ba-, Pb-, Cr-, Cd-, Cu-, Hg-, U-, Zn- u. Sn-Farben in den verschiedenen Handelsmarken. (Farbe u. Lack **1926**. 173—74. 186.) SÜVERN.

H. Cornel, *Asbest und Asbestfarben.* Angaben über Eigenschaften u. Anwendungsweisen, verschiedene Vorschriften. (Farbe u. Lack **1926**. 196—97.) SÜVERN.

Raffaele Sansone, *Notizen über die Herstellung der Rhodamine und dabei mögliche Verbesserungen.* (Vgl. Rev. gén. des Matières colorantes etc. **1924**. 127; C. **1924**.

II. 2499.) Das Pulvern des Phthalats der Farbbase, die Herst. der freien Farbbase mittels NH_4OH, ihre Extraktion mittels Bzn., die Herst. des salzsauren Salzes u. das Verdünnen des Farbstoffs ist beschrieben. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. **1925**. 132—34. 168.) Süvern.

J. D. Edwards, *Über Aluminiumbronze.* Die Herst. der Bronze u. ihre wesentlichen Eigenschaften sind beschrieben. (Farbe u. Lack **1926**. 194.) Süvern.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, **Carl Gustav Schwalbe** und **Hermann Wenzl**, Deutschland, *Bleichen von pflanzlicher Faser.* Man tränkt die lose oder verarbeitete Faser mit einer Bleichlsg., die mindestens 2 g O_2 im l in Form von wirksamem Cl, Peroxyd usw. enthält, entfernt den Flüssigkeitsüberschuß, der von der Faser zurückgehaltene Teil der Bleichfl. bewirkt dann die Bleichung; der Bleichprozeß verläuft sehr schnell ohne Schädigung der Faser; die Bleichwrkg. kann durch Erwärmen erhöht werden, oder man behandelt die mit der Bleichfl. getränkte Faser mit einem Dampf enthaltenden Luftstrom, dem man geringe Mengen CO_2 zusetzen kann, Gewebe, Kartons kann man vor dem Tränken mit der Bleichfl. mit erwärmten sehr verd. Säuren behandeln; das Tränken mit der Bleichlsg., das Abpressen der Fl., u. das darauffolgende Erwärmen kann in ununterbrochener Arbeitsweise ausgeführt werden. (**F. P. 592 135** vom 26/1. 1925, ausg. 28/7. 1925. **Oe. P. 102 541** vom 24/1. 1925, ausg. 10/2. 1926.) Franz.

Société Française des Régulateurs Universels Arca, Seine, Frankreich, *Entwickeln von Färbungen, Drucken, Ätzen usw. auf Geweben durch Dämpfen.* (**F. P. 592 152** vom 27/1. 1925, ausg. 28/7. 1925. E. Prior. 29/1. 1924. — C. **1926**. I. 2847.) Fr.

Josef Horn, Dresden, *Weiche elastische Druckplatte für Farbendrucke mittels Rotationspressen*, 1. dad. gek., daß das weiche elast. Material mit an den Druckbildstellen leicht farbeaufnehmenden u. an den Leerstellen leicht farbeabstoßenden Stoffen, wie Metallstaub, namentlich Zinkstaub, oder Metalloxyd, oder $CaCO_3$, oder Lithopon, oder Lacken, Farben, oder trocknenden Ölen oder Gummilsgg. oder anderen farbeabstoßenden Mitteln verbunden ist. — 2. dad. gek., daß die Druckplatte mit einzelnen oder allen der obengenannten Materialien in vermischtem Zustande verbunden ist. — Die Druckplatten sind besonders zur Herst. von unmittelbarem Farbendruck auf Papier, Blech u. dgl. bestimmt. (**D. R. P. 427 734** Kl. 151 vom 25/4. 1925, ausg. 17/4. 1926.) Kühling.

I. G. Farbenindustrie Act.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Felix Risse**, Höchst a. M., und **Hans E. Wohlers**, Wiesbaden), *Gewinnung von fein verteilten trokkenen Pigmentfarbstoffen*, dad. gek., daß man die Pigmente mit Harzen oder festen Fettsäuren innig vereinigt. Es wird z. B. eine verd. wss. Paste des Farbstoffs aus diazotiertem m-Nitro-p-toluidin u. Acetessiganilid mit einer alkal. Lsg. von Colophonium gut verrührt, mit Salzsäure kongosauer gemacht, abfiltriert, neutral gewaschen u. getrocknet. Man kann auch durch Verschmelzen des Pigments mit Colophonium einen gelben glasartigen Schmelzfluß herstellen. Die Patentschrift enthält noch Beispiele für andere organ. Pigmente sowie für Mangansuperoxyd, Ruß, Erdfarben u. fein verteilte Metalle. (**D. R. P. 427 870** Kl. 22 g vom 2/10. 1924, ausg. 21/4. 1926.) Schall.

Texas Carbon Industrie, Inc., übert. von: **Walter C. Cassell**, **Carl K. Springfield**, Breckenridge, Texas, *Beuteln von Schwärze.* Man bläst die Schwärze in fein verteiltem Zustand durch ein so feines Sieb, daß die Verunreinigungen zurückgehalten werden, die Schwärze aber hindurchgehen kann, worauf letztere in einen Behälter mit einem Siebe geführt wird. (**A. P. 1 573 373** vom 27/6. 1925, ausg. 16/2. 1926.) Ka.

C. Weizmann und **J. Blumenfeld**, London, *Titanfarbstoffe.* (**E. P. 247 296** vom 12/7. 1922, ausg. 11/3. 1926. — C. **1925**. I. 1252 [F. P. 575615].) Kühling.

Gewerkschaft Sachtleben, Deutschland, *Trocknen von Rohlithopon.* Das Trocknen erfolgt im Drehrohrofen in einem Gleichstrom von Gasen, welche man zweckmäßig vorher von Staub, CO_2, O_2 u. dgl. befreit hat. Nach dem Trocknen wird in üblicher Weise, z. B. in Muffeln oder ebenfalls im Drehrohrofen geglüht. (**F. P. 602 794** vom 31/8. 1925, ausg. 26/3. 1926. D. Prior. 30/7. 1925.) KÜHLING.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung für den Chromdruck besonders geeigneter Azofarbstoffe.* (**D. R. P. 416953** Kl. 22a vom 29/12. 1920, ausg. 4/8. 1925. — C. **1925**. I. 2665.) FRANZ.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., übert. von: **Josef Haller**, Wiesdorf a. Rh., *Azofarbstoffe.* (**A. P. 1 529 739** vom 10/5. 1924, ausg. 17/3. 1925. — C. **1925**. I. 2972). FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corporation, New York, übert. von: **Bartholomäus Vossen**, Höchst a. M., *Braune Trisazofarbstoffe für Leder.* (**A. P. 1 565 344** vom 17/12. 1924, ausg. 15/12. 1925. — C. **1926**. I. 2848.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, übert. von: **Paul Schetelig**, Basel, Schweiz, *Anthrachinonkondensationsprodukte.* (**A. P. 1 568 627** vom 4/5. 1925, ausg. 5/1. 1926. — C. **1926**. I. 1050.) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Dibenzanthronfarbstoffe.* (**E. P. 241 437** vom 25/2. 1925, ausg. 12/11. 1925. — C. **1926**. I. 1052.) FRANZ.

Compagnie Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies Etablissements Kuhlmann, Paris, *Schwarze Küpenfarbstoffe.* (**Oe. P. 101 644** vom 12/3. 1924, ausg. 10/11. 1925. F. Prior. 16/3. 1923. — C. **1923**. IV. 456.) FRANZ.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin (Erfinder: **Karl Stephan**, Charlottenburg), *Von Papier leicht entfernbare Druckfarben*, gek. durch einen Gehalt an MnO_2 verschiedener Herkunft u. gechlorten KW-stoffen der aliphat. oder aromat. Reihe oder durch einen Gehalt an MnO_2 u. an Stoffen, die aus Halogenadditionsprodd. des Naphthalins oder seiner Abkömmlinge durch Halogenwasserstoffabspaltung entstehen. (**D. R. P. 405 929** Kl. 22g vom 23/7. 1922, ausg. 16/11. 1925.) SCHALL.

Guy Leonard, Baltimore, *Schablone* aus lose-faserigem Papier, das mit einer Lsg. von Schellack, Al-Stearat, Diäthylphthalat, Triacetin, Acetanilid, Triphenylphosphat, Ricinusöl, Ölsäure u. Klauenfett überzogen ist. (**A. P. 1 578 896** vom 17/12. 1925, ausg. 30/3. 1926.) KAUSCH.

A. B. Dick Co., Chicago, übert. von: **Alex Brooking Davis**, Cincinnati, *Schablone und Flüssigkeit für diese.* Die Schablone besteht aus einem porösen Grundstoff (Yoshino), der einen Überzug aus Stärkeester (Stärkeacetat) besitzt. Letzterer wird in Aceton gel. u. mit einem Phosphorsäureester (Trikresylphosphat) u. gegebenenfalls einem aliphat. Ester (Butyltartrat) versetzt. (**A. P. 1 578 960** vom 3/7. 1925, ausg. 30/3. 1926.) KAUSCH.

Rudolf Eberhard, München, *Herstellung von Imprägnierungs-, Farbenbinde-, Anstrich- und Anstrichzusatzmitteln, insbesondere gegen Rostbildung*, dad. gek., daß man Chromchromate im Entstehungszustande in vegetabil., animal. oder mineral. Ölen oder Fetten oder deren Oxydations- u. Destillationsprodd., Wachsarten, Lacken, Harzen oder deren Destillationsprodd. Erd- u. Montanwachsen, Teer, Tran, Petroleum oder dessen Destillationsrückständen, Milchsäfteprodd., Bitumen (Asphalt), rohem Terpentinöl, Holzteer oder ähnlichen Kohlenwasserstoffgemischen, auf k. Wege unmittelbar löst. — An Stelle von Chromchromaten kann man deren Doppelverbb. oder komplexe Verbb. im Entstehungszustande auf die oben angeführten Lösungsmm. (Öle usw.) einwirken lassen. — Neben Chromchromaten oder deren Doppel- oder komplexen Verbb. kann man auch noch Chromylverbb. im Entstehungszustande zur Einw. auf die oben angeführten Lösungsmm. (Öle o. dgl.) benutzen. — Die oben angeführten Lösungsmm. (Öle o. dgl.) werden mit komplexen Säuren der Molybdän-

säure, zweckmäßig in Verb. mit Wolframsäureanhydrid u. löslichen Chloriden, behandelt, je nach Zweck mit Anilin oder ähnlichen KW-stoffen verdünnt u. als Lösungsmittel der Chromchromate oder deren Doppel- oder komplexen Verbb. verwendet. (**D. R. P. 425 900** Kl. 22g vom 13/11. 1924; ausg. 14/4. 1926.) Schall.

Bergolin-Werke Walther van den Bergh, Bremen, *Herstellung von Grundiermasse*, dad. gek., daß geschmolzenes Harz ohne Ölzusatz durch einen zur Abstumpfung der Harzsäuren nicht ausreichenden Zusatz von CaO (4%) auf etwa 270° erhitzt u. dann mit einer zur Veresterung der noch vorhandenen freien Harzsäuren nicht ausreichenden Menge Glycerin (etwa 4%) behandelt, weiter bis 380° erhitzt, in an sich bekannter Weise mit Verdünnungsmitteln auf streichfertige Konsistenz gebracht u. schließlich mit Füllmitteln gemischt wird. (**D. R. P. 427 411** Kl. 22h vom 15/3. 1922, ausg. 6/4. 1926.) Röhmer.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvanien, übert. von: **Aaron M. Hageman**, Bloomfield, und **Edward R. Schmid**, Verona, N. J., *Anstrichmittel* zum Überziehen von Glas mit einer durchsichtigen Schicht, bestehend aus einer Lsg. eines Gemisches von Handels-Na_2SiO_3 u. einem in der Wärme als Reduktionsmittel auf letzteres einwirkenden Stoff. (**A. P. 1 581 732** vom 18/12. 1920, ausg. 20/4. 1926.) Kausch.

Subox A.-G., Zürich, übert. von: **Paul Peters**, Zürich, *Anstrichmittel.* (**Aust. P. 17 672** vom 8/5. 1924, ausg. 6/11. 1924. — C. **1925**. II. 353.) Kausch.

Canada British Syndicate, Ltd., Montreal, Canada, *Metallische Anstriche.* Metallteile verschiedener Gestalt werden mit *Holzöl*, Gummi u. Trocknern gemischt. (**E. P. 244 819** vom 19/9. 1924, ausg. 21/1. 1926.) Kausch.

Flakes A/S., Kopenhagen (Erfinder: **E. V. Schou**), *Herstellung von Emulsionen für Anstrichmittel u. dgl.* (**Schwed. P. 57 445** vom 6/5. 1919. **Zus. zu Schwed. P. 56 674.** — C. **1922**. II. 1221.) Oelker.

People of the United States, übert. von: **Max Phillips**, Evansville, Wisconsin, und **Marshall J. Goss**, Ashland, Ohio, *Lack- und Anstrichentfernungsmittel*, bestehend aus *p-Cymol* u. 95% A. (**A. P. 1 580 914** vom 24/10. 1925, ausg. 13/4. 1926.) Kausch.

Raymond M. Yoakam, Lima, Ohio, *Anstrich- und Lackentfernungsmittel*, bestehend aus 11 1/8 Unzen NaOH, 1/4 Unze Na_2CO_3, 1/4 Unze NH_4Cl, 1/8 Unze CaC_2 u. 2 Unzen Stärke. (**A. P. 1 581 413** vom 5/4. 1924, ausg. 20/4. 1926.) Kausch.

Jay Todd und **Verne J. Todd**, Seattle, Washington, übert. von: **Anton N. Beebe**, Seattle, *Reinigungs- und Anstrichentfernungsmittel.* Man mischt 8 Unzen K_2CO_3, 1 1/2 Unze Glycerin, 1 Unze Chlorox, 2 Unzen wss. NH_3, 3 1/2 g A., 10 Tropfen Anisöl, 2 1/2 Unze Na_2CO_3 u. 5 Pfund dest. W. (**A. P. 1 581 421** vom 1/12. 1924, ausg. 20/4. 1926.) Kausch.

Rudolf Starck, Wien, *Metallischglänzende Oberflächen.* Die Flächen werden zuerst mit einem Grundanstrich von etwas dunklerer Farbtönung als derjenigen der gewünschten Bronzen versehen, auf denen dann die Bronzefarben, die durch Zusatz pulverförmiger Füllstoffe pastös gemacht sind, zweckmäßig in mehreren Schichten aufgetragen werden. (**Oe. P. 102 943** vom 3/1. 1925, ausg. 25/3. 1926.) Kausch.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

E. Fleury, *Beitrag zur Geschichte des Gummilacks.* Vf. bespricht Herkunft u. Gewinnung des Gummilacks u. nimmt besonders Bezug auf eine von M. Malpuech verfaßte Schrift „*Le Laos économique*", die die bzgl. Verhältnisse in der laot. Provinz Sam Neua in Indochina schildert. (Bull. Sciences Pharmacol. **33**. 116—19. Medizin- u. Pharmazieschule zu Rennes.) Rojahn.

K. Würth, *Klärzentrifugen.* Beschreibung der von der Firma Rudolf Vogel, Chemnitz, hergestellten Zentrifuge zum Klären von *Lacken, Benzinen* u. ähnlichen Stoffen. Vf. kann in den Zentrifugen mit sehr hoher Umdrehungszahl keinen Vorteil sehen. (Seifensieder-Ztg. **52**. 995. 1925.) Heller.

Werner Nagel, *Der Erweichungspunkt von Harzen.* An einem Glasröhrchen von 0,5 cm lichter Weite, die sich genau 1 cm vom Ende auf 0,3 cm verjüngt, befindet sich in 1 cm Höhe eine Marke, bis zu der die feingepulverte Harzmasse eingestampft wird. Hierauf werden 5 g Hg geschichtet u. dann analog KRÄMER-SARNOW verfahren. Zunächst rasch auf 25° unter den ungefähren Erweichungspunkt erhitzen, eine Viertelstunde bis zur Einstellung des Temp.-Gleichgewichtes warten, dann pro Min. je 1° weiter erhitzen. Die Methode ist auf alle Harze mit Ausnahme der fossilen anwendbar. Eine Tabelle zeigt eine Anzahl Mittelwerte bekannter Marktwaren. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **4**. 321—23. 1925. Siemensstadt, Forschungslab.) HELLER.

H. A. Nelson und **W. A. Mc Kim**, *Über abgekürzte Beständigkeitsprüfungen bei Nitrocelluloselacken.* Die Verss. wurden unter Dauerbelichtung u. bei n. u. übernormaler O_2-Konz. durchgeführt. Anwesenheit übernormaler O_2-Mengen ergab Verdoppelung der zerstörenden Beeinflussungen. Wollen mittlerer Viscosität zeigten bessere Haltbarkeit als solche besonders hoher oder geringer Zähigkeit. In Abwesenheit lichtundurchlässiger Pigmente (Zn-Weiß) neigte der mehr Wolle enthaltende Film stärker zum Vergilben als der wolleärmere. Bei Abwesenheit für Ultraviolett durchlässiger Pigmente erwies sich der wollereichere Film als der beständigste. Dammar erhöht den Glanz ansehnlich, vermindert aber die Beständigkeit des Films. Kauri allein oder in Mischung mit Dammar gibt dem Film zu große Härte unter gleichzeitiger Verringerung der Elastizität. Harzester scheint Glanz u. Härte günstig zu beeinflussen. Bei einem Verhältnis von Plastizierungsmittel zu Wolle von 1: 5,4 erwies sich Trikresylphosphat als besser als Triphenylphosphat. (Canadian Chemistry Metallurgy **1926**. 11; Farbe u. Lack **1926**. 127—28. Drugs, Oils and Paints. **1926**. 265.) SÜVERN.

Cutler-Hammer Manufacturing Company, übert. von: **George J. Votapek**, Milwaukee, Wisconsin, *Plastische Masse.* Man setzt den aus Phenolen u. Chlorschwefel erhältlichen harzähnlichen Prodd. geringe Mengen von Stearinpech, zweckmäßig in Form einer Lsg., zu; der Mischung können Füll- u. Farbstoffe zugesetzt werden. (**A. P. 1 574 771** vom 10/7. 1922, ausg. 2/3. 1926.) FRANZ.

Cutler-Hammer Manufacturing Company, übert. von: **Clarence A. Nash**, Milwaukee, Wisconsin, *Plastische Masse.* Man vermischt die Anfangskondensationsprodd. von Phenolen u. Aldehyden mit Stearinpech, zweckmäßig in Bzl. gel., versetzt mit den Füllstoffen, Asbest, u. härtet; dem Stearinpech kann Schwefel zugesetzt werden. (**A. P. 1 574 842** vom 13/7. 1922, ausg. 2/3. 1926.) FRANZ.

Ellis-Foster Company, New Jersey, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von plastischen Massen aus synthetischen Harzen.* Die in üblicher Weise aus Phenolen u. CH_2O in Ggw. bas. Katalysatoren, wie MgO, erhältlichen l. u. schmelzbaren, harzartigen Kondensationsprodd. werden mit oder ohne Zusatz von Füllmitteln, Farbstoffen oder Pigmenten, sowie das Anbacken der Harze in den Formen verhindernden Mitteln, fein gemahlen u. nach Zusatz von $C_6H_{12}N_4$ in geeigneten Formen unter Druck erhitzt oder gepreßt. — Das $C_6H_{12}N_4$ wirkt hierbei als Weichmachungs- oder Plastizierungsmittel u. verhindert ein zu schnelles Erhärten der *Resole.* Die gleiche Wrkg. zeigt es auch gegenüber anderen *synthet. Harzen,* wie den in Ggw. von Alkalihydroxyden aus *Aceton* u. CH_2O, oder aus *Harnstoff* u. CH_2O in Ggw. von Säuren oder Alkalien erhältlichen Kondensationsprodd. Beispiele für die Härtung der *harzartigen Kondensationsprodd.* aus: *m,p-Kresol* u. CH_2O in Ggw. von MgO erhalten —, bezw. aus *rohem Teeröl* Kp. 200—220° (hauptsächlich *Kresole* u. *Xylenole* enthaltend) u. CH_2O in Ggw. von MgO erhalten sind angegeben. (**A. P. 1 579 195** vom 17/12. 1924, ausg. 30/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Indurit Products Co., Ltd., Edinburgh, und **John Gunter Fairgrieve**, Uddingston, Schottland, *Herstellung geformter plastischer Massen aus Phenolen und Form-*

aldehyd. Die Kondensation von Phenolen mit CH_2O wird in Ggw. cellulosehaltiger Stoffe, die beträchtliche Mengen *Oxycellulose* neben 4—7,5% CaO u. 0,5—1% $Ca(OCl)_2$ enthalten, ausgeführt. — Besonders eignen sich die in dem Abwasser der *Esparto-papier*herst. suspendierten Faserteilchen. Man verkocht z. B. Espartogras mit wss. NaOH, preßt den Brei ab, zerkleinert ihn u. setzt $Ca(OCl)_2$ zu, Nach dem Bleichen wird der Brei in üblicher Weise auf der Papiermaschine verarbeitet. Das Abwasser enthält die mit CaO u. Hypochlorit imprägnierten Faserteilchen. Man läßt absitzen, trocknet den Nd. u. mahlt ihn zu einem feinen Pulver. Dieses wird innig mit CH_2O u. einem *Phenol* in dem gewünschten Mengenverhältnis vermischt u. das Ganze bis zur B. einer körnigen M. auf 50° erwärmt. Das körnige Prod. wird fein gemahlen u. das Pulver in der Formpresse unter Druck erhitzt oder, zwecks Gewinnung eines Prod. mit hohen dielektr. Eigenschaften, in der Kälte oder bei mäßig erhöhter Temp. geformt u. der geformte Gegenstand dann in einem Autoklaven unter Druck auf 160° erhitzt. Man erhält vollständig gleichmäßig geformte plast. MM., da sich die Oxycellulose mit den Phenolen u. dem CH_2O wesentlich besser mischen läßt als gewöhnliche Cellulose oder andere bekannte Füllmittel. (**E. P. 218 793** vom 15/5. 1923, ausg. 7/8. 1924.) Sch.

William Tod jr. & Co. (1923) Ltd., Polton, Midlothian, übert. von: **William Hunter**, Edinburgh, und **John Gunter Fairgrieve**, Uddingston, Schottland, *Geformte plastische Massen aus Phenolen und Formaldehyd.* (**A. P. 1 579 112** vom 14/5. 1924, ausg. 30/3. 1926. **F. P. 581 705** vom 15/5. 1924, ausg. 4/12. 1924. E. Prior. 15/5. 1923. — vorst. Ref.) Schottländer.

William Tod jr. & Co. (1923) Ltd., Polton (Schottland), *Phenol-Aldehyd-Kondensationsprodukte.* (**Oe. P. 102 795** vom 14/5. 1924, ausg. 10/3. 1926. E. Prior. 15/5. 1923. — vorvorst. Ref.) Schottländer.

Isoline Goldschmidt und **Oskar Neuss**, Berlin, *Kondensationsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd.* (**Oe. P. 102 791** vom 16/10. 1922, ausg. 10/3. 1926. D. Prior. 17/10. 1921. — C. **1923**. IV. 951.) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Herstellung von Lacken*, gek. durch die Verwendung der im Kern durch 1 Atom Cl substituierten Xylole als Lösungsm. gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Lösungsmm. (**D. R. P. 427 225** Kl. 22h vom 16/12. 1921, ausg. 29/3. 1926.) Röhmer.

Taubmans Ltd., Sydney, **Lawrence Appleton**, Ashfield, und **Walter Scott Taubman**, Hurstville, N. S. W., Australien, *Behandlung von Holzöl zwecks Herstellung von Firnissen, Anstrichmitteln u. dgl.* (**Aust. P. 18 589** vom 10/7. 1924, ausg. 16/7. 1925. — C. **1926**. I. 1301.) Oelker.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

William C. Geer, *Fünfundzwanzig Jahre Kautschukchemie.* (Caoutchouc et Guttapercha **22**. 12854—57. 12894—97. 1925. — C. **1926**. I. 2255.) Evers.

Heinrich Feuchter, *Die Elastizitätshysterese und ihre Bedeutung für die kolloide Struktur des Kautschuks.* Vf. bringt eine Erklärung der elast. Eigenschaften des Kautschuks, die im Original nachzulesen ist. (Kautschuk **1925**. Dezember. 6—10.) Evers.

Fr. Emden, *Zur Frage der Existenzfähigkeit des Weberschen Dinitrokautschuks und über ein Nitrosat* $C_{10}H_{16}O_6N_2$. (Kautschuk **1926**. 31—33. — C. **1926**. I. 1059.) Ev.

Ernst A. Hauser, *Die Zweiphasenstruktur des Kautschuks.* Der Jouleeffekt, die Änderung des Elastizitätsmoduls, der Kalandereffekt führen zu der Theorie von der Zweiphasenstruktur des Kautschuks. Vf. sucht die Anfänge dieser Theorie klarzulegen u. schildert daher ihre geschichtliche Entw. Er erläutert zuerst seine Theorie der zwei Phasen im Latex u. bespricht dann die Vulkanisation des Latex u. die Unters. des Kautschuks mit Röntgenstrahlen. Er kommt zu dem Resultat, daß sich diese Erscheinungen ebenfalls mit der Zweiphasentheorie des Kautschuks am besten erklären lassen u. vermutet, daß der weitere Ausbau der Technik des Kautschuks abhängig

ist von der tieferen Erkenntnis der Zweiphasenstruktur des Kautschuks. (Rev. gén. des Colloides **3**. 289—293. 1925.) Evers.

O. de Vries, *Einige Versuche über die Konservierung von Latex mit Ammoniak in Verbindung mit anderen Mitteln.* Eine Ersparnis an NH_3 ließ sich weder durch Pasteurisieren, noch durch Formalin, noch durch KCN erzielen. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **10**. 149—54. Buitenzorg.) Groszfeld.

M. Le Blanc und **M. Kröger**, *Die Vulkanisation durch Kälte.* (Vgl. Kolloid-Ztschr. **33**. 267; C. **1924**. I. 449.) Zum Vergleich zwischen der gewöhnlichen S-Vulkanisation u. der Vulkanisation durch Kälte wurden die Vulkanisate durch die Belastungs-Dehnungskurven u. die bleibende Dehnung charakterisiert. Für die Unters. der Kältevulkanisate konnte die der Schopperschen Zerreißapparatur nachgebildete Vorr. (Abb. im Orig.) in die Kühlfl. (A.) eingesenkt werden. Die Belastungs-Dehnungskurven wurden an Kältevulkanisaten aus Crêpe, Para hard cure, Para weak fine u. Congo im Temp.-Bereich von 0 bis —60°, u. an S-Vulkanisaten aus Crêpe ($7^1/_2$% S, 138°, $^1/_2$, 1, $1^1/_2$, 2, 3, 4 u. 5 Stdn.) im Bereich von 80 bis —54° aufgenommen. Die bleibende Dehnung wurde derart bestimmt, daß die zerrissenen Ringe sofort in W. von 20° geworfen u. nach 1 Min. gemessen wurden. Die nicht sehr großen bleibenden Dehnungen sind jeweils um so geringer, je stärker der Kautschuk vulkanisiert, bezw. je tiefer die Zerreißtemp. war. Die Verss. zeigen, daß durch die Abkühlung (physikal. Vulkanisation) ein hochelast. Körper entsteht, dessen Eigenschaften denen ausvulkanisierter Prodd. entsprechen. Eine weitere Analogie zwischen Kälte- u. gewöhnlicher Vulkanisation ergibt sich aus der Gallertbildung, die in CS_2-Kautschuksolen sowohl bei Behandlung mit S_2Cl_2 als auch bei starker Abkühlung eintritt. (Viscosität 1,5%ig. CS_2-Sole der obengenannten vier Kautschukarten bei Tempp. von 15 bis —68° tabellar. im Orig.) Für die Erklärung der „physikalischen“ Vulkanisation wird angenommen, daß sich die bei höherer Temp. stehen gebliebene Aggregation im Rohkautschuk infolge der Abkühlung fortsetzt. Bei immer weitergehender Aggregation muß dann schließlich wieder ein Abfall der elast. Eigenschaften erfolgen. Bei der n. Vulkanisation handelt es sich vermutlich nicht um eine ausgesprochen chem. Rk. zwischen Kautschuk u. S, sondern um einen Aggregationsprozeß des hochmolekularen Kautschuks. (Kolloid-Ztschr. **37**. 205—14. Leipzig, Physik.-chem. Inst. d. Univ.) Ackermann.

H. P. Gurney und **F. F. Cameron**, *Technische Probleme, die mit Gummiüberzügen von Eisenrollen zusammenhängen.* (Vgl. India **71**. 554; C- **1926**. I. 3280.) (India Rubber Journ. **71**. 601—13.) Evers.

Rudolf Ditmar, *Neue Richtlinien für die Herstellung von Flaschenscheiben und moderne Normen für den Bezug derselben.* Die Normen für den Bezug von „Flaschenscheiben u. Bierschläuchen“ ermöglichen nur die Herst. von Flaschenscheiben, welche bei den heutigen Gummipreisen zu teuer sind. Die Anzahl der anwendbaren Plastikatoren ist sehr beschränkt, weil auch harmlose in A. l. sind. Ebenso sind Vulkanisationsbeschleuniger kaum anzuwenden. Für die Färbemittel müssen die Normen erweitert werden durch Einschaltung einer A.- u. W.-Extraktion. Wegen der geforderten Schwimmfähigkeit stehen als Füllmittel neben Kreide nur kolloide SiO_2 u. Ruß zur Verfügung. Vf. schlägt daher vor, ruß- u. SiO_2-haltige schwarze Flaschenscheiben herzustellen u. teilt neue Untersuchungsnormen mit. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 534—35. Graz.) Jung.

The Hevea Corporation, New York, übert. von: **F. R. Henderson & Co., Inc.**, New York, übert. von: **Chauncey C. Loomis**, Yonkers, und **Horace E. Stump**, Brooklyn, New York, *Teilweises Koagulieren von vulkanisierter Kautschukmilch.* (**Can. P. 252180** vom 25/6. 1923, ausg. 28/7. 1925. — C. **1925**. I. 912 [E. P. 223264].) Franz.

The Hevea Corporation, New York, übert. von: **F. R. Henderson & Co., Inc.**, New York, übert. von: **Chauncey C. Loomis**, Yonkers, und **Horace E. Stump**, Brooklyn, New York, *Kautschukgegenstände aus Kautschukmilch.* (**Can. P. 252 178** vom 8/6. 1923, ausg. 28/7. 1925. — C. **1925**. I. 912 (E. P. 223263).) FRANZ.

The Miller Rubber Company, übert. von: **Harold A. Morton**, Akron, Ohio, *Kautschukmassen.* Man vermischt Kautschuk mit einem Vulkanisationsbeschleuniger, z. B. dem Einwirkungsprod. von CS_2 auf Dimethylamin, u. Schwefel, walzt zu dünnen Schichten aus, stäubt mit ZnO oder einem anderen ähnlich wirkendem Metalloxyd ein u. vulkanisiert; durch das nachträgliche Aufbringen des ZnO vermeidet man das Anvulkanisieren beim Mischen. (**A. P. 1 574 676** vom 8/4. 1924, ausg. 23/2. 1926.) FR.

The Roessler & Hasslacher Chemical Company, New York, übert. von: **Paul Melvin Paulson**, Perth Amboy, New Jersey, *Vulkanisationsbeschleuniger.* Man läßt auf eine Lsg. von nicht polymerisiertem Cyanamid in Essigsäureäthylester die Hydrochloride von aromat. Basen einwirken u. fällt die Base mit Alkalien; *α-Mono-o-tolylguanidin* (*Guanyl-o-toluidin*), weiße Blättchen, F. 46°; *α-Mono-p-tolylguanidin* (*Guanyl-p-toluidin*), seidenglänzende Blättchen, F. 68°; *α-Monoxylylguanidin* (*Guanyl-4-m-xylidin*), sehr langsam krystallisierendes Öl; *α,α-Diphenylguanidin* (*Guanyldiphenylamin*, weiße Krystalle, F. 140°; *α,α-Phenylmethylguanidin* (*Guanylmethylanilin*), rötlichbraune Fl.; ferner wurden noch hergestellt *α-Monophenylguanidin* (*Guanylanilin*), *α,α-Äthylphenylguanidin* (*Guanyläthylanilin*), *Guanyl-β-naphthylamin* u. das Prod. aus Benzidin u. Cyanamid; die so erhältlichen Vulkanisationsbeschleuniger sind nicht giftig, sie verbessern die physikal. Eigenschaften der Vulkanisate. (**A. P. 1 575 865** vom 6/2. 1925, ausg. 9/3. 1926.) FRANZ.

The Naugatuck Chemical Company, Naugatuck, Connecticut, übert. von: **Sidney M. Cadwell**, Leonia, New Jersey, V. St. A., *Vulkanisationsbeschleunigung.* (**A. P. 1 564 824** vom 15/5. 1922, ausg. 8/12. 1925. — C. **1925**. II. 361.) FRANZ.

The Roessler & Hasslacher Chemical Company, New York, übert. von: **Carl Stuart Williams**, Woodbridge, New Jersey, *Vulkanisationsbeschleuniger.* Man verwendet das durch Einw. von Anilinhydrochlorid auf Cyanamid erhältliche *Monophenylguanidin*, F. 65°. (**A. P. 1 575 884** vom 6/2. 1925, ausg. 9/3. 1926.) FRANZ.

The Firestone Tire and Rubber Company, übert. von: **Norman A. Shepard** und **Stanley Krall**, Akron, Ohio, *Vulkanisieren von Kautschuk.* Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man die durch Einw. von Senfölen auf Aldehydammoniakverbb. erhältlichen Verbb. z. B. *2-Thiocarbonyl-4,6-dimethylhexahydro-1,3,5-triazin.* (**A. P. 1 576 072** vom 20/6. 1923, ausg. 9/3. 1926.) FRANZ.

Goodyear Tire & Rubber Company, Akron, Ohio, übert. von: **Dexter N. Shaw**, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk.* Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man Nitrosocarbazole, wie *3-Nitrosocarbazol.* (**A. P. 1 580 089** vom 18/11. 1924, ausg. 6/4. 1926.) FRANZ.

Rasmus Rasmussen, Dänemark, *Vulkanisiervorrichtung.* Zum Heizen verwendet man einen Wasserbehälter, das W. wird mittels des elektr. Stromes erwärmt, der, sobald der erforderliche Dampfdruck erreicht ist, selbsttätig ausgeschaltet wird. (**F. P. 584 874** vom 23/8. 1924, ausg. 17/2. 1925.) FRANZ.

Albert Linn Murray, Auburn, Indiana, V. St. A., *Vereinigen von Kautschuk mit Leder oder dergl.* Man bringt auf die zu vulkanisierende Kautschukschicht eine Schicht von gewalztem Rohkautschuk auf, die keine vulkanisierend wirkenden Bestandteile enthält, auf; nach dem Vulkanisieren wird auf die noch klebrige Rohkautschukschicht eine zweite Rohkautschukschicht aufgebracht u. dann das Leder mit Hilfe eines Kautschukklebemittels befestigt. (**A. P. 1 577 349** vom 2/2. 1924, ausg. 16/3. 1926.) FRA.

Elektrizitätswerk Lonza, (Gampel u. Basel), Basel, und **Emil Kuhn**, *Kunstmasse.* (**Schwz. P. 102 757** vom 18/1. 1923, ausg. 16/2. 1924. D. Prior. 18/1. 1922. — C. **1923**. II. 1257.) FRANZ.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

W. Taegener, *Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Rohzuckers und ihre Bedeutung für den Rohzuckerfabrikanten und den Raffineur.* Eingehende Besprechung im Hinblick auf die Notwendigkeit, daß die heimische Zuckerindustrie nur beste, auf dem In- u. Auslandsmarkte wettbewerbfähige Ware liefert. (Dtsch. Zuckerind. **51**. 173 u. 176. 249—51.) RÜHLE.

R. Meyer, *Schädlinge der Rübenpflanze und ihre Bekämpfung.* Vf. bespricht die bedeutenden Schäden, die die *Rübenblattwanze* (Piesma quadrata, Fieb.) u. der *Rübenaaskäfer* (Blitophaga opaca, L.) verursachen. Gegen jene hat sich als Bekämpfungsmittel das Pulver „Rimex" (Ri 26), gegen diesen das „Dr. Sturmsche Heu- u. Sauerwurmmittel" (Esturmit) als ausgezeichnet brauchbar erwiesen. Beide Mittel werden von E. MERCK in Darmstadt hergestellt; sie werden mittels geeigneter, im Weinbau allgemein üblicher Rückenverstäuber auf die Pflanzen verstäubt u. schädigen die Pflanzen selbst nicht im geringsten. (Zentralblatt f. Zuckerind. **34**. 428—29. Darmstadt.) RÜHLE.

W. Taegener, *Die Verwendung von Beton in der Zuckerindustrie.* (Dtsch. Zuckerind. **51**. 432—33. 487—88.) RÜHLE.

Alfred Schander, *Die neuzeitlichen Saftgewinnungsverfahren.* Vf. erörtert das Auslaugeverf. nach FORSTREUTER-PHILIPP u. das Rapidverf. unter krit. Bezugnahme auf Erörterungen im Techn. Verein für Zuckerfabrikanten in Magdeburg (Dtsch. Zuckerind. **51**. 405). (Dtsch. Zuckerind. **51**. 459—60. Frankenstein.) RÜHLE.

Berthold Block, *Beobachtungen und Eindrücke in ausländischen Zuckerfabriken, die mit Entfärbungskohle arbeiten.* (Dtsch. Zuckerind. **50**. 1650—52. **51**. 113—18. 322—25. 377—80. 409—12. 1925. Charlottenburg.) RÜHLE.

Franz Pachlopník, *Studie über die Fällung einiger Säuren bei der Scheidung und Saturation.* Es spielt die Löslichkeit der Ca-Salze der in den Säften der Zuckerfabriken vorhandenen organ. u. anorgan. Säuren bei der Reinigung der Säfte eine gewisse Rolle, weshalb Vf. die einschlägigen Verhältnisse unter Berücksichtigung des vorliegenden Schrifttums darüber nochmals nachgeprüft hat. Es zeigte sich dabei, daß Milchsäure, Saccharinsäure u. HCl prakt. weder durch Scheidung noch Saturation gefällt werden, H_3PO_4 u. Oxalsäure werden mittels Scheidung u. Saturation quantitativ gefällt. Die Äpfelsäure wird bei der Scheidung bloß gering, die Citronensäure etwa bis zu 50% gefällt; bei der Saturation werden beide Säuren jedoch größtenteils entfernt. H_2SO_4, Asparaginsäure u. Glutaminsäure werden durch Scheidung nicht gefällt; bei der Saturation werden dagegen im Schlamme 74% H_2SO_4, 60% Asparaginsäure u. 40% Glutaminsäure zurückgehalten. Die gleichen Beziehungen wurden auch in Ggw. der K-Salze dieser Säuren ermittelt; bei der Saturation zur Alkalität von 0,1% CaO wurde fast dieselbe Menge Säure wie bei den ersten Verss. beseitigt, jedoch hatte sich bei der Übersättigung zur Neutralität der Saturationseffekt bedeutend verschlechtert. Die alkal. Salze der Oxalsäure u. H_3PO_4 setzen bei der Saturation zur Neutralität die äquivalente Menge K_2CO_3 in Freiheit; die H_2SO_4, Äpfelsäure u. Citronensäure weisen bloß ein teilweises Alkalibildungsvermögen auf, ebenso das asparagin- u. glutaminsaure K. Das Alkalibildungsvermögen der K-Salze der untersuchten Säuren betrug in % bei der Oxalsäure 100, H_3PO_4 99,8, Citronensäure 82,7, Apfelsäure 78,1, H_2SO_4 60,4, Asparaginsäure 34,1, Glutaminsäure 21,8, Milchsäure 0, Saccharinsäure 0, HCl 0. (Listy Cukrovarnické **44**. 57; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **50**. 269—79. 281—88.) RÜHLE.

H. I. Knowles, *Farbfestsetzung von Weichzucker.* Je 2 kg weißer Zucker werden mit je 15,816 g Chromgelb hell, 13,498 g Chromgelb mittel, 6,098 g Ockergelb, 3,739 g Rohumbra, 0,117 g Ultramarin gemischt. Die Mischungen gelten als Standardfarben, indem steigende Mengen von 10—50 g mit ungefärbtem Zucker auf 200 g verd. werden

u. nach Zusatz von 25 ccm russ. Öl mit der Probe colorimetr. verglichen werden. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 980. 1925. St. John, [N. B.].) GRIMME.

F. Muhlert, *Die Vergasung der Melasseschlempe und die Gewinnung von Pottasche, Cyannatrium und Ammoniumsulfat.* Erörterung der techn. Ausführung des Verf. an Hand von Abbildungen der Anlagen. (Chem. Apparatur **12**. 156—57. 189—91. Göttingen.) RÜHLE.

Frederick Bates, *Industrien begründet auf die Herstellung von Dextrose und Lävulose.* Vf. verweist auf die zur Herst. von *Dextrose* (corn sugar) aus Mais entstandene u. in ständiger Erweiterung begriffene Industrie u. auf die mögliche industrielle Ausnutzung des im Bureau of standards der Vereinigten Staaten ausgearbeiteten Verf. der Herst. von *Lävulose* aus Artischokenknollen, bei dem es gelingt, Lävulose in krystallisierter Form zu erhalten. (Vgl. nachf. Ref.) (Sugar **28**. 167—68.) RÜ.

Richard F. Jackson, **Clara Gillis Silsbee** und **Max J. Proffitt**, *Die Herstellung von Lävulose.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. verweisen auf die Bedeutung, die die Gewinnung von *Lävulose* im großen für die Rohrzuckerindustrie infolge besserer Ausnutzung der Anlagen gewinnen kann u. erörtern dann im vorliegenden Teile an Hand des Schrifttums anknüpfend an HARDING (Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 1765; C. **1923**. I. 46 u. Sugar **25**. 583; C. **1924**. I. 2746) die im Überflusse vorhandenen Rohstoffe für die Herst. der Lävulose im großen, von denen die *Artischoke* (Helianthus tuberosus) in erster Linie in Frage kommt u. deren analyt. Unters. 14 Proben, von November 1923 bis Juni 1924 entnommen u. untersucht, enthielten im Mittel 11,18% Lävulose bei 18,24% Gesamttrockensubstanz u. 14,64% gesamtem reduzierenden Zucker. Die günstigste Zeit zur Verarbeitung der Artischoken auf Inulin ist November u. Dezember; beim Lagern an Ort u. Stelle ihres Wachstums während etwa 2 Monaten war ein Verlust an Lävulose von etwa 15% des ursprünglichen Gehaltes eingetreten; auch sonst war der durch Lagern entstehende Verlust erheblich. (Sugar **28**. 170—72.) RÜHLE.

Georges A. Le Roy, *Der wahre und falsche Apfelzucker von Rouen.* (Bull. Sciences Pharmacol. **32**. 527—44. 1925. — C. **1925**. II. 2106.) GROSZFELD.

F. W. Zerban und **John Mull**, *Bestimmung des Aschegehaltes von Rohzucker aus Zuckerrohr mittels Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.* Es wurden Vergleichsverss. angestellt zwischen 1. der üblichen Veraschung mit H_2SO_4, 2. der Veraschung des in W. l. Teiles der Asche mit H_2SO_4 u. 3. der Best. der Asche durch Best. der elektr. Leitfähigkeit nach TÖDT (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1925**. 429; C. **1925**. II. 1566). Bei 1. u. 2. wurden die erhaltenen Ergebnisse um 0,1 vermindert. Bei 86 Zuckern stimmen die nach den Verff. zu 2. u. 3. erhaltenen Mittelwerte bis auf die 3. Dezimalstelle überein. Bei den Verff. zu 1. u. 2. ist die l. Asche in einigen Fällen augenscheinlich ein weniges höher als die Gesamtasche, obgleich im Mittel aller Zucker die Gesamtasche um 0,005 höher ist als die l. Asche. (Sugar **28**. 165—67. New York.) RÜHLE.

R. Vyskočil, *Über die Bestimmung des Wassergehaltes in Zuckerfabriksprodukten durch Destillation mit Kohlenwasserstoffen.* Vf. beschreibt eingehend das Destillationsverf. zur Best. des Wassergehaltes von Zuckerfabriksprodd. mit Xylol. Es wurde dabei ein von der Firma Dr. HEINRICH GÖCKEL in Berlin NW 6 nach dem Entwurfe von Dr. KURT SCHAEFER konstruierter App. (zu bestellen bei der Firma A. KREIDL in Prag) benutzt u. das Arbeiten damit an Hand einer Abbildung des App. besprochen. Vf. empfiehlt das Verf. sehr zur raschen Best. des Wassergehaltes oder zur Nachprüfung des Wassergehaltes in einer bereits untersuchten Substanz. (Listy Cukrovarnické **44**. 93; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **50**. 289—95.) RÜHLE.

L. Semichon und **Flanzy**, *Untersuchungen über die Klärung von Zuckerlösungen durch Quecksilbersalze.* Als Reagens dient am besten $HgSO_4$, dadurch bereitet, daß man in 250 ccm W. 50 ccm H_2SO_4 (60° Bé) gibt u. k. 60 g HgO in kleinen Anteilen zufügt, bis Fl. milchig wird. Von dieser nicht filtrierten Mischung werden der zu

prüfenden Lsg. bestimmte Mengen zugesetzt. Den Überschuß an Hg beseitigt man durch so viel H_2S, daß sich alles Hg als komplexes [HgS,$HgSO_4$] abscheidet, erkennbar an der Färbung u. Schaumbildung, wie näher beschrieben wird. Diese Art der Klärung beeinflußt weder die polarimetr. noch die reduktometr. Zuckerbest. (Ann. des Falsifications **19**. 208—26. Station Oenologique de l'Aude.) GROSZFELD.

Soc. An. des Établissement A. Olier, Frankreich, *Extraktion des Zuckers aus zuckerhaltigen Pflanzen.* Man verwendet einen Diffuseur mit doppelwandigen, heiz- u. kühlbaren Kolonnen. (**F. P. 30 266** vom 1/4. 1925, ausg. 31/3. 1926. **Zus. zu F. P. 539 104; C. 1923. II. 687.**) KAUSCH.

Ackers, Lonsdale & Co., Proprietary Ltd., Melbourne, und **Arthur Ernest Ackers**, Valpre, Sydney, Australien, *Herstellung von Krystallzucker.* Um das Zusammenbacken von gemahlenem Krystallzucker zu festen kompakten MM. zu verhüten, wird das von der Mühle kommende Prod. in flachen Schichten der Einw. k. trockener Luft ausgesetzt. (**Aust. P. 19 897** vom 3/10. 1924, ausg. 21/1. 1926.) OELKER.

Edward E. Nicholson und **Ralph B. Beal**, Minneapolis, Minnesota, *Rübenzucker.* Der aus den Rüben extrahierte Zuckersaft wird mit überschüssigem Ätzkalk behandelt, in W. l. Aluminat zur Fällung des Kalküberschusses u. anderes Hydroxyd zugesetzt, filtriert u. das Filtrat mit CO_2 behandelt u. filtriert. (**A. P. 1 578 463** vom 6/10. 1924, ausg. 30/3. 1926.) KAUSCH.

Alice Brown, Shelburne Falls, Mass., V. St. A., *Herstellung eines Krystallüberzuges auf Ahornzuckerkuchen.* Man stellt die Kuchen in einem geeigneten Behälter auf ein Drahtsieb, übergießt sie mit einem auf 224—228° F. erhitzten Ahornsirup u. läßt sie dann abkühlen. Die so behandelten Kuchen behalten ihre ursprüngliche Härte u. Farbe. (**A. P. 1 576 084** vom 27/6. 1925, ausg. 9/3. 1926.) OELKER.

XV. Gärungsgewerbe.

Max Schirmer, *Bericht über die Neuerungen auf der 20. Brauerei- und Kellerei-Maschinenausstellung in Berlin vom 5.—13. Oktober 1925.* (Wchschr. f. Brauerei **42**. 306—09. 319—22. 327—31. 340—44. 350—54. 1925.) RÜHLE.

I. Gheorghiu, *Die Vergärung der Getreidekleie zu Nahrungszwecken* (*Borch*). Beschreibung der bei der Landbevölkerung Rumäniens üblichen Vergärung von Getreidekleie u. des die Gärung bewerkstelligenden Mikroorganismus (eine im Gärgut aerob wachsende Hefeart u. ein Bacillus). Als Gärprod. ist *A.*, *Ameisen-*, *Essig-* u. *Propionsäure* nachgewiesen. (Rev. d'hyg. **47**. 528—33. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 457. Straßburg, Laborat. de bactériol. prof. BARREL.) OPPENHEIMER.

J. Grüß, *Über einige seltener vorkommende Nektarhefen.* 1. *Amphiernia rubra und die schleimige Gärung.* Beschreibung des Saccharomyceten u. des Chemismus dieser Gärung. (Wchschr. f. Brauerei **43**. 57—61.) HAHN.

Dietrich Wiegmann, *Wieviel Treber gibt der Hopfen?* 100 Gewichtsteile lufttrockenen Hopfens geben im allgemeinen etwa 60 Gewichtsteile wasserfreier Treber. Höhere Werte, besonders bei Suden ohne Entlauger, zeigen an, daß die Treber noch Würzeextrakt enthalten. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. **66**. 247. Weihenstephan, Staatl. Brautechn. Vers.-Stat.) HAHN.

W. Windisch, **P. Kolbach** und **W. Banholzer**, *Beitrag zur Frage der Hopfenbonitierung.* Die Ergebnisse einer eingehend beschriebenen Analyse der *Bitterstoffe* von 14 Hopfenproben aus 7 verschiedenen Anbaugebieten beweisen, daß die übliche Mengen- u. Wertbest. des *Lupulins* durch die sog. „Handbonitierung“ auf Grund äußerer Merkmale ungeeignet ist. Nur *Hopfenöl* ist vorerst noch allein nach dem Geruch zu bewerten. (Wchschr. f. Brauerei **43**. 79—82. Berlin N. 65, Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei.) HAHN.

Thomas Kennedy Walker, *Über die konservierenden Bestandteile des Hopfens. VI. Bestimmung des relativen antiseptischen Wertes der Weichharze.* (V. vgl. Journ. Inst. Brewing **30**. 712; Wchschr. f. Brauerei **41**. 185; C. **1924**. II. 2799.) Außer dem aus Lupulin mittels k. A. extrahierten Weichharz wurden die daraus nach Teil IV der Arbeit gewonnenen α- u. β-Bittersäurerohfraktionen sowie vor allem verschiedene Anteile aus letzterem einzeln daraufhin geprüft, welche Mengen das Wachstum einiger aus saurem Bier isolierter Mikroorganismen in Malzauszügen bei 23° innerhalb bestimmter Zeit verhindern (Feststellung des Auftretens einer Trübung, zur Kontrolle auch Best. der entstandenen Säuremenge mittels $^1/_{40}$-n. NaOH). Hiernach wirkt die α-Fraktion dreimal so stark antisept. wie die β-Fraktion, das *Humulon* ebenso stark wie die α-Fraktion, das *Lupulon* doppelt so stark wie das Humulon oder die α-Fraktion, oder 4 bis $4^1/_2$-mal so stark wie die gesamte β-Fraktion u. mindestens 4 bis 5-mal so stark wie jeder andere wirksame Bestandteil aus dieser, während der neutrale Anteil der β-Fraktion (ca. 40%) fast keinen antisept. Wert besitzt. Die von Ford u. Tait (Journ. Inst. Brewing **30**. 426; Wchschr. f. Brauerei **41**. 115; C. **1924**. II. 556) zur Beurteilung der relativen konservierenden Werte guter Hopfen für Handelszwecke aufgestellte Formel $\alpha + \beta/5$, worin α u. β den %-Gehalt der Hopfen an α- u. an β-Fraktion darstellen, kann durch den Ausdruck $\alpha + \beta/3$ ersetzt werden. (Journ. Inst. Brewing **31**. 463; Wchschr. f. Brauerei **43**. 82—87. Übers. Windisch.) Hahn.

Joh. Dehnicke, *Über die Verstärkung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wasserdämpfen durch Abscheidung von Phlegma.* (Ztschr. f. Spiritusindustrie **49**. 50—53. 71—72. 86. 110. Berlin N. 65, Techn.-wiss. Lab. d. Vereins d. Spiritusfabrik. in Deutschland.) Hahn.

Erich Walter, *Über einen Verdunstungsverlust an Alkohol in einem Alkohol-Wasser-Gemisch.* Es wird empfohlen, Gefäße, die alkohol. Fll. enthalten, selbst bei kleiner Oberfläche zu verschließen, um Verlusten durch Verdunstung an A. vorzubeugen. An einem kleinen Vers. wird gezeigt, wie erheblich solche Verluste sein können. (Dtsch. Essigind. **30**. 155. Berlin.) Rühle.

R. Pique, *Die Früchte und die Fruchtweine.* Zusammenfassende Besprechung der verschiedenen Obstfrüchte, insbesondere ihrer Verarbeitung zu Obstwein u. dieser Weine selbst. (Sucre **43**. 254—72. 296—321.) Rühle.

Lebbin, *Ein neuer Weg zur Beurteilung von Rum und Arrak.* Vorl. Mitt. Für das Aroma von *Rum* u. *Arrak* sind Ester, die zum Komplex der *Phenylessigsäure* gehören, maßgebend. Die für das Aroma unwesentlichen Ester werden bedeutend schneller verseift als die der Phenylessigsäuregruppe. Dieses Verh. kann zur Best. einer „Aromazahl“ benutzt werden. (Chem.-Ztg. **50**. 334. Berlin.) Jung.

E. A. Vuilleumier, *Der Dickinson-Alkoholometer.* Der App. besteht aus einem kleinen Dest.-App., um aus 10 ccm alkoholhaltiger Fl. schnell 2 ccm A. abzudest. In das Destillat gibt man Glaskügelchen von bestimmter D. Ihr Schwimmpunkt gibt den %-Gehalt der zu untersuchenden Fl. an. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 261. Carlisle [PA.].) Grimme.

Alice Mary Switzer, Dutton, Park b. Brisbane, Queensland, Australien, *Behandlung von Hefe.* Man vermischt Hefe mit 9 Teilen Maismehl u. 1 Teil eines anderen Mehls, rollt die M. aus, schneidet sie in Stücke von gewünschter Größe u. trocknet diese möglichst schnell. Das für Backzwecke bestimmte Präparat kann im Haushalt längere Zeit aufbewahrt werden. (**Aust. P. 17493** vom 28/4. 1924, ausg. 21/5. 1925.) Oe.

Soc. Ricard, Allenet & Cie., und **Eloi Ricard**, Distilleries des Deux-Sèvres, Melle, Frankr., *Herstellung von absolutem Alkohol.* (**Aust. P. 18009** vom 29/5. 1924, ausg. 26/2. 1925. — C. **1924**. II. 405.) Oelker.

Mario Andrusiani, Deutschland, *Anlage zur Gewinnung von Alkohol* aus den Dämpfen des Brotbackofens. Am Backofen ist eine Destillationseinrichtung vorgesehen.

Die Leitung für die Dämpfe, die vom Backofen herkommt, geht durch einen Kondensator mit übereinanderliegenden Kammern. Hier findet die Abscheidung des Wasserdampfes statt, während die alkoholhaltigen Dämpfe in einen zweiten Kondensator mit zwei Kammern, Kühlschlangen u. einer Vorr. zur Verteilung der Dämpfe in der ersten Kammer, gelangen. Der Alkoholkondensator weist ein Entlüftungsrohr auf, das Kühlkammern enthält u. durch den Kühlraum des zweiten Kondensators hindurchgeht. (**F. P. 603 218** vom 18/9. 1925, ausg. 12/4. 1926.) KAUSCH.

Joseph Prévost, Frankreich, *Herstellung von Weinen.* Man unterwirft die Weine der Gärung im Falle, daß Schaumweine hergestellt werden sollen, Pasteurisierung u. Kühlung. (**F. P. 602 670** vom 8/12. 1924, ausg. 24/3. 1926.) KAUSCH.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

E. F. Kohman, *Die Nichtoxydierbarkeit von Vitamin A in Nahrungsmitteln.* Sie ist unter den üblichen Bedingungen, unter denen Nahrungsmittel in der Küche zubereitet werden, ohne Zweifel erwiesen. Vf. teilt einige Verss. mit, nach denen die Verdoppelung der Kochdauer von *Büchsenkonserven* keinen nachteiligen Einfluß auf den A-Gehalt hatte. Ein Verlust von Vitamin A durch die Zubereitung von Nahrungsmitteln in der Küche tritt nicht ein. (Journ. Oil Fat Ind. **3**. 119—20. Washington, National Canners Assoc.) HELLER.

Edward F. Kohman, **Walter H. Eddy**, **Victoria Carlsson** und **Nellie Halliday**, *Vitamine in Konserven. V. Pfirsiche.* Der Inhalt der Arbeit deckt sich mit den einer früheren Veröffentlichung. (Fruit Products. Journ. and Amer. Vinegar Ind. **5**. Nr. 8. 20; C. **1926**. I. 3579.) (Ind. and Engin. Chem. **18**. 302—03. New York [N. Y.].) GRIMME.

M. Hirsch, *Dosenkonserven und Kaltlagerung.* Durch Lagerung bei 0° lassen sich Konserven über die Ernte des folgenden Jahres hinaus fast verlustfrei u. vollwertig erhalten, während bei 21° Verluste von 35,6—91,6% der Dosen beobachtet wurden. (Konserven-Ind. **13**. 205—06.) GROSZFELD.

C. F. Muttelet, *Die Säuren der Konfitürenfrüchte.* Das Verhältnis Äpfelsäure: Citronensäure, ferner der Nachweis von in genannten Früchten nicht enthaltener Weinsäure liefern oft Anhaltspunkte für den Nachweis von Verfälschungen. (Ann. des Falsifications **19**. 235—38.) GROSZFELD.

Maurice François und **Laure Seguin**, *Untersuchung über Johannisbeersaft und die Reaktionen des Orseillefarbstoffes.* Eine Probe Saft, angeblich von Ribes nigrum, enthielt Weinsäure, keine Citronensäure u. Orseillefarbstoff, war also nachgemacht. Orseille verhält sich prakt. wie ein Teerfarbstoff. (Ann. des Falsifications **19**. 230 bis 35.) GROSZFELD.

R. C. Bailey, *Prüfung der diastatischen Kraft in Weizenmehl. I. Bereitung von Diastasemehl und Wirkung großer Zusätze.* Durch Zusatz von gekeimtem Weizen zu Mehl kann dessen diastat. Kraft gesteigert werden; dabei ist die Keimungszeit von Bedeutung. Eine kleine Menge von Weizen, der 5 Tage gekeimt hat, war viel weniger günstig als die doppelte oder dreifache Menge von Weizen mit dreitägiger Keimung. Große Mengen von gekeimtem Weizen verschlechtern die Backfähigkeit, wahrscheinlich wegen der erhöhten Aktivität der die Diastase begleitenden Proteasen oder wegen der relativ großen Mengen von hydrolysiertem Kleberprotein. (Cereal Chemistry **3**. 107 bis 32. St. Paul, Minn., Univ.) GROSZFELD.

Lawrence Earlenbaugh, *Wirkung von Monocalciumphosphat auf die Viscosität von angesäuerten Suspensionen von Mehl in Wasser.* Monocalciumphosphat erniedrigt die Viscosität, beeinflußt aber nicht die Mehlgüte; es verbindet sich mit dem Protein des Mehles unter Erhöhung von dessen Aschengehalt. (Cereal Chemistry **3**. 102—06. Leavenworth, Kansas, J. C. Lysle Milling Co.) GROSZFELD.

C. O. Swanson und **E. B. Working**, *Mechanische Beeinflussung des Teiges, um ihn für die Herstellung von Brot bei nur einmaliger Gärung in der Backform geeignet zu machen.* (Vgl. Cereal Chemistry **2**. 265; C. **1926**. I. 786.) Um die Gärung abzukürzen, wird der Teig in einer besonderen *Knetmaschine* (Pack-Quetsch-Ruck-Zerreißer = pack-squeeze-pull-tear) intensiv mechan. bearbeitet u. gelangt dann direkt in die Backform. Vorzüge des neuen Verf. sind Verringerung der Gärverluste, Zeitersparnis. Der Zusatz von Milchsäure erwies sich als vorteilhaft, aber nicht als notwendig. Die Wrkg. der mechan. Bearbeitung besteht ebenso wie die einer längeren Gärzeit in einer Beeinflussung des Klebers. (Cereal Chemistry **3**. 65—83. Kansas State Agricultural College.) GROSZFELD.

Julius Credo, *Einrichtung und Rentabilität der Apfeltresterherstellung.* Beschreibung u. Abbildung von Trocknern. (Fruit Products Journ. and Amer. Vinegar Ind. **7**. Nr. 6. 22—24. Nr. 7. 8—11. Louisville, Drying Machine Company.) GROSZFELD.

A. de Dominicis, *Zur Aufklärung der Vorgänge, welche sich beim Kochen von Hülsenfrüchten abspielen.* Polemik gegen D'IPPOLITO (Staz. sperim. agrar. ital. **58**. 128; C. **1925**. II. 1818). In einem so komplizierten Organismus, wie ein Samen, müssen zahlreiche Elemente Anteil an den Veränderungen infolge eines Kochprozesses haben einschließlich Schalen u. Membranen. Vor allem kann als feststehend angesehen werden, daß die Einw. auf Schalen- u. Membranteile sekundär u. indirekt ist. (Annali Chim. Appl. **16**. 3—6. Portici.) GRIMME.

George L. Baker, *Gelierungskraft von Pektingallerten.* Die Gelierungskraft wird von den verschiedenen Säuren verschieden beeinflußt. Wenn das Optimum für H_2SO_4 = 1 ist, so ist Weinsäure = 2, Citronensäure = 3. Beste Zuckerkonz. für 1 g Pektin 69,44%, Steigern des Pektins auf 2 g erlaubt Verminderung des Zuckers auf 66,66%. Pektinoptimum 0,97% im Endprod. Verminderung der Arbeitstemp. wirkt erhöhend auf die Gelierungskraft. Temp.-Optimum 22°. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 89—93. Newark [Del.].) GRIMME.

P. Sajous, *Die Milch der korsischen Ziege.* Analysentafeln von Milchproben von Milch des ganzen Jahres. (Ann. des Falsifications **19**. 199—208. Ajaccio, Lab. départemental.) GROSZFELD.

X. Chahovitch und **Alexandre Giaja**, *Wirkung des Zinksulfats auf die Labkoagulation der Milch.* 0,5 g pro l Koagulationsverzögerung. 3 g pro l Förderung der Labgerinnung. Eine gewisse Einw.-Zeit vor dem Labzusatz ist erforderlich. Auch zwischen Labmenge u. $ZnSO_4$-Menge bestehen gewisse Beziehungen. (C. r. soc. de biologie **94**. 695—96. Belgrad, Inst. de physiol. de la Fac. des scienc.) OPP.

W. Dorner, *Die Bakteriophagie und die Milchwirtschaft.* Zusammenfassende Darst. des Bakteriophagenproblems mit Hinweis auf seine Bedeutung für die Milchwirtschaft. (Landw. Jahrb. d. Schweiz **40**. 265—81.) TRÉNEL.

Chr. Barthel, *Vergleichende Untersuchungen über die Abtötung von Tuberkelbazillen in der Milch mit Hilfe neuzeitlicher Dauer- und Hocherhitzungsanlagen.* Bemerkungen zu der Arbeit von SEELEMANN (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. **36**. 118; C. **1926**. I. 3509). (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. **36**. 246. Experimentalfältet bei Stockholm.) GROSZFELD.

M. Seelemann, *Über die Widerstandskraft der Bakterien der Typhus-Paratyphusgruppe in dauererhitzter Milch.* Unter 15 Typhusstämmen wurden 2 frisch isolierte in 30 Min. bei 60—63° nicht restlos abgetötet, unter 12 Paratyphus-B-Stämmen einer. Bei anderen genügten bereits 10 Min. bei 60—63°. Durch einmaliges Aufkochen infizierter Milch gingen sämtliche Typhus-, Paratyphus B-, Enteritis- u. Colistämme in jedem Falle mit Sicherheit zugrunde. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. **36**. 250—56. Kiel, Versuchs- u. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft.) GROSZFELD.

J. F. Geisler, *Wirkung von Baumwollsaatfütterung auf Butterfett.* Nach einer Literaturübersicht werden zwei Analysen des Vf. aus einer noch nicht abgeschlossenen

Versuchsreihe mitgeteilt. Hiernach hatte Butter von einer mit 26,7% Baumwollsaatmehl gefütterten Kuh den F. 43,1°, gegenüber F. 39,5° einer Butter einer mit nur 16,6% gefütterten Kuh. (F. = der Punkt völlig klaren Schmelzens.) Die andern Kennzahlen waren wenig voneinander verschieden. (Journ. Oil Fat Ind. **3**. 115—18. New York.) HE.

A. Beythien und **H. Hempel**, *Über die Tätigkeit des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden im Jahre 1925.* (Vgl. Pharm. Zentralhalle **67**. 257. 276; C. **1926**. I. 3636.) Zusammenfassender Bericht über die Ergebnisse der Unters. von *Branntwein, Wein, Bier, alkoholfreien Getränken, Kaffee* u. *Kaffee-Ersatz, Kakao* u. *Schokolade, Tabak* u. *Wasser.* (Pharm. Zentralhalle **67**. 294—96. Dresden.) ROJAHN.

D. A. Coleman und **Alfred Christie**, *Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Gasolinfarbwertes von Mehl und Weizen.* An Stelle des Pekarisierens empfiehlt sich als einfacher die Best. der Färbung, die das Mehl beim Schütteln mit Gasolin an dieses abgibt, in folgender Form: 5 bezw. 20 g Mehl mit 100 ccm farblosem Gasolin 15 bezw. 30 Min. schütteln, filtrieren u. gegen 0,005%ig. K_2CrO_4-Lsg. in W. colorimetr. vergleichen. (Cereal Chemistry **3**. 84—89.) GROSZFELD.

Robert Cohn, *Über die Beurteilung von Fruchtsäften.* Besprechung der als Verfälschung in Betracht kommenden Zusätze u. der Beurteilungsmöglichkeiten. (Pharm. Zentralhalle **67**. 305—09. Berlin W. 15.) ROJAHN.

Karl Süpfle, *Nitratgehalt der Milch als Beweis der Milchwässerung.* In natürlichem Zustande enthält die Milch keine Nitrate, auch nicht Milch von Kühen, die Trinkwasser mit dem äußerst hohen Nitratgehalt von 500 mg N_2O_5 im Liter erhalten u. damit täglich ca. 10 g Salpeter aufnehmen. Die experimentelle Verfütterung einer einmaligen Salpetergabe führt nur dann zu einer Ausscheidung von Nitraten in der Milch, wenn größere Salpeterdosen in sehr konz. Lsg. verabreicht werden. Zur quantitativen Best. von HNO_3 in Milch wird das Verf. von TILLMANNS u. SPLITTGERBER als sehr zuverlässig empfohlen. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 755—57. München.) FRANK.

B. Bleyer und **J. Schwaibold**, *Beiträge zur Kenntnis der Citronensäure. Bestimmungsmethoden für Citronensäure mit Berücksichtigung der Bedürfnisse der Lebensmittelchemie und der Biochemie und des Citronensäuregehaltes der Milch.* Besprechung der verschiedenen Best.-Verff. Für die *Milch,* in der 1,15—1,46 g pro l gefunden wurde, u. für *Blut,* in dem keine Citronensäure entdeckt werden konnte, eignet sich das Zentrifugierverf. nach Abscheidung als Pentabromaceton. (Milchwirtschaftl. Forsch. **2**. 260—311. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 269. Weihenstephan. Ref. SPITTA.) OPPENHEIMER.

A. van Raalte, *Eine neue Größe bei der Untersuchung von Fettgemischen und Butter.* Die neue *Xylolzahl* wird wie folgt ermittelt: 5 g Fett werden wie bei der RMZ. dest., 100 ccm des Destillates + 10 ccm W. werden mit 22 ccm Xylol 1 Min. geschüttelt, filtriert, vom Filtrate 100 ccm mit $^1/_{20}$-n. NaOH titriert, Ergebnis × 1,21:2 = Xylolzahl. Bei Butter wird das Destillat erst titriert (RMZ!), dann die Seife mit 0,1-n. H_2SO_4 wieder zers. u. darauf mit Xylol ausgeschüttelt. Berechnung stets auf 5 g Fett. Entsprechend der RMZ. 32,7 war die Xylolzahl bei Butter im Mittel 23,3. bei Cocosfett 1,22, Margarine 1,02. In Fettgemischen erhält man den Prozentgehalt an Butterfett aus: (Xylolzahl — 0,63):0,23. Der Quotient Xylolzahl × 100:RMZ. lag bei reiner Butter bei 70,8, bei Margarine bei 14,2. (Chem. Weekblad **23**. 222—25. Amsterdam, Lab. v. d. Keuringsdienst van Waren.) GROSZFELD.

Andrew Hooper, Salisbury, Süd-Australien, *Verfahren zum Reifen und Konservieren von Citrusfrüchten.* Man bringt die Früchte in einen luftdichten Behälter u. behandelt sie darin mit einem Gasgemisch von *Äthylen* u. *Formaldehyd.* (**Aust. P. 17327** vom 14/4. 1924, ausg. 7/5. 1925.) OELKER.

Roger Paul, Frankreich, *Pektin aus Äpfeln.* Das Fleisch von Äpfeln wird mit W. von 100° nach schwacher Ansäuerung etwa 12 Stdn. lang zerkleinert, dann unter

Druck bei 115—120° gekocht, schnell abgekühlt, dann nochmals gekocht u. unter Luftabschluß zentrifugiert. (**F. P. 602 336** vom 21/8. 1925, ausg. 17/3. 1926.) Kausch.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

J. Leimdörfer, *Kolloide Reaktionen in der Öl- und Fettindustrie.* Der kolloide Charakter bedingt die Verdaulichkeit der Nahrungsmittel, wie beispielsweise an der Milch, der Butter u. der Margarine gezeigt wird. Aufgabe der Nahrungsmittelindustrie ist, ihren Erzeugnissen die Eigenschaften eines Emulsoides zu erhalten oder zu geben. Als Typ eines „Ferment-Emulsoides" wird das kaltgepreßte Olivenöl bezeichnet. Andere Vorschlagöle kommen ihm nahe. Chem. Reinheit ist für die Verdauung nicht vorteilhaft. Deshalb konnte Cocosfett nicht Butter ersetzen. — Vf. erläutert weiterhin die mannigfachen dispersoidologischen Vorgänge bei der Pressung, Extraktion u. Raffination der Öle. Die Entfernung der Fettsäuren mit A. wird empfohlen, wenn eine weitere Raffination der Öle unterbleiben soll. Auch die Fetthärtung beruht auf kolloiden Rkk. Nach Vf. ist das Kennzeichen des Katalysators seine Labilität, die seine Struktur dem Gaszustande nähert. „Ermüdung" ist Übergang des Kolloids in ein mechanisches Gemenge. Daß ein Katalysator grundsätzlich unbegrenzte Mengen zu katalysieren vermöge, ist eine unbeweisbare u. unwahrscheinliche Behauptung. Das schwerste „Gift" bei der Katalyse der Fetthydrierung sind zu hohe Tempp. u. zu hoher Druck. (Seifensieder-Ztg. **52**. 791—92. 835—36. 854—55. 874—75. 893—94. 912—13. 931—32. 950—51. 968—69. 987—89. 1925.) Heller.

E. L. Lederer, *Adsorption als Vorstufe der alkalischen Verseifung.* Eine Aufnahme der Adsorptionsisothermen für das System *Talg-Natronlauge* ergibt qualitativ weitgehende Ähnlichkeit mit den von Wedekind (Kolloid-Ztschr. **34**. 83; C. **1924**. I. 2414) für das System Zirkonhydroxyd-Arsensäure gefundenen Kurven. Es liegt hier die Andeutung eines Beweises für Adsorption als erste Stufe des Verseifungsprozesses vor. Besprechung der bisherigen Verss., den Vorgang quantitativ zu erfassen. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **45**. 749—51. 1925. Hamburg.) Heller.

Walter Obst, *Werden Betonbehälter durch Speiseöle und Tran korrodiert?* Vf. schließt aus eigenen Verss. u. aus Literaturmitteilungen, daß neutrale Speiseöle Betonbehälter nicht angreifen. Auch erwärmter Tran korrodiert anscheinend nicht, wenn der Zement fett genug ist. Die durch freie Fettsäuren sich bildenden Ca-Seifen bilden wahrscheinlich einen schützenden Überzug, der tiefergehende Zerstörungen verhindert. Offen bleibt die Frage, welches das beste Mischungsverhältnis für den Mörtel ist. (Zement **15**. 112—13. Altona-Bahrenfeld.) Heller.

H. T. Tenen, *Herstellung des Lösungsmittels Hydroterpin.* Darst., Eigenschaften u. Verwendungsmöglichkeiten von Hydroterpin (vgl. Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **45**. 165; C. **1925**. I. 2473.) (Chemicals **25**. Nr. 15. 9—11.) Heller.

A. Löb, *Über Bleicherde, deren Geschichte, Eigenschaften, Gewinnung, Verwendung und Prüfung.* Die Erhöhung der Bleichkraft von Roherden durch Säuren beruht nach Vf. auf einer Hydratisierung des an sich unzers. gebliebenen Silicates. Für die Bewertung der Entfärbungskraft ist das Gleiche-Leistungskriterium maßgebend. Der von Eckart u. Wirzmüller (*Die Bleicherde*, Seite 22) aufgestellte Begriff „Entfärbungsfaktor" ist nach Vf. inhaltlos, wie an Verss. gezeigt wird. Betonung der Wichtigkeit des Aufsaugevermögens. Die Schädlichkeit der freien Säure in der Erde wird übertrieben. Sie spielt eine Rolle nur, wenn das Bleichgut noch Seifenreste enthält, die gespalten werden. Der Bleichvorgang scheint nicht reine Adsorption zu sein. (Seifensieder-Ztg. **52**. 1006—08. 1024—26. 1925. Kitzingen a. Main.) He.

H. Mielck, *Noch einige Worte über Bleicherden.* Vf. schlägt vor, alle natürlichen Bleicherden „Fullererden", alle aufbereiteten „Silicaerden" zu nennen. Spekulative Erörterungen über die Natur des Bleichvorgangs. (Seifensieder-Ztg. **53**. 134—35.) He.

O. Eckart, *Beiträge zur Kenntnis der aktivierten Bleicherden.* (Vgl. Seifensieder-Ztg. **52**. 753; C. **1926**. I. 264.) Die aktivierten Erden erhöhen bei der Bleiche von fetten Ölen die freie Fettsäure u. zwar bei Ggw. von W. mehr als im trockenen Zustand. Die Neutralisation mit wss. Alkalien bedingt eine teilweise Zerstörung der Bleichkraft. Die Bleichkraft erreicht nach einer Einw. von 10—30 Min. bei pflanzlichen u. tier. Fetten das Maximum u. geht bei längerer Einw.-Dauer wieder etwas zurück. Die aktivierten Bleicherden lassen sich, ohne daß sie ihre gute Wrkg. verlieren, bis auf 450° erhitzen. Dabei zeigen Erden, welche vom Aufschlußprozeß noch geringe Mengen Reaktionsprodukte enthalten, gleich bei der trockenen Verwendung eine um rund 10% schlechtere Bleichkraft, diese steigt aber wieder an, wenn die erhitzten Erden an der Luft W. anziehen können u. dann erst zur Verwendung kommen. Beim Erhitzen über 450° geht die Bleichkraft der aktivierten Erden verloren. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 332—34. München.) REINER.

C. Stiepel, *Vergleichende Versuche über die bleichende Wirkung von 60- und 35%igem Wasserstoffsuperoxyd gegenüber verseifbaren Ölen und Fetten.* Danach kommt es lediglich auf die Menge H_2O_2, nicht auf dessen Konz. an. Bei Verwendung von 30%ig. H_2O_2 kann die Bleichtemp. sogar niedriger gewählt werden. Innige Mischung der Reagentien ist Bedingung. (Seifensieder-Ztg. **53**. 291—92.) HELLER.

Charles E. Bills, *Fettlösungsmittel.* Tabellar. Übersicht über die Löslichkeit von *Butterfett*, *Lebertran*, *Leinsamen-*, *Cocosnuß-* u. *Olivenöl*, in einer großen Anzahl von Lösungsmm. bezw. deren Mischungen unter besonderer Berücksichtigung der entstehenden Färbung u. eintretender Rkk. (Journ. Biol. Chem. **67**. 279—85. Baltimore, Dep. of chem. Hyg. Johns Hopkins Univ.) OPPENHEIMER.

R. Dieterle, *Die Raffination des Sojaöls.* Ihr Erfolg ist vom Rohöl stark abhängig. Starke Lauge empfiehlt sich für die Entsäuerung abfallender Öle. Bleichtemp. 90—105°, 20 Minuten Einwirkungsdauer bis zur Filtration. Bleichend wirkt ferner Durchschicken eines Luftstromes vor der Dämpfung bei 110°. Als Dämpftemp. wird 150—155° empfohlen. (Seifensieder-Ztg. **53**. 327—28.) HELLER.

H. Pfahler, *Analyse eines Sojaöls.* Zusammenstellung der bisher veröffentlichten Kennzahlen u. Mitteilungen über die Zus. Nach den Befunden des Vfs. ist die Zus. im vorliegenden Fall: 7,0% *Stearin-*, 2,35% *Palmitin-*, 30,8% *Öl-*, 24,3% *Isolinol-* + wenig *Isolinolensäure*, 29,2% *Linol-* u. 1,9% *Linolensäure*, ferner 3,88% *Glycerin*, 0,5% Unverseifbares. Diese Zahlen stimmen gut überein mit denen von BAUGHMAN u. JAMIESON (Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 2947. 1922; C. **1923**. IV. 214). — Die Darst. von Linolsäure gelang Vf. ausgehend von dem leicht in größeren Mengen herstellbaren festen Tetrabromid nach der Methode von ROLLET (Ztschr. f. physiol. Ch. **62**. 140). Überführen in den Methylester, Verseifung, Zers. mit H_2SO_4 u. Dest. der Säure im H-Strom. (Kp. 242°: 28 mm). (Chem. Umschau a. d. Geb. der Fette, Öle, Wachse, Harze **33**. 65—70. Wiesbaden.) HELLER.

G. W. Ellis, *Ein Beitrag zur Chemie trocknender Öle.* I. Eine geschichtliche Übersicht der bisherigen Arbeiten über die Zus. des sogenannten Linoxyns stützt die Auffassung MULDERS, wonach dieses ein definiertes Prod. aus Linol- u. Linolensäureglyceriden in bestimmten Mengenanteilen, durch molekularen O voll gesätt., sei. Da das mittlere Verhältnis von Linolen- zu Linolsäure in Leinölen gewöhnlicher Zus. ca. 1 : 2 ist, so berechnet Vf. für das gesätt. *Linoxyn* die Formel $C_{57}H_{96}O_{20}$. Vf. stützt diese Formel durch die Analyse zahlreicher Linoxynfilme, die durch Trocknen von Leinöl auf Glasplatten bei gewöhnlicher Temp. erhalten wurden. Nach klebefreiem Trocknen wurde der unverändert gebliebene Anteil mittels leichtem PAe. gel. Linoxyn löst sich am besten in CCl_4 + 15 Volum-% A. bei 37—45° unter gelegentlichem Schütteln schon innerhalb weniger Stdn. Etwas W. im Lösungsmittel verhindert Verfärbung. Trennung vom Lösungsm. ist nur möglich durch dessen vollständige Verdampfung oder durch Ausfällen mittels viel PAe. — In einer zweiten Versuchsreihe wird die Abhängigkeit

der Linoxynbildung von den Versuchsbedingungen studiert. Menge des Öles: weniger als 0,05 g auf den qcm. Nach 5—6-tägiger Exposition bei w. Wetter bildet sich ein Linoxyn der angegebenen Formel, dessen Zus. sich nach weiteren 13 Tagen nicht mehr ändert, u. das wahrscheinlich das höchste Autoxydationsprod. darstellt. Aus der Formel wie aus den Jodzahlen geht hervor, daß 8 Atome O aufgenommen, also nur 4 der als ursprünglich vorhanden angenommenen Doppelbindungen abgesätt. werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **44**. T. 401—08.) HELLER.

H. J. Morrison und **L. W. Bosart**, *Der Einfluß der geographischen Herkunft der Saat auf Cottonöl.* Aus einer Anzahl Tabellen geht hervor, daß, je weiter aus dem Norden die Saat stammt, um so höher Refraktion u. Jodzahl, um so niedriger Titer u. Stearingehalt sind. Den niedrigsten Stearingehalt weisen allem Anschein nach die Öle aus Oklahoma, Arkansas u. dem nordwestlichen Teil von Texas auf. (Journ. Oil Fat Ind. **3**. 130—34. Ivorydale, Ohio, The Procter and Gamble Co.) HELLER.

David Wesson, *Baumwollsaat als Getreide.* An Hand der Statistik u. von Analysen wird die große Bedeutung der Baumwollsaat für Ernährungszwecke in den Vereinigten Staaten gezeigt. Die Preßkuchen sollten insbesondere ihres hohen Proteingehaltes wegen noch intensiver u. vielseitiger nutzbar gemacht werden. (Journ. Oil Fat Ind. **3**. 121—24.) HELLER.

Werner Nagel und **Johannes Grüß**, *Beitrag zur Kenntnis des chinesischen Holzöls.* Ausführliche Darst. der bereits nach Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 10; C. **1926. I**. 2158 referierten Verss. nebst einer Monographie über das Holzöl u. die bisher darüber erschienenen Arbeiten.

Experimentelles. *K*-α-Eläostearat, $C_{18}H_{31}O_2K$. Aus α-Eläostearinsäure u. KOH. Glänzende Blättchen, sehr wl. in W. Schmilzt nicht beim Erhitzen über 230°. Die Beobachtung von MORRELL (Journ. Chem. Soc. London **101**. 2082), daß das Salz aus W. als saures Salz krystallisiert, konnte nicht bestätigt werden. — Na-α-Eläostearat, $C_{18}H_{31}O_2Na$. Weiße Körner aus in CH_3OH gel. Säure u. Na-Methylat. L. in W., A. u. Methylalkohol. F. 200° unter Zers. — Cu-Salz, $Cu(C_{18}H_{31}O_2)_2$. Aus dem K-Salz u. Cu-Acetatlsg. Grünes amorphes oder mikrokrystallines gelbgrünes Pulver, l. in den gebräuchlichen Mitteln, wl. in Methylalkohol, Aceton, Ä., Bzn., Glycerin. F. unter 100°. — β-Eläostearinsäurehydrazid. Aus dem Methylester u. Hydrazinhydrat. Schneeweiße Blättchen. $C_{18}H_{34}ON_2$. F. 128—129°. — β-Eläostearinsäureamid, $C_{18}H_{33}ON$. Aus dem Methylester u. NH_3 im Bombenrohr. Schneeweiße Blättchen. F. 111—112°. (Wissenschaftl. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **4**. 284—320. 1925. Siemensstadt, Forschungslaboratorium.) HE.

K. H. Bauer, *Über das chinesische Holzöl.* II. Mitt. *Über Eläostearinsäure.* Kurze Wiedergabe der Dissertationen von **K. Herberts**, (Stuttgart 1923) u. von **F. Hugel** (Stuttgart 1924). Die freie Eläostearinsäure verhält sich beim Erhitzen anders als die Ester. Die β-Säure unterliegt anscheinend einem Crackprozeß. Das Polymerisat hatte ein Mol.-Gew. von rund 4600 in Bzl., von 2285,6 in Campher (nach RAST). Die α-Säure hatte in Bzl. Mol.-Gew. 985,6, in Campher 490,9 bzgl. 481,9. Die polymerisierte α-Säure ergab bei einer Hydrierung mit Pd als Katalysator *Stearinsäure,* die eindeutig nachgewiesen wurde. Bei der Hydrierung der β-Säure ließen sich definierte Prodd. nicht nachweisen. (Chem. Umschau a. d. Gebiete d. Fette, Öle, Wachse, Harze **33**. 53—56. Stuttgart, Techn. Hochschule.) HELLER.

A. R. Lange, *Kennzahlen von Fisch- und verwandten Ölen.* Durchschnittsanalysenzahlen einer Saison. Die Jodzahlen schwanken aus noch unbekannten Gründen stets etwas. Im Laboratorium des Vf. lagen die nach HANUS (30 Minuten) erhaltenen Zahlen immer ca. 10 Einheiten unter den nach WIJS (75 Minuten Einw.-Dauer) gefundenen Werten. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 9. New York, N. Y., Swan-Finch Oil Corp.) HE.

D. Holde und **A. Gorgas**, *Qualitativer Nachweis von unverseifbarem Öl in Tran.* Er gelingt, wenn zu der auf bekannte Weise hergestellten Seifenlsg. k. W. tropfenweise oder kochendes W. momentan zugesetzt wird. Trane, die von dieser Vorschrift

abweichend geprüft eine negative Rk. gegeben hatten, enthielten Squalen u. Spinacen. Diese Stoffe lassen sich auf genannte Weise in Cottonöl bis zu $3^0/_0$, in Leinöl bis zu $^1/_2{}^0/_0$ qualitativ nachweisen. (Chem .Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **32**. 314—16. 1925. Berlin, Techn. Hochsch.) HELLER.

Carl Lüdecke, *Zuckerrohrwachs.* Das auf den Halmen des Zuckerrohrs sich abscheidende Wachs erschwert die Filtration der Zuckersäfte, da es in den von der Kalkfällung herrührenden Kuchen bis zu $14^0/_0$ (auf Trockensubstanz berechnet) enthalten ist. Dennoch ist seine Gewinnung in größerem Maßstabe anscheinend noch nicht unternommen worden. Von einem ausgewachsenen Stengel Zuckerrohr lassen sich etwa 2,2 g Wachs abschaben, dessen Zus. noch wenig studiert wurde. F. 55—76°, D. 0,984, SZ. 8,4—12, VZ. 40—57, Jodzahl 12,4—16,2, Acetylzahl 55,4—60, Unverseifbares 75—$80^0/_0$ (an ostind. Wachs von WIJNBERG, Dissertation Amsterdam 1909, ermittelt). Mit Ätzalkalien schwer, mit Alkalicarbonaten leichter verseifbar, leicht emulgierbar mit Na-Seife, in der Wärme l. in den gebräuchlichen Medien, fällt aus Bzl. u. PAe. in der Kälte krystallin. aus. Angaben über seine Verwendung, die hauptsächlich in der Kabelwachsbereitung liegt. (Seifensieder-Ztg. **53**. 316—17.) HELLER.

W. Brash, *Theorie der praktisch ausgeübten Dampfdesodorierung verseifbarer Öle.* Mathemat. Ableitungen, die in folgenden Leitsätzen zusammengefaßt sind: bei der Desodorierung im Vakuum ist der Dampfdruck beim Eintritt in den App. ca. halb so groß wie der Leitungsdruck. Das Brüdenrohr soll scharf kon. zusammengezogen sein, um Gegendruck zu verhindern. Für die Kürze des Dämpfprozesses sind vor allem nötig niedriger Druck im Dämpfer u. hohe Temp. des Öles. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T. 73—75.) HELLER.

A. Clever, *Vitaminseifen.* Vorschlag, Seifen mit einem vitaminhaltigen Molkenkonzentrat zu physiolog. wirksamen Zubereitungen zu verarbeiten. (Seifensieder-Ztg. **53**. 310. Wernigerode.) HELLER.

A. Leitner, *Richtige Anwendung kohlensaurer Alkalien bei Seifen.* Um das „Schmieren" einer halbwarm hergestellten reinen, fast neutralen Seife zu verhindern, wurden der h. verseiften M. $2^0/_0$ K_2CO_3 in Lsg. zugegeben. Dadurch, daß auf frischen Ölansätzen derartig gewonnene Pottasche haltige Abfälle aufgeschmolzen wurden, entstanden infolge kohlensaurer Verseifung weiche, schaumige Flecken in der fertigen Seife. Der Zusatz der Abfälle darf erst nach völliger Verseifung geschehen. (Seifensieder-Ztg. **53**. 289—90.) HELLER.

Walter Obst, *Das Aussalzen der Seife.* Allgemeinverständliche Darst. der Theorie des Aussalzprozesses. (Seifensieder-Ztg. **53**. 287—88. Altona-Bahrenfeld.) HELLER.

Ernst Jaeschke, *Seifenherstellung, Schnellfabrikation, the consulting chemist und anderes.* Auseinandersetzung eines alten Praktikers der Seifensiederei mit zahlreichen Fachaufsätzen der jüngsten Zeit. Ricinusölseifen haben keine besondere dermatolog. Wrkg., wohl aber begünstigt Ricinusöl die Aufnahme stark kürzender Zusätze, wie Salicylsäure, Resorcin usw. Zahlreiches Auswaschen des Kerns empfiehlt sich sehr, da Duft u. Pilierfähigkeit bedeutend gefördert werden. Grundseifen sollen auf Grund seifensieder. Erfahrung in Kühlmaschinen ohne oder mit nur geringem Druck gekühlt werden. Vorher dürfen sie nicht über 90° erhitzt werden. — Die noch problemat. Druckverseifung bietet wirtschaftlich keine Vorteile, die nicht auch auf anderen Wegen zu erreichen wären. — Wirtschaftliche Ausführungen folgen. (Seifensieder-Ztg. **53**. 78—80. 97—99. 115—116.) HELLER.

C. H. Keutgen, *Über Verseifung unter Druck.* (Vgl. STIEPEL, Seifensieder-Ztg. **45**. 637; C. **1926**. I. 1067.) Bericht über Großverss. des Vf. mit 6—7000 kg Fett. Verleimung trat mit Lauge von 20 bis 25° Bé bei 3 at in $1^1/_4$ Stde., wenn Harz oder Kernöl mitverarbeitet, in höchstens $1^3/_4$ Stde., wenn nur Kernfette verarbeitet wurden, ein. Aussalzen u. Absetzen der Unterlauge ging glatt innerhalb 2 Stdn. vor sich. Vf. empfiehlt daher die Druckverseifung durchaus, besonders mit Rücksicht auf den viel

geringeren Kohlenverbrauch. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **46**. 225—26. Marburg a. d. Lahn.) Heller.

J. Frisch und **E. Valkó**, *Die Erdalkaliseifen vom kolloidchemischen Standpunkte.* Vorl. Mitt Läßt man *Seife* mit einer kleineren als der vorhandenen Fettsäure äquivalenten Menge Erdalkalisalz reagieren, so unterbleibt die B. eines Nd. Die Ursache ist die B. einer kolloiden Lsg. der Erdalkaliseife. Die Rk. mit *Sulfofettsäuren* vom Typus der Monopolseife kann als ähnlicher Peptisationsvorgang erklärt werden. (Chem.-Ztg. **50**. 333. Wien, Univ.) Jung.

—, *Schleichs Wachsmarmorseife.* Die Analyse dieser von der Chem. Fabrik Schleich, G. m. b. H., Berlin NW 6, hergestellten Seife ergab: 12% W., 10% Neutralseife, Wachs-Stearinpaste 4,5%, Glycerin 1%. Rest feinzermahlene Marmorteilchen. Reinigungswrkg. gut bei unverminderter Geschmeidigkeit der Haut. (Seifensieder-Ztg. **53**. 133—34. Bielefeld, Labor. Dr. Bodinus.) Heller.

K. L. Weber, *Eschwegerseife mit* 230—250% *Ausbeute.* Beispiel eines Ansatzes: 27% Talg I u. II, 10% Tran I, 10% Tran II, 40% Knochenextraktionsfett, 5% Harz, 8% Kokosöl, Summe 100%, ferner 40% Kaolin oder Kieselgur von möglichst niedriger D., 25—30% Wasserglas 38 Bé., schließlich Lauge u. viel W. (ca. 35%). Sehr eingehende Beschreibung des Siedeverf. u. der Umstände, die sein Gelingen beeinflussen. Bei der Analyse einer solchen hochgefüllten Seife ist auf vollständige Abtrennung der Erde zu achten, um Emulsionen zu vermeiden. (Seifensieder-Ztg. **53**. 308—10. 326—28.) He.

A. Contardi, *Die technische Verarbeitung des Glycerins.* (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **46**. 226—28. 243—44. 258—59. 289—90. — C. **1925**. II. 1905.) Heller.

C. Stiepel, *Neuerung auf dem Gebiet der Krystallsodafabrikation.* (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **46**. 246—47. — C. **1926**. I. 3291.) Heller.

P. Heermann, *Das Burnus der Nachkriegszeit und das Wermil (Zegil).* Wermil (Zegil) erwies sich in Verss. des Vf.s als frei von jeder Enzym- oder Fermentwrkg., auf der die Wirksamkeit des von der Firma Röhm und Haas, Darmstadt, hergestellten Waschmittels „Burnus" beruht. In vergleichenden Verss. hatte Wermil sowohl wie auch die Bleichsoda „Henko" von Henkel u. Co., Düsseldorf, eine gegenüber Burnus schlechte Reinigungswrkg. In hartem W. ist Wermil sogar wirkungslos, was sich aus seiner Zus. erklärt: ca. 12,5% Fettsäure, 0,07% akt. O, Rest Soda. (Seifensieder-Ztg. **53**. 59—60. 80.) Heller.

R. Siebel, *Seifenpulver ohne Mühle.* Beschreibung der Anordnung u. Arbeitsweise verschiedener Apparattypen, mit denen die Darst. hochwertiger, feinpulveriger u. poröser Seifenpulver gewährleistet ist. Die Mühle auszuschalten, ist nicht so wichtig wie eine solche Arbeitsweise, die von vornherein zu guten Prodd. führt. Prakt. Einzelheiten. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **45**. 739—41. 1925.) Heller.

F. G., *Die gesetzliche Regelung des Verkehrs mit Waschmitteln in den Niederlanden und die Normenfrage.* Wortlaut der niederländ. Verordnung vom 4. August 1925 über die Anwendung von Artikel 14 u. 15 des Warengesetzes, in der Begriffsbestst. u. Untersuchungsvorschriften für Seifen u. für ihre Fabrikation in Frage kommende Stoffe gegeben sind. Erläuternde krit. Bemerkungen hierzu. Bemerkenswert ist das Fehlen des Begriffes „Kernseife" sowie einer Vorschrift über die Probenahmen. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **45**. 755—58. 1925.) Heller.

C. Bergell, *Beitrag zur Analyse von Abfallfett.* Der Ätherextrakt sollte ausdrücklich als solcher, nicht irreführenderweise als „ätherlösliches Gesamtfett" bezeichnet werden. Am Beispiel eines abfallenden Sojaöles erläutert Vf., zu wie großen Unterschieden die Best. des Ätherextraktes führen kann, wenn nicht nach streng vorgeschriebener, einheitlich angewendeter Methode gearbeitet wird. (Seifensieder-Ztg. **53**. 153—54.) He.

E. Fonrobert und **F. Pallauf**, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Farbtiefe oder Helligkeit von Harzen, Lacken, Ölen und ähnlichen Stoffen.* Sämtliche bisher vorgeschlagenen Methoden sind prakt. ungeeignet, mit Ausnahme derjenigen,

die J-Lsgg. zum Vergleich nimmt. J hat zuerst H. WOLFF vorgeschlagen (Laboratoriumsbuch für die Lack- u. Farbenindustrie, 1924, S. 95). Vff. prüfen die Brauchbarkeit u. Exaktheit der Farbtiefebestst. mittels J. Wegen der leichten Titrierbarkeit von J-Lsgg. ist die Methode an Genauigkeit u. Schnelligkeit nicht zu übertreffen. Als Farbzahl (F.Z.) von Ölen, Lacken, Harzen u. ähnlichen Stoffen definieren die Vff. jetzt die Anzahl mg freies J in 100 ccm einer Lsg. von J—KJ in W., deren Farbtiefe einer Schichthöhe von 10 mm des Untersuchungsobjektes entspricht. Genaue Beschreibung der Ausführung der Messungen, die auch in einem von der Firma C. DESAGA, Heidelberg, vertriebenen App. vorgenommen werden können. In mehreren Tabellen werden die bisher üblichen Farbnormen für Harze, Kunstkopale usw. in F.Z. ausgedrückt u. damit deren Brauchbarkeit erläutert. (Farben-Ztg. **31**. 967—71. Seifensieder-Ztg. **53**. 290—91. Wiesbaden; Amöneburg, Chem. Fabriken Dr. KURT ALBERT.) HELLER.

C. Bergell und **C. Wilms**, *Die Kalkulation des Harzes im Fettansatz.* Vff. zeigen durch mehrere Laboratoriumsverss., daß bei Verwendung guter Harzsorten 3%, bei geringeren Sorten ca. 8% als Verlust in die Unterlauge gehen. Dies läßt die Verarbeitung nur guter Harzsorten in der Praxis angezeigt erscheinen. (Seifensieder-Ztg. **52**. 1003—4. 1925.) HELLER.

—, *Ein neuer Katalysierapparat.* (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **32**. 261—62. 1925. — C. **1925**. II. 417.) HELLER.

S. H. Bertram, *Die quantitative Bestimmung der höheren, in Wasser unlöslichen gesättigten Fettsäuren.* Krit. Literaturübersicht über die bisherigen Methoden, die ausnahmslos als ungenau zu bezeichnen sind. Bei den Verss. des Vf.s erwies sich die Darst. vollkommen reiner Ölsäure als unmöglich. Die reinste Säure, über das Anilid gereinigt, enthielt noch 1,7% gesätt. Säuren, hauptsächlich Palmitinsäure. Die Trennung von zweibas. u. Oxysäuren von den n. höheren Fettsäuren gelingt leicht mittels PAe. vom Kp. 40—60°. Die schwierigere Trennung der niederen Fettsäuren von Pelargonsäure abwärts von den höheren Fettsäuren gelingt befriedigend nur mittels der Mg-Salze. Mg-Pelargonat löst sich zu 0,350 g in 100 ccm W. bei 15°, Mg-Palmitat ist bei dieser Temp. unl., wenn unter folgenden Bedingungen gearbeitet wird: an 5 g Fett wird wie üblich die VZ. bestimmt, die titrierte Fl. mit 20 ccm alkoh. KOH u. 75 ccm W. im Scheidetrichter mit PAe. ausgeschüttelt u. im PAe.-Extrakt das Unverseifbare ermittelt. Nach Verjagen des A. auf 200 ccm mit W. auffüllen, 5 ccm KOH 50° Bé hinzu u. unter Kühlung 30 g $KMnO_4$ in 650 ccm W. zusetzen. Über Nacht geht die oxydative Sprengung der vorhandenen Doppelbindungen vor sich, während die gesätt. Säuren unangegriffen bleiben. Entfärben mit H_2SO_4 u. Bisulfitlsg., Ausschütteln mit PAe. u. Dest. dieses. Der Rückstand, mit 200 ccm W. u. NH_3 gel., wird mit 30 ccm 10%ig. NH_4Cl-Lsg. versetzt u. h. mit überschüssiger $MgSO_4$-Lsg. gefällt. Nach Lsg. des Filterrückstandes in H_2SO_4 nochmalige Fällung, Zers. mit H_2SO_4, Extraktion mit PAe., der nach Dest. reine, höhere, in W. unl., gesätt. Fettsäuren hinterläßt. Die Beleganalysen zeigen, daß die Genauigkeit 0,7% nicht unterschreitet. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **45**. 733—36. 1925. Rotterdam, van den Berghs Fabrieken.) HELLER.

H. C. Fellows, *Das Refraktometer als Hilfsmittel für die schnelle Analysierung ölhaltiger Stoffe.* Bericht über günstige Erfahrungen an Leinsaat mit der Methode von WESSON. Die Werte differierten von denen der Ätherextraktion um höchstens 0,33%. Sorgfältige Zerkleinerung der Saaten, mit Ausnahme von Copra, ist Bedingung, das Refraktometer muß bis auf die fünfte Dezimale zuverlässig sein. (Journ. Oil Fat Ind. **3**. 112—14. Washington, Departm. of Agricult.) HELLER.

M. Wagenaar, *Über den Nachweis von Nickelspuren in gehärteten Fetten.* Man bringt ein Röllchen Filtrierpapier 20 × 2,5 cm als Kerzendocht in die Schale mit dem geschmolzenen Fett (30 g) u. zündet den Docht an, worauf das Fett langsam verbrennt.

Schließlich verascht man den Docht, feuchtet mit HCl oder HNO_3 an, setzt NH_3 u. etwas Dimethylglyoxim zu: Bei Ggw. von Ni prächtige, dichroit. rosa Nadeln. Empfindlichkeit 1 Ni in 10^7 Fett noch positiv. (Pharm. Weekblad **63**. 570—75. Rotterdam.) GROSZFELD.

H. P. Kaufmann, *Die Rhodanometrie von Fetten und Fettgemischen.* (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 15—27. — C. **1926**. I. 2021. 2084.) GROSZFELD.

H. P. Trevithick und **W. H. Dickhart**, *Seifenfarbprobe von Sulfurolivenöl.* Sulfurolivenöl soll sich nicht braun verseifen, sondern eine „prime green" Seife liefern, wenn es erster Qualität entsprechen soll. Die von TREVITHICK u. LAURO (Journ. Oil Fat Ind. **3**. 77; C. **1926**. I. 3440) angegebene Verseifungsprobe läßt zwar eine diesbezügliche Qualifizierung zu, bewertet aber nicht die Tiefe des Grüntones an sich. Vff. versuchen dies mit folgender Methode: die Seife wird nach 2 Stdn. Stehens auf dem Wasserbad in 250 ccm A. gel. u. 50 ccm der Lsg. zu 200 ccm aufgefüllt. Nach Filtration wird eine $5^1/_4$ Zoll hohe Schicht im Lovibond abgelesen, indem man durchgängig Blau I einsetzt u. Rot u. Gelb variiert. Eine Tabelle zeigt, daß alle „prime green" Seifen Rot unter 2 enthalten, alle braunen Seifen Rot über 2 benötigen. (NYPE-Probe.) (Journ. Oil Fat Ind. **3**. 128—29. New York, Produce Exchange.) HELLER.

C. H. Cox, *Eine Analysenmethode für Baumwollsaat.* Wegen der Unmöglichkeit, eine homogene Mischung eines Durchschnittsmusters durch Mahlen herzustellen (Kern, Schale u. Wollkleid trennen sich voneinander), nimmt Vf. den Vorschlag von MALOWAN auf, die Saat vor dem Mahlen mit HCl vorzubehandeln, wodurch die Schwierigkeiten der Homogenisierung wegfallen. — 1 bis 1,5 ccm konz. Salzsäure läßt man von der Innenseite eines Blumentopfes mittlerer Größe möglichst gleichmäßig aufsaugen, indem man sie mittels Pipette oder Bürette auftropft. Der Topf wird mit 50—60 g Saat lose gefüllt, 1—$1^1/_2$ Stde. im Trockenschrank auf 115—125° erhitzt u. erkalten gelassen. Die Saat mit noch 3—8% W. wird fein gemahlen (30 Maschen!), was nunmehr leicht vonstatten geht, u. die üblichen Einwagen für Öl, W. u. NH_3 gemacht. Ist die Mahlung nicht fein genug, so muß die Ölextraktion nach 2 Stdn. unterbrochen, im Mörser nochmals zerkleinert u. weitere 2 Stdn. extrahiert werden. (Journ. Oil Fat Ind. **3**. 125—27. Memphis, Tenn., Barrow-Agee Laboratories.) HELLER.

T. L. Rettger, *Quantitative Bestimmung der Wolle von Baumwollsaat.* (Vgl. vorst. Ref.) Von dem gut gemischten u. gesäuberten Muster werden ca. 10,2 g eingewogen, nach vorherigem Ausscheiden aller zerbrochenen u. unreifen Saat. Auf den Boden eines Bechers werden 8—10 Tropfen 40%ig. Salzsäure, hierüber ein Sieb aus Monelmetall u. darauf die Saatprobe verbracht. 10 Minuten Erhitzen des mit Uhrglas bedeckten Bechers im Schrank bei 110°, hierauf nach Entfernen des Uhrglases weitere 10 Minuten erhitzen. Das auf saubere Unterlage getrocknete Muster wird abermals gewogen u. durch Reiben zwischen Leinentüchern von der anhängenden Hydrocellulose befreit. Absieben, wägen. Gewichtsdifferenz ist Wolle nebst etwas Schale, die bei der Behandlung abblättert u. im Durchschnitt 0,6% ausmacht. Drei Analysen sind für ein gutes Durchschnittsergebnis notwendig. (Journ. Oil Fat Ind. **3**. 135—36. Memphis Tenn., Buckeye Cotton Oil Co.) HELLER.

Karl Braun, *Die Bestimmung des Trübungspunktes von Seifenlösungen.* (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **45**. 754—55. 1925. — C. **1926**. I. 1067.) HELLER.

H. Seyferth, *Zur Bestimmung des Trübungspunktes von Seifenlösungen.* Der App. von BRAUN (vorst. Ref.) ist nicht so geeignet, wie der von HERBIG (Die Fette u. Öle in der Textilindustrie, S. 152). Auch ist der Vorschlag, eine 3%ig. Fettsäurelsg. anzuwenden, unzweckmäßig, da in der Praxis höchstens 0,6%ig. Lsgg. angewendet werden. Vf. empfiehlt den Herbigschen App. mit 0,36%ig. Lsg. zu benutzen. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **45**. 766—67. 1925.) HELLER.

Maurice Kahn, Paris, *Gewinnung stickstoffhaltiger Abbauprodukte, sowie von Fetten aus vegetabilischen oder animalischen Stoffen.* Die Verff. nach E. PP. 218679 u. 218680; C. **1926**. I. 2158 benutzen bei der Auto- oder Heterolyse von *Bierhefe*, *Sojamehl* oder *Fischfleisch* einzelne Antiseptica, die leicht entfernbar sind u. den abzubauenden Stoffen in geringen Mengen zugesetzt werden, um die Einw. schädlicher Bakterien auf die proteolyt. Fermente zu verhindern. — Eine noch bessere Wrkg. erzielt man bei Verwendung eines Gemisches von *Chlf.* u. *Toluol*, diese werden ebenfalls in geringen Mengen (1—3%) zugesetzt u. nach dem Abbau in analoger Weise entfernt, wie die einzelnen Antiseptica. Es wird so die Entw. von NH_3 beim Abbau, d. h. die Desaminierung der Ausgangsstoffe vollständig vermieden u. eine wesentlich höhere Ausbeute an N-haltigen Stoffen erzielt. Man versetzt z. B. geschnittenes u. zerriebenes *Fischfleisch* mit je 10‰ seines Gewichtes an Chlf. u. Toluol u. gegebenenfalls 2—10% an *Eingeweiden* zur Beförderung der Autolyse, verrührt, läßt ca. 8 Tage bei 36—40° stehen u. verfährt im übrigen wie früher. (**E. P. 236 158** vom 13/1. 1925, ausg. 19/8. 1925. F. Prior. 25/6. 1924.) Schottländer.

Maurice Kahn, Frankreich, *Gewinnung von Eiweiß- und Fettstoffen durch Auto- oder Hetero- oder Auto-Heterolyse.* (**F. P. 595 694** vom 25/6. 1924, ausg. 7/10. 1925. — Vorst. Ref.) Kausch.

Société Française des Produits Alimentaires Azotés, Paris, übert. von: **Maurice Kahn**, Paris, *Eiweiß- und Fettstoffe.* (**A. P. 1 572 933** vom 14/4. 1925, ausg. 16/2. 1926. — Vorvorst. Ref.) Kausch.

Hertha Harries, Berlin-Grunewald (Erfinder: **C. Harries**, Berlin-Grunewald), *Reinigung von Seifenlösungen*, dad. gek., daß man sie durch eine Membran mit oder ohne Hilfe des elektr. Stromes (Elektroosmose) dialysieren läßt. — Es werden von unverseifbaren Bestandteilen freie Seifen erhalten. (**D. R. P. 424 679** Kl. 23e vom 21/7. 1922, ausg. 19/4. 1926.) Oelker.

Hertha Harries, Berlin-Grunewald (Erfinder: **C. Harries**, Berlin-Grunewald), *Abscheiden von Öl aus Seifenlösungen* durch Behandlung zwischen Elektroden nach Pat. 424409, dad. gek., daß dieselbe Lauge nacheinander durch mehrere Zellen hindurchgeführt wird. — Die Reinigung der Lsg. geht wesentlich schneller vor sich, wird billiger u. vollkommener, als wenn die Lauge in einer einzigen Zelle behandelt wird. (**D. R. P. 425 629** Kl. 23e vom 29/10. 1922, ausg. 12/4. 1926. **Zus. zu D. R. P. 424 409; C. 1926. I. 3293.**) Oelker.

J. M. Lehmann, Dresden, (Erfinder: **Kurt Wiemer**, Dresden), *Walzenmaschine mit Vorrichtung zum Zerteilen von Masse, z. B. Seife.* (**D. R. P. 426 797** Kl. 23f vom 24/12. 1924, ausg. 17/3. 1926. **Zus. zu D. R. P. 419674; C. 1926. I. 1069.**) Oelker.

Otto C. Strecker, Darmstadt (Erfinder: **Ottheinrich Strecker**, Darmstadt), *Waschmittel für Gummidruckverfahren.* Das Mittel nach Pat. 419 214 wird zum Abwaschen der aus Gummi bestehenden Bezüge, Walzen, Zylinder, Platten oder Folien von Druckpressen verwendet. (**D. R. P. 427 735** Kl. 151 vom 24/3. 1925, ausg. 15/4. 1926. **Zus. zu D. R. P. 419214; C. 1926. I. 1326.**) Oelker.

William Schneiderman, New York, V. St. A., *Reinigungsmittel.* Man vermischt Seifencreme mit Petroleum, Terpentinöl, CCl_4 u. geringen Mengen von Glycerin, NH_4Cl u. Riechstoffen. (**A. P. 1 572 814** vom 25/5. 1923, ausg. 9/2. 1926.) Franz.

Peterson-Kintner Company, Pittsburgh, übert. von: **David Raymond Kellogg**, Edgewood Borough, Pennsylvania, V. St. A., *Mittel zur Reinigung und zum Schutze der Haut vor Beschmutzung.* (**A. P. 1 574 733** vom 3/1. 1924, ausg. 23/2. 1926. — C. **1926**. I. 2752 [E. P. 236 069].) Schottländer.

Anna L. Gacond, Washington, *Reinigungsmittel*, bestehend aus 8 Pint W. 2 Pfund Seife, 2 Pfund Feldspat, 1/2 Unze Creolin u. 2 Unzen im Haushalt gebrauchtem NH_3. (**A. P. 1 579 698** vom 7/5. 1925, ausg. 6/4. 1926.) Kausch.

Charles T. Henshall und **Leslie I. Coggins**, San Francisco, *Reinigungsmittel*,

bestehend aus 50% fein gemahlenem Toberniterz, 20% Natriumperborat, 20% $Al_2(SO_4)_3$, 10% gepulvertem Borax u. 1/3—2/3 Seife. (**A. P. 1 581 801** vom 8/8. 1923, ausg. 20/4. 1926.) KAUSCH.

T. Holroyd, Bradford, *Reinigungsmittel* zur Entfernung von Fett usw. aus Geweben, bestehend aus Terpentin, Paraffinöl, Olivenöl, Borax u. NH_3. (**E. P. 245 306** vom 26/2. 1925, ausg. 28/1. 1926.) KAUSCH.

R. G. Varcoe, Bramhall, Cheshire, *Reinigungsmittel*, bestehend aus 50—75 Pfund SiO_2, 5—15 Pfund Al_2O_3, 5—20 Pfund Na_2CO_3 u. 10—20 Pfund Seifenpulver. (**E. P. 248 209** vom 29/4. 1925, ausg. 7/4. 1926.) KAUSCH.

Willibald Cermak, Wien, *Waschmittel* zur Reinigung der Haut, namentlich von swl. Verunreinigungen, wie Ölfarbe u. dgl., bestehend aus Kaliseife mit einem Zusatz von NH_3 u. Terpentinöl oder seiner Ersatzmittel u. einem Scheuermittel, dad. gek., daß das Scheuermittel — zweckmäßig feingrießförmiger Marmor oder Quarzsand — in einer Menge von über 40% der Gesamtmenge verwendet wird. (**Oe. P. 102 962** vom 15/12. 1924, ausg. 10/4. 1926.) OELKER.

XVIII. Faser- und Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

R. O. Herzog, *Fortschritte in der Erkenntnis der Faserstoffe.* (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 297—302. — C. **1926**. I. 3107.) SÜVERN.

W. Herbig und **H. Seyferth**, *Über das Netzvermögen einiger Textilpräparate.* Vff. verwerfen die neuerdings vorgeschlagenen Prüfungsmethoden zur Best. des Netzvermögens (vgl. LINDNER u. ZICKERMANN, Melliands Textilber. **5**. 307; C. **1924**. II. 562). Unterss. mit der von HERBIG (Ztschr. f. ges. Textilind. **25**. 221; C. **1922**. IV. 269) ausgearbeiteten Methode zeigen, daß das Netzvermögen stark abhängig ist von der Konz. des Netzmittels. An Hand von Kurvenbildern werden 5 verschiedene Netzmittel des Handels in Konzz. von 0—20 g/l miteinander auf das Netzvermögen u. unter Berücksichtigung des Preises verglichen. Das Netzvermögen steigt mit der Konz. in wechselndem Verhältnis zu einem Maximum. Aus einer dritten Zusammenstellung geht hervor, daß die Oberflächenspannung der Mittel kein exaktes Maß für das Netzvermögen ist. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **45**. 751—54. 1925.) HELLER.

W. Hacker, *Gärungsbäder für verschiedene Spinnfasern.* Besprechung neuer Verff. mit Hilfe von Ochsenmagen, Schwefelnatrium, Rosulfon bezw. von Zucker, Branntweinhefe u. Glycerin oder durch Bakterien. (Faserforschung **5**. 153—54.) TRÉNEL.

—, *Entwurf für eine einfache Prüfung von Wolle.* (Vgl. Melliands Textilber. **6**. 889; C. **1926**. I. 1736.) Angaben über Ausgangsmaterialien für die Fertigwaren, Eigenschaften, Beimengungen, Verarbeitung, Prüfverff., Gewicht, Krumpffreiheit, Säure- u. Alkaligehalt, Reibechtheit gefärbter Ware, Licht-, W.- u. Waschechtheit, Reiß- u. Scheuerfestigkeit. (Melliands Textilber. **6**. 721—22. 1925.) SÜVERN.

Gabriel Bertrand, *Neue Erfahrungen über die Erstickung der Seidenwurmcocons durch Chlorpikrin. Technik und Kampagne von 1925.* (Vgl. Ann. Inst. Pasteur **38**. 529; C. **1924**. II. 1415.) Beschreibung einer einfachen Technik zur Ausführung des Verf. u. der damit inner- u. außerhalb Frankreichs gemachten Erfahrungen. (Ann. Inst. Pasteur **40**. 288—99.) SPIEGEL.

Friedr. von Hößle, *Bayerische Papiergeschichte.* (Vgl. C. **1926**. I. 1901.) (Papierfabr. **24**. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 117—19. 126—27. 155—157. 189—91. 209—12. 222—26. 238—42.) SÜVERN.

Otto Brandt, *Abgasausnutzung in der Papierstoff- und Papierindustrie.* Die Erzeugung von Warmluft durch Abgas-Taschenlufterhitzer, für Heizzwecke, das Vorwärmen von Verbrennungsluft sowie das Vorwärmen von W. ist an verschiedenen Anlagen erläutert. (Zellstoff u. Papier **6**. 162—64. Charlottenburg.) SÜVERN.

Carl G. Schwalbe, *Theorie der Harzleimung.* Gegenüber ÖMAN (Papierfabr. **24.** Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 49; C. **1926.** I. 2753) wird auf Arbeiten hingewiesen, aus denen hervorgeht, daß der Aschegehalt der Holzzellstoffe nicht die Ursache der Aufnahme von Al-Verbb. ist, Ausschlaggebend ist der jeweilige Quellungszustand der Holzzellstoffasern. (Papierfabr. **24.** Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 142. Eberswalde,) SÜVERN.

Julius Funcke, *Das Thorne-Bleichverfahren.* Das mit hoher Stoffdichte (etwa 20%) u. bei Tempp. von etwa 20° unter Lufteinblasen arbeitende Verf. ist beschrieben. Seine Vorteile werden dargelegt. (Papierfabr. **24.** Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 217—20. Hawkesbury, Ontario.) SÜVERN.

E. Opfermann, *Betrachtungen über die Thornebleiche.* (Vgl. FUNCKE, vorst. Ref.) Die Thornebleiche wird als Fortschritt hingestellt. (Papierfabr. **24.** Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 220—22.) SÜVERN.

W. Hacker, *Pappespezialitäten.* (Kunststoffe **15.** 214—15. 1925. — C. **1926.** I. 1737.) SÜVERN.

Kurt Berndt, *Die Verwendung magnesiahaltiger Kochflüssigkeiten, insbesondere basenreicher Laugen. Eine literarische Studie.* Die in der Literatur niedergelegten Vorschläge werden krit. besprochen. (Papierfabr. **24.** Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 233—38.) SÜVERN.

Alban Voigt, *Westaustralische Laboratoriumsversuche und einheimische Pflanzen behufs Zellstoffgewinnung.* Die verschiedenen Triodiaarten eignen sich zur Papierherst., doch ist das Einsammeln des Grases wegen der stechenden Spitzen schwierig. Von dem von den Eingeborenen als Karri bezeichneten Eukalyptus gaben achtjährige Stockausschläge die besten Resultate. (Zellstoff u. Papier **6.** 160—61.) SÜ.

Walter Brecht, *Neuere Fortschritte in der Zellstoff- und Papierherstellung Amerikas.* (Forts. zu Wchbl. f. Papierfabr. **57.** 122; C. **1926.** I. 2413.) Angaben über Fällen u. Transport des Holzes, Vorbereitung des Rohholzes, Schälen des Holzes, Technik der Holzschlifferzeugung, Schleifsteine, Sortierung u. Prüfung der Stoffeigenschaften. (Wchbl. f. Papierfabr. **57.** 273—75. 413—16.) SÜVERN.

Katsumoto Atsuki, *Celluloseacetonitrat.* Vf. stellte Celluloseacetonitrat durch Acetylieren von Nitrocellulose, die durch Nitrieren von Seidenpapier gewonnen war, mit Essigsäureanhydrid u. Eg. in Ggw. von H_2SO_4 her. Der Acetylierungsgrad kann durch Veränderung der Schwefelsäuremenge geregelt werden. Bei Anwendung von wenig H_2SO_4 werden harte, hornige, schlecht auswaschbare, bei Anwendung von mehr H_2SO_4 voluminöse, pulverige Prodd. erhalten. Werden NO_2-Gruppen durch Acetylgruppen ersetzt, so wird die Löslichkeit in Campher fast Null, die Viscosität der Acetonlsg. nimmt sehr stark ab u. die Entflammbarkeit wird sehr vermindert, jedoch kann die plötzliche Zers. nicht verringert werden. Das durch Mischen des Celluloseacetonitrats mit Aceton u. Campher erzeugte Prod. ist dem Celluloid bzgl. der mechan. Eigenschaften unterlegen. (Journ. Faculty of Engineering Tokyo Imp. Univ. **15.** 309; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **20.** 140. 1925. Kogakuhakushi.) KAST.

Walther Bruckhaus, *Betrachtungen über Kunstseide.* Kurze Besprechung der hauptsächlichsten Verff. Mit Naturseide ist die Kunstseide nie auf eine Stufe zu stellen. (Kunstseide **8.** 88—90. Krefeld.) SÜVERN.

J. D'Ans und **A. Jäger**, *Das Reifen der Viscoselösungen.* (Forts. zu Kunstseide **8.** 57; C. **1926.** I. 3108.) Verss. mit Elektrolyten ergaben, daß die meisten Körper einen deutlichen, zum Teil starken Einfluß auf die Beständigkeit des Cellulosexanthogenats ausüben. Na_2SO_4, Na_2CO_3 u. Na_2SO_3 verkürzen zunächst die Gerinnungsdauer, Na_2SO_3 am wenigsten. Die NH_4Cl-Reife wird von Na_2SO_4 u. Na_2CO_3 nur wenig beeinflußt, Na_2SO_3 verlangsamt den Reifevorgang. Bei Zusatz von 0,05% Gelatine ist eine Veränderung gegen die reine Viscoselsg. noch nicht bemerkbar, auch 1% hat geringen Einfluß. Bei Tannin, Glycerin, Trauben- u. Rohrzucker ergab sich

eine scheinbar größere NH_4Cl-Reife, ausnahmslos war der Xanthogenatgehalt der Cellulose kleiner, der an Verunreinigungen größer. Bei Ferrocyankalium ergab sich nur geringe Einw. (Kunstseide **8**. 82—84.) SÜVERN.

George de Wyss, *Das Reifen der Viscose.* (Vgl. LEUCHS, Chem.-Ztg. **47**. 801; C. **1924**. I. 263 u. HERZOG u. HEGEL, Kolloid-Ztschr. **35**. 196; C. **1925**. I. 941.) Beim Behandeln mit Mineralsäuren spalten Thiocarbonate ebenso CS_2 ab wie Cellulosexanthat, das Verhältnis Xanthat-S: $C_6H_{10}O_5$ kann also durch Zersetzen von Viscose mit Mineralsäuren u. Bestimmen des freigewordenen CS_2 nicht ermittelt werden. Da nun nach der Annahme von CROSS u. BEVAN bei der Zers. von Cellulosexanthat CS_2 regeneriert wird, der mit NaOH Trithiocarbonat bildet, welches mit H_2SO_4, Na_2SO_4, CS_2 u. H_2S bildet, so folgt, daß wenigstens $^2/_3$ des beim Reifen der Viscose gegebenenfalls abgespaltenen CS_2 beim Ansäuern mit Mineralsäure als CS_2 wiedererscheint. Das Verhältnis $CS_2 : C_6H_{10}O_5$, wie es LEUCHS bestimmt hat, würde dann nur eine geringe Abnahme zeigen, während eine chem. Veränderung des Xanthatmoleküls doch vor sich gegangen ist. Um nun zwischen Xanthat-CS_2 u. Thiocarbonat-CS_2 zu unterscheiden, säuert Vf. eine verd. Viscoselsg. mit Essigsäure an, bis die dunkelgelbe Farbe in sehr helles Gelb übergegangen ist. Dann ist das Thiocarbonat verschwunden. Nun kann aller CS_2 u. aller durch die Säure in Freiheit gesetzter H_2S durch Extrahieren mit Ä. entfernt werden. Behandelt man nun die gereinigte Viscoselsg. mit Mineralsäure, so entsteht weiter CS_2, der nur vom Cellulosexanthat herrühren kann. Seine Best. gibt den richtigen Gehalt an Xanthat-S. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 1043—45. 1925.) SÜVERN.

Oskar Prager, *Kork und seine Verwendung.* Gewinnung, Bewertung u. mannigfache Verwendungszwecke sind beschrieben. In großen Mengen wird Kork seit der Zeit um 1700 angewendet, zu der PERIGNON zuerst Champagnerflaschen damit stöpselte. (Seifensieder-Ztg. **53**. 334—35.) HELLER.

R. H. Stevens und **A. J. Abrams**, *Kalkschlammanalyse.* Die Best. des Festen, des freien $Ca(OH)_2$, des Gesamt-Na_2O u. des $CaSO_4$ im Kaustizierschlamm der Sulfatgrünlauge ist beschrieben. (Paper Trade Journ. **82**. No. 8. 243.) SÜVERN.

Carl G. Schwalbe, *Die Bestimmung des Quellgrades von Holzzellstoffen nach der sogenannten Streifenmethode.* Die von D'ANS u. JÄGER (Kunstseide **7**. 252; C. **1926**. I. 1738) vorgeschlagene Methode hat Vf. bereits vor 3 Jahren angewendet u. auch beschrieben. (Kunstseide **7**. 286—87. 1925.) SÜVERN.

W. Höpfner und **Karl Jaudas**, *Über die Bestimmung der freien Säure und des Fettes im technischen Casein.* Das von ULEX (Chem.-Ztg. **49**. 641; C. **1925**. II. 2114) veröffentlichte Verf. zur Best. der freien *Säure* liefert wegen des wechselnden Alkalibindungsvermögens der Eiweißstoffe keine einwandfreien Resultate. Bei dem Verf. der Vff. (Chem.-Ztg. **49**. 281; C. **1925**. I. 2326) wird den Eiweißstoffen die freie Säure vollständig entzogen. Das Verf. von RATZLAFF zur *Fett*best. gibt ungenaue Resultate. Vff. haben nach dem Verf. von GOTTLIEB eine Methode ausgearbeitet, bei der die Probe mit NH_4OH u. A. behandelt u. mit Bzn.-Ä. ausgeschüttelt wird. (Chem.-Ztg. **50**. 325—26.) JUNG.

Ed. Hamblin jr., Woodward, Oklahoma, V. St. A., *Mittel zum Überziehen von Gewebe.* Man vermischt eine Lsg. von Firnis, Al-Resinat in Terpentinöl mit einer Mischung aus Schellack, Leim u. Bananenöl; die Mischung dient zum Überziehen von Billardtuch oder dergl. (**A. P. 1 570 740** vom 23/7. 1925, ausg. 26/1. 1926.) FRANZ.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Oslo, *Imprägniermassen.* (**D. R. P. 426 733** Kl. 8k vom 25/7. 1925, ausg. 16/3. 1926. N. Prior. 2/9. 1924. — C. **1926**. I. 1073.) FRANZ.

J. J. Schilthuis, Arnhem, Holland, *Imprägnieren von Faserstoffen.* (**D. R. P. 426 937** Kl. 8k vom 9/2. 1924, ausg. 19/3. 1926. — C. **1925**. I. 2671.) FRANZ.

Textile Leather & Metal Preserver Co. Inc., übert. von: **Clarence D. Shaffer**, Kalamazoo, Michigan, V. St. A., *Wasserdichtmachende Masse.* Man vermischt 10 Teile Kolophonium, 10 Teile Paraffin, 10 Teile Kautschukzement mit 100 Teilen Gasolin. (**A. P. 1 579 493** vom 26/1. 1923, ausg. 6/4. 1926.) FRANZ.

Arthur George Harrington und **Harold Lionel Brandon**, London, England, *Wasserdichtmachen von Textilstoffen.* (**Aust. P. 19 301** vom 25/8. 1924, ausg. 19/3. 1925. — C. **1925**. I. 797.) FRANZ.

George Crompton jr., Worcester, V. St. A., *Überziehen von Gewebstoffen mit Metall.* Ein leicht schmelzbares Metall, wie Sn, wird auf das zu überziehende Gewebe zerstäubt, gegebenenfalls in Form bestimmter Muster, u. es werden die überzogenen Teile mit Hg behandelt, wobei sich das Amalgam des zunächst aufgebrachten Metalls bildet. (**A. P. 1 580 779** vom 26/8. 1925, ausg. 13/4. 1926.) KÜHLING.

West Virginia Pulp and Paper Co., New York, übert. von: **Viggo Drewsen**, Larchmont, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Faserstoff aus Stroh.* Man kocht das Stroh 5—7 Stdn. bei einer Temp. von etwa 170—180° in einer wss. Lsg. von Na_2SO_3, bis das Gewebe zerstört u. ein feiner Faserbrei entstanden ist. (**Can. P. 252 217** vom 31/5. 1923, ausg. 28/7. 1925.) OELKER.

Alphonse Vergé, Paris, übert. von: **René Marie Louis Gustave Hébert**, Gisors, Frankreich, *Leinenähnlichmachen von Baumwolle.* (**A. P. 1 567 264** vom 7/4. 1925, ausg. 29/12. 1925. — C. **1926**. I. 2987.) FRANZ.

Färberei & Appreturgesellschaft vorm. A. Clavel & Fritz Lindenmeyer, übert. von: **Stephan Jost**, Basel, Schweiz, *Behandlung von Seide.* (**Can. P. 254 399** vom 17/1. 1925, ausg. 6/10. 1925. — C. **1917**. I. 459.) KAUSCH.

Kanegafuchi Boseki Kabushiki Kwaisha, Japan, *Aufbewahrung von Cokons unter Abkühlen und Trocknen.* Man bringt die Kokons in eine luft- u. wärmeundurchlässige Kammer u. führt in letztere k. u. trockne Luft ein (—1 bis —7°). (**F. P. 603 334** vom 25/8. 1925, ausg. 13/4. 1926.) KAUSCH.

Process Engineers Inc., New York, übert. von: **J. A. de Cew**, Mount Vernon, N. Y., *Behandlung von Cellulosefasern für die Papierbereitung.* Man unterwirft die Fasern während der Bearbeitung im Holländer der Einw. eines l. Alkalis, bis die Fasern geschmeidig geworden sind, u. neutralisiert die M. dann mittels $Al_2(SO_4)_3$. (**A. P. 1 580 814** vom 7/6. 1924, ausg. 13/4. 1926.) OELKER.

A. L. Burlin, **S. Leicester** und **L. B. Holman**, London, *Behandlung von cellulosehaltigen, für die Papierbereitung u. dgl. bestimmten Stoffen.* Man behandelt das kieselsäurehaltige Ausgangsmaterial nach einer Vorbehandlung mit einer organ. Säure, z. B. Benzoesäure, bei verhältnismäßig niedriger Temp. mit einem Bleichpulver u. $NaHCO_3$ in Ggw. von W. Dieser Behandlung kann man eine solche mit Alaun o. dgl. folgen lassen, um eine spätere Mißfärbung des Prod. zu verhüten. (**E. P. 248 118** vom 10/12. 1924, ausg. 25/3. 1926.) OELKER.

Minnesota Mining & Manufacturing Company, St. Paul, übert. von: **Francis Gurney Okie**, Philadelphia, *Herstellung von Sandpapier oder dgl.* (**E. P. 219 341** vom 6/2. 1923, ausg. 10/9. 1924. A. Prior. 4/3. 1922. — C. **1925**. II. 368.) MAI.

Charles H. Crowell, Brooklyn, New York, *Überzugsmasse für Gewebe und Papier.* Man suspendiert fein verteilten Bentonitton in W. u. versetzt unter Rühren mit einer Alkalisilicatlsg.; die Mischung dient zum Überziehen von Papier, Pappe usw. (**A. P. 1 577 450** vom 11/6. 1923, ausg. 23/3. 1926.) FRANZ.

Beckman-Dawson Roofing Company, übert. von: **William T. Hofmann**, Chicago, Illinois, V. St. A., *Wasserdichte Schichten.* Zur Herst. von Dachdeckungsmaterial tränkt man die Schichten mit einer wasserdichtmachenden Mischung, erzeugt durch Aufblasen eines kräftigen Luftstromes auf die noch nicht erhärtete M. eine rauhe Oberfläche u. bringt dann Kies, groben Sand oder dergl. auf. (**A. P. 1 574 890** vom 17/3. 1922, ausg. 2/3. 1926.) FRANZ.

Beckwith Manufacturing Company, Boston, übert. von: **Albert L. Clapp**, Danvers, Massachusetts, V. St. A., *Filz.* Man vermischt im Holländer Zellstoffbrei mit einer Lsg. von Lederabfällen in Ätzalkalien, setzt lange Ziegen- oder Rinderhaare zu u. fällt das Leder durch Zusatz von Alaun auf den Zellstoff u. die Haare, die Mischung wird dann auf der Papiermaschine zu dünnen Schichten geformt; sie dienen als Dachdeckungsmaterial, Fußbodenbelag usw. (**A. P. 1 577 955** vom 12/9. 1923, ausg. 23/3. 1926.) FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow (Erfinder: **Karl Brodersen**, Dessau, Anhalt), *Herstellung von festen, nicht hygroskopischen Präparaten aus Zellstoffablauge,* dad. gek., daß man die Lauge zusammen mit nicht hygroskop. Sulfosäuren, insbesondere solchen von Pechen oder Harzen, eindampft. — Z. B. wird eingedickte *Zellstoffablauge* von ca. 50% Trockengehalt mit in W. gel. *Naphtholpechsulfosäure* eingedampft. In dem in W. ll., nicht hygroskop. Trockenrückstand sind alle techn. wichtigen Eigenschaften der Ablauge noch erhalten. Die Prodd. sollen vorzugsweise als *Faserschutzmittel* in der *Färberei* techn. Verwendung finden. (**D. R. P. 423 095** Kl. 28a vom 11/3. 1924, ausg. 19/12. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Société Française des Crins Artificielles, Paris, übert. von: **Jean Defaucamberge**, Paris, *Konservieren von Hydratcellulose.* (**A. P. 1 576 631** vom 12/1. 1924, ausg. 16/3. 1926. — C. **1925**. I. 1256.) OELKER.

West Virginia Pulp and Paper Co., New York, übert. von: **Viggo Drewsen**, Larchmont, N. Y., *Herstellung von Cellulose aus harzhaltigem Holz.* Man kocht die Holzspäne unter Druck 6—10 Stdn. in einer Lauge, welche auf das Trockengewicht des Holzes berechnet etwa 45—55% Na_2SO_3 enthält. Nachdem die Holzfasern gelockert sind, bläst man den Kocher ab, kondensiert die entweichenden Dämpfe zwecks Gewinnung der äther. Öle u. trennt dann die Holzfasern von der Kochlauge. (**Can. P. 252 218** vom 31/5. 1923, ausg. 28/7. 1925.) OELKER.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Behandlung von Cellulose mit Salpetersäure.* Man verwendet hierbei HNO_3-Dämpfe, die mit Luft oder inerten Gasen verd. sind. (**F. P. 603 725** vom 28/9. 1925, ausg. 22/4. 1926.) KAUSCH.

Zellstoffabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof, übert. von: **Carl Hangleiter**, Mannheim-Waldhof und **Adolf Schneider**, Kehlheim a. d. Donau, *Wiedergewinnung der Wärme und schwefliger Säure aus den Sulfitcellulosekochern.* (**A. P. 1 576 970** vom 3/4. 1922, ausg. 16/3. 1926. — C. **1921**. IV. 1045.) KAUSCH.

John E. Alexander, Port Edwards, Wisconsin, und **E. G. Goodell**, Stevens Point, Wisconsin, übert. von: **Alfred H. White**, Ann Arbor, Michigan, *Regenerieren von Schwarzlaugen.* Die Na-Salze organ. Säuren, Na_2CO_3, Na_2SO_4 sowie NaOH u. Na_2S enthaltenden Schwarzlaugen werden dest., um die festen Stoffe darin zu zerstören, die rückständigen Salze werden mit $Ca(OH)_2$ u. soviel Kohle versetzt, um das vorhandene Na_2SO_4 zu reduzieren. (**A. P. 1 580 269** vom 2/4. 1925, ausg. 13/4. 1926.) KAUSCH.

Deutsche Sprengstoff-Act.-Ges., Hamburg, *Celluloidartige Produkte, insbesondere Filme, aus Acetylcellulose.* (**D. R. P. 427 181** Kl. 39b vom 30/9. 1922, ausg. 27/3. 1926. — C. **1925**. I. 1034.) FRANZ.

Samuel A. Neidich, Edgewater, N. J., übert. von: **William Mendel**, Beverly, N. J., *Kunstseide aus Viscose.* Man treibt die feinen Fäden in ein weiches Fällmittel (Salzlsg.) u. führt sie von da in eine wss. Lsg. von PO_4-Ionen. (**A. P. 1 580 843** vom 28/5. 1925, ausg. 13/4. 1926.) KAUSCH.

Samuel A. Neidich, Edgewater, N. J., übert. von: **William Mendel**, Beverly, N. J., *Kunstseide aus Viscose.* Man koaguliert Viscose durch Eintreiben in feiner Fadenform in eine wss. Lsg., die PO_4-Ionen enthält (Na_3PO_4). (**A. P. 1 580 844** vom 28/5. 1925, ausg. 13/4. 1926.) KAUSCH.

J. P. Bemberg A.-G., Barmen-Rittershausen, übert. von: **August Hartmann**, Barmen-Langerfeld, *Spinnlösung für Kunstseide.* (**Can. P. 253 896** vom 10/2. 1925, ausg. 22/9. 1925. — C. **1925**. II. 1827.) KAUSCH.

Société pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta", Frankreich, *Kunstfäden.* Man verwendet hierbei eine Vorr.,die dad. gek. ist, daß in einer geschlossenen Zelle ein App. vorgesehen ist, der in der mittleren Region eine Erhöhung des Druckes zu erzeugen gestattet. Diese Atm. wird in die benachbarte Zelle eingeführt, in der Nähe der Spinndüsen, nachdem diese auf die erforderliche Temp. gebracht worden sind. (**F. P. 603 487** vom 22/9. 1922, ausg. 16/4. 1926.) KAUSCH.

Eastman Kodak Company, übert. von: **Lester J. Malone** und **Stewart J. Carroll**, Rochester, New York, *Celluloseacetatmassen.* Man vermischt eine Lsg. von Celluloseacetat in Aceton mit einer Lsg. von Ricinusöl in Acetylentetrachlorid, Methylsalicylat, Trikresylphosphat oder CH_3OH. (**A. P. 1 575 778** vom 2/8. 1920, ausg. 9/3. 1926.) FRANZ.

Eastman Kodak Company, übert. von: **Stewart J. Carroll**, Rochester, New York, *Cellulosenitratmassen.* Man vermischt etwa 100 Teile Cellulosenitrat mit 20—50 Teilen Butylalkohol, 10—50 Teilen Monochlornaphthalin u. 300—450 Teilen CH_3OH; die Mischung dient zur Herst. von *Filmen.* (**A. P. 1 580 189** vom 9/7. 1924, ausg. 13/4. 1926.) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., übert. von: **Carl Immerheiser**, **Erwin Scharf**, Ludwigshafen, und **Carl Neubauer**, Mannheim, *Färben von Celluloseestermassen.* (**Can. P. 250 537** vom 10/12. 1924, ausg. 9/6. 1925. — C. **1926**. I. 2522 [F. P. 588903].) FRANZ.

Reginald H. Johnson, Newark, New Jersey, *Imprägnierte Filze.* Man tränkt verfilzte Tierhaare mit einer Mischung, die zum größten Teil aus einem Klebmittel u. zum geringeren Teil aus Kautschukmilch u. einem Öl besteht; das Prod. dient als *Fußbodenbelag.* (**A. P. 1 574 896** vom 3/7. 1924, ausg. 2/3. 1926.) FRANZ.

Adolf Fischer, Orangeville, Maryland, *Korkmassen.* Zu einem Gemisch von gepulverten Korkabfällen, Leinöl u. Schwefel gibt man eine Mischung von Leim, Glycerin, Zucker, NH_3 u. Hexamethylentetramin u. kocht, hierauf wird geformt u. in der Form erwärmt, bis der gewünschte Härtegrad erreicht ist. (**A. P. 1 577 064** vom 30/9. 1922, ausg. 16/3. 1926.) FRANZ.

Alfred Gelbert, Chicago, Illinois, *Glänzende Gewebe.* Man tränkt das Gewebe mit der Lsg. eines krystallisierenden Stoffes u. überzieht dann mit einer Gelatinelsg., der geringe Mengen Ricinusöl zugesetzt sein können. (**A. P. 1 578 981** vom 29/4. 1921, ausg. 30/3. 1926.) FRANZ.

Western Cartridge Company, East Alton, übert. von: **Alfons G. Schuricht** und **George T. Wright**, Alton, Illinois, *Bindemittel.* Man erhitzt chines. Holzöl auf 450° F., bis es zu einer gelatinösen M. polymerisiert ist; es dient als Bindemittel für Korkpulver, Sägemehl, bei der Herst. von biegsamen Gegenständen. (**A. P. 1 577 426** vom 25/2. 1924, ausg. 16/3. 1926.) FRANZ.

William B. Wiegand, Montreal, Quebec, Canada, *Kautschukmassen.* Man vermischt 100 Teile Rohkautschuk mit 60—100 Teilen Ruß, Schwefel u. Füllstoffen u. vulkanisiert; das erhaltene Prod. soll als *Kunstleder* verwendet werden. (**A. P. 1 578 875** vom 16/6. 1922, ausg. 30/3. 1926.) FRANZ.

The Casein Manufacturing Company, New York, übert. von: **Andrew A. Dunham**, Bainbridge, New York, *Caseinmassen.* Durch Säuren gefälltes Casein mit mehr als 0,75% Säuregehalt wird mit solchen Mengen eines Neutralisationsmittels behandelt, daß der Säuregehalt auf 0,25—0,75% herabgesetzt wird. (**A. P. 1 575 155** vom 14/2. 1923, ausg. 2/3. 1926.) FRANZ.

F. Schmidt, Troisdorf b. Köln, *Hornmassen.* Protein- oder Albuminstoffe werden in W., dem flüchtige u. in W. l. Stoffe, wie Äthylenchlorhydrin, Glykoldiacetat, Milch-

säureäthylester, Aceton, A. zugesetzt sind, getaucht u. zu einer gleichmäßigen M. verarbeitet; man knetet z. B. 100 kg Eiweißstoffe mit 30 kg W. u. 10 kg Äthylenchlorhydrin in der Wärme, vermischt mit Farbstoffen, formt u. läßt das W. u. das Lösungsm. verdunsten. (**E. P. 240 174** vom 18/9. 1925, Auszug veröff. 11/11. 1925. Prior. 19/9. 1924.) FRANZ.

Karl E. Olson & Son, Inc., übert. von: **Carl P. Olson**, Irvington, New Jersey, *Metallfolien.* Man bringt auf eine Unterlage, z. B. aus pergamentiertem Papier ein Gemisch aus einem hoch schmelzenden Wachs, Chines. Wachs u. einem Harz, Cumaronharz, u. hierauf das Metallpulver auf; die Folien können h. aufgepreßt werden. (**A. P. 1 578 203** vom 19/6. 1924, ausg. 23/3. 1926.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Allan Greenwell, *Die Anwendung von Chances Sand-Schwimmverfahren zum Waschen bituminöser Kohlen.* Beschreibung der von der Rockhill Coal and Iron Co. in Mount Union, Pennsylvania, U. S. A., errichteten Anlage für Sand-Schwimm-Separation bituminöser Kohle. (Fuel **5**. 163—66.) BÖRNSTEIN.

F. G. Keenen, **L. W. Prine** und **W. C. Ebaugh**, *Die Verbrennung von Kohle.* II. (I. vgl. H. F. SCHMITH u. EBAUGH Ind. and Engin Chem. **17**. 694; C. **1926**. I. 1904.) Mitteilung der Resultate über Laboratoriumsverss. zur Best. der Verbrennbarkeit von Kohlen. Gearbeitet wurde in näher beschriebenem App. in O_2-Atmosphäre u. die Abgase auf CO_2, CO u. O_2 analysiert. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 804 bis 805. 1925. Granville [Ohio.].) GRIMME.

H. F. Smith, *Die Verbrennung von Kohlenstoff.* III. (II. vgl. vorst. Ref.) Um zu beweisen, daß bei der Temp. des Brennstoffbetts im Generator der C gleich zu CO verbrennt, konstruierte Vf. einen kleinen App., in dem eine dünne Kohlenschicht in raschem Luftstrom so kurz erhitzt wurde, daß die Berührung zwischen Luft u. Brennstoff ca. 0,01 Sek. dauerte. Sofort wurde bei einer Temp. von 112,8° ein brennbares Gas erhalten, das sich als typ. Generatorgas von 1335 W.-E. pro Liter erwies. Vf. schließt daraus, daß unter den Bedingungen des Versuchs entweder C direkt zu CO oxydiert wird oder die Oxydations- mit der Reduktionszone zusammenfällt. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 930—31. 1925. Dayton, Ohio.) BÖRNSTEIN.

H. K. Benson, **J. N. Borglin** und **R. K. Rourke**, *Einfluß von Schwefelzusatz bei der Brikettierung halbbituminöser Kohlen.* Halbbituminöse Kohle der Mine von Tono in Washington gibt für sich erhitzt keinen festen Koks. Bei der Verkokung eines Gemisches von 3% S, 8% Californiaasphalt u. 89% der Kohle bei 700—950° wird ein festes koksartiges Prod. erhalten; dabei sinkt der S-Gehalt bei Abkühlung in der Retorte auf ca. 2,25, bei Abschrecken mit W. auf ca. 1,40%. Diese verkokte M. behält bei Verbrennung mit verstärktem Zuge ihre Form bis zum letzten Rest. Dasselbe Gemisch kann auch in Brikettform, ohne vorherige Verkokung, verheizt werden, ohne zu zerfallen. (Ind. and. Engin. Chem. **18**. 116—17.) BÖRNSTEIN.

H. Kuhn, *Zur Frage der modernen Koksofenbeheizung.* Es wird nachgewiesen, daß durch eine mehrstufige Beheizung der Vertikalkoksofen ein geleichmäßige Temp. in allen Teilen des Ofens erreicht wird, was die Ausbeute u. Wirtschaftlichkeit des Verf. günstig beeinflußt. (Feuerungstechnik **14**. 142—45. 156—58. 169—71. Recklinghausen.) NEIDHARDT.

William P. Ryan, *Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schmelzzone in Koksöfen.* Es wird gezeigt, daß die Wärmeleitfähigkeit des Koks viel höher als die der Kohle in den verschiedenen Verkokungsstadien ist. — Auch scheint entweder die Wärmeleitung der eingebrachten Kohle durch Schmelzung u. Umwandlung in Halbkoks sich nicht zu ändern oder es werden etwaige Wärmeänderungen durch andere Änderungen ausgeglichen. — Daraus folgt, daß die Schmelzungs- u. Zersetzungswärme gegenüber dem Erhitzungsgrade der Kohle außer Betracht bleiben kann. — Die Änderung in

der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schmelzzone ist gegeben durch den Begriff des Wärmedurchganges. — Der Maßstab für den Einfluß der Ofenweite auf die Verkokungszeit u. tägliche Leistung wird gegeben durch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schmelzzone. (Fuel **5**. 150—57.) BÖRNSTEIN.

Morris W. Travers, *Das Studium des Strömungswiderstandes von Gasen im Brennstoffbett eines koksgefeuerten Ofens oder Wassergasgenerators.* (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T. 61—63.) BÖRNSTEIN.

H. Winter, *Die thermische Analyse der Verkokung.* Um die Wärmetönung beim Erhitzen fester Heizstoffe messend verfolgen zu können, setzt Vf. entsprechend geformte Stücke von Buchenholz, Gagat, Cannelkohle, Kokskohle u. Koks neben einem Porzellankörper im N-gefüllten Rohr steigender Erhitzung aus. Die Temp. wird durch ein thermoelektrisches Pyrometer gemessen. Durch Kombination eines Pt-Rh-Drahtes mit zwei Pt-Drähten, die mit seinen beiden Enden verlötet sind, u. durch Anordnung der so entstehenden zwei Lötstellen einerseits innerhalb des zu untersuchenden Materials, andererseits im benachbarten Porzellankörper, der durch die Erhitzung nicht chem. verändert wird, entsteht eine Art Differentialpyrometer, durch dessen Gang sich in jedem Augenblick erkennen läßt, ob die Verkokungsrk. endotherm. oder exotherm. verläuft. Die im Original gegebenen Zersetzungskurven zeigen um ungefähr 300° Maxima, vor denen die Rkk. in der Hauptsache endotherm., dahinter exotherm. sich abspielen. Abspaltung von W., Gasen u. Teer lassen sich durch Knicke in diesen Kurven erkennen. (Brennstoffchemie **7**. 117—23. Bochum.) BÖRNSTEIN.

J. Sainte-Claire Deville, *Untersuchungen auf den Saargruben über Tieftemperatur-Verkokung.* Leistungsfähigkeit u. Aussichten der Verarbeitung minderwertiger Feinkohlen durch Tieftemperaturverkokung. (Chimie et Industrie **15**. 163—71.) BÖRNST.

N. Dănăilă, *Zur Kenntnis der rumänischen fossilen Kohlen.* Enthält Tabellen über chem. Zus. u. Dest.-Ergebnisse rumän. Kohlen. (Montan. Rundsch. **18**. 150—52. Bukarest.) BÖRNSTEIN.

B. F. Haanel, *Das Trentverfahren zur Reinigung aschereicher Kohlen.* Beschreibung des Verf. (Chaleur et Ind. **6**. 339—44.) BÖRNSTEIN.

W. R. Chapman und **R. A. Mott**, *Die Reinigung der Kohle.* I. Vf. bespricht den Einfluß der Beimengung von Asche, S, P u. Salz auf die Brauchbarkeit der Kohlen, die Methoden zur Entfernung dieser Verunreinigungen u. ihre Erfolge. (Fuel **5**. 143 bis 149.) BÖRNSTEIN.

Chozo Iwasaki, *Gründliche Untersuchung japanischer Kohle. Die Beziehung zwischen der mikroskopischen Struktur und den chemischen Eigenschaften.* Eingehende Beschreibung dreier japan. Steinkohlensorten nach ihren mikroskop., chem. u. heiztechn. Eigenschaften. (The technology reports of the Tôhoku imp. univ. **6**. 1—60.) Bö.

Harold J. Rose, *Das Studium der Makrostruktur von Koks.* (Ind. and Engin. Chem. **17**. 895—901. 1925. — C. **1926**. I. 3444.) BÖRNSTEIN.

Takao Iwasaki, *Über die auf Kohlen wachsenden Pilze.* Auf Kohlen können gewisse Pilzkulturen gedeihen, von denen die folgenden drei Arten nachgewiesen wurden: Aspergillus minimus Wehmer, Aspergillus Oryzae Cohn, Citromyces Pfefferianus Wehmer. Je weiter der Verkohlungsprozeß vorgeschritten ist, um so weniger günstig ist das Material für das Pilzwachstum, auf Mattkohlen wachsen die Pilze besser als auf Glanzkohle. (The technology reports of the Tôhoku imp. univ. **6**. 85—94.) BÖRNSTEIN.

Adolf Klein, *Zur Kenntnis des Urteerleichtöls.* Vf. untersuchte die Urteerleichtöle, die aus Saarkohlen durch Verschwelung im Drehofen (System THYSSEN) bei Tempp. bis zu 550° erhalten waren. Untersucht wurde der mit Sattdampf flüchtige Anteil (30%) des Teers. Nach Behandlung mit Lauge u. Säure wurden die bis 220° übergehenden Destillate mit metall. Na erhitzt, dann mit SO_2 bei —60° u. —15° u. mit $SO_4(CH_3)_2$ die ungesätt. von den gesätt. Verbb. getrennt. Unter letzteren konnten

nur Paraffin-KW-stoffe aufgefunden werden, die ungesätt. enthielten Glieder der Olefin- u. der aromat. Reihe. (Brennstoffchemie **7**. 3—7.) BÖRNSTEIN.

Karl B. Edwards und **E. S. R. Willmore**, *Zusammensetzung von Steinkohlenteeren.* Vff. haben die Zus. nach einzelnen Körpergruppen für einen Hochtemp.-Steinkohlenteer untersucht, der aus einer größeren Zahl von Teeren deshalb ausgewählt war, weil er bei der Dest. den größten Gehalt an aromat. Substanzen zeigte. Sie fanden: 46,6% neutrale Öle, 3,6% Phenole, 0,9% Harze, 2% Basen, 0,026% Carbonsäuren, 17,0% Asphalt (in Bzl. l.), 12,4% Asphalt (in Bzl. unl.), 15,1% Humine, 3,3% freien C u. Asche, 0,7% Huminsäuren. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T. 54—56.) BÖRNSTEIN.

—, *Brennbare technische Gase.* Abgeänderter Entwurf des Normenausschusses der deutschen Industrie. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 536—38.) JUNG.

C. Engelhard, *Asche und Schlacke von Braunkohlen im Drehrostvergaser.* Um die B. von Schlackenansätzen zu vermeiden, empfiehlt es sich, an Stelle der Schamottesteine, durch deren Porosität das Ansetzen der fl. Schlacke erleichtert wird, Crummendorfer Quarzschiefer zum Ausmauern der Generatorschächte zu verwenden. Dieser besitzt ein außerordentlich dichtes Gefüge u. bedeckt sich nach kurzer Betriebsdauer mit einer Ausschwitzung von SiO_2 in Form einer porzellanartigen Sinterung, die auch die Fugen überzieht u. das Anbacken der Schlacke verhindert. (Braunkohle **25**. 23—25.) BÖRNSTEIN.

Kametaro Ohara, *Neue Arten der Braunkohlenuntersuchung.* VII. *Über die Mikrochemie der Lignite.* Vf. bespricht eine Faserkohle, ein Astholz von *Taxodiocylan sequoianum*, welche eine merkwürdige Art der Erhaltung von Lignitstücken ist, bei denen neben der überaus feinen Zerfaserung die geringe Brüchigkeit des Materials auffällt. Die von GOTHAN gezeigten Stücke ergeben, daß ganz ähnliche VV., die Vf. als *Faserlignite* bezeichnet, auch in jüngeren deutschen Braunkohlen vorkommen. Vf. bespricht eingehend die einzelnen identifizierten Rkk. (Braunkohle **24**. 817—19. 1925. Japan.) RE.

Aage Christian Thaysen, **William Edgar Bakes** und **Henry James Bunker**, *Untersuchungen über die bakterielle Zersetzung von Textilfasern.* III. *Das Auftreten von Humusverbindungen in zerstörten Fabrikaten und die Beziehung ihrer Bildung zur Entstehung von Torf und Kohle.* (II. vgl. Biochemical Journ. **19**. 1088; C. **1926**. I. 2858.) Die Theorie von FISCHER u. SCHRADER bzgl. B. von Torf u. Kohle berücksichtigt nicht genügend die einschränkenden Faktoren für die Tätigkeit von Bakterien u. Pilzen. Die Zers. des Pflanzenmaterials bei B. von Torf muß unter Bedingungen vor sich gehen, wo das Material mit W. vollgesaugt ist. Dadurch wird aber eine Mitwrkg. von Pilzen verhindert. Solche wurden denn auch in einer Torfprobe sehr spärlich gefunden. Es bleiben noch Bakterien u. Aktinomyceten. Unters. von Silagefutter, dessen Bereitung der Torfbildung gleicht, zeigt, daß vor völliger Zerstörung der Pflanzengewebe die bakterielle Tätigkeit sich vermindert, u. in Übereinstimmung damit zeigte sich in rezentem Torf Abnahme der celullosezerstörenden Bakterien mit zunehmender Tiefe der untersuchten Schichten. Aus einem dunkelbraunen u. sehr zerbrechlichen altägypt. Leinentuch, das nach der Quellprobe nicht durch Mikroorganismen zerstört sein konnte, wurde nach dem Verf. von ELLER u. seinen Mitarbeitern (LIEBIGS Ann. **431**. 177; C. **1923**. III. 242) ein Cl-Deriv. erhalten, das nach Cl-Gehalt u. Löslichkeitsverhältnissen denen aus durch Einw. von Säuren auf Kohlenhydrate erhältlichem Humus glich. Es ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß die Huminsubstanz des Tuches aus Cellulose stammte u. möglich, daß seine B. lediglich durch Alterung erfolgt ist; ähnliche Vorgänge könnten auch das völlige Verschwinden der Cellulose aus dem Torf herbeiführen. Dann sollten dessen Huminstoffe mindestens aus 2 Arten bestehen, von denen eine die Cellulose-, eine andere die Ligninbestandteile der ursprünglichen Pflanzengewebe darstellt. Aus Torfproben verschiedenen Alters wurden in der Tat Cl-Prodd. erhalten, die durch Ä. in unl. Verbb. mit 20,6 bis 22,4% Cl u. l. Verbb. mit 40,35—41,65% Cl getrennt werden konnten, von denen die letzten den aus typ.

natürlichem Humus erhältlichen glichen. (Biochemical Journ. **20**. 210—16. Holton Heath [Dorset], Royal Naval Cordit Factory.) SPIEGEL.

Guido Cossettini, *Die bituminösen Schiefer der Grube von Resiutta (Friuli)*. Eingehende petrograph. Beschreibung. Man kann 4 wohldifferenzierte Schichten unterscheiden. 1. B o g e a d, D. 1,320, mit 36% flüchtigen Substanzen, 30% destillierbares Öl. 2. F e t t s c h i e f e r, D. 2,180, mit 16% Flüchtigem u. 12,50% Destillat. 3. M a g e r s c h i e f e r. D. 2,300, mit 7,50% Flüchtigem u. 5,50% Destillat. 4. Bituminösen Dolomit mit nur 1% Flüchtigem. — Die Destillate sind in allen Fällen gleich: Dunkelbraunes, blaufluorescierendes Öl, $D._{15}$ 0,850—0,900, mit aromat. durchdringendem knoblauchartigem Geruch, l. in A., Ä., CS_2, Chlf. etc. Brennt leicht mit stark rußender Flamme ohne Rückstand, liefert ca. 11 000 cal. Enthält 5,30% organ. S, reagiert stark mit H_2SO_4, weniger mit HNO_3 u. HCl unter Abscheidung schwarzer bituminöser Ndd. $HgCl_2$ in alkoh. Lsg. gibt die typ. Rk. auf Ichthyolöle. Das Öl enthält gesätt. u. ungesätt. KW-stoffe der Paraffin- u. Äthylenreihe, außerdem heterocycl. Verbb., Pyridin- u. Chinolinbasen u. Phenylsulfonsäuren. Kp. 80—350°. Man fraktioniert in Leichtöle D. 0,800—0,820, Lampenöle D. 0,850—0,875 u. Schweröle D. 0,950—0,971. Hauptsächlich techn. verarbeitet auf *Ichthyobenzin*, Kp. 120—300°, zum Denaturieren von A. u. *Ichthyolammonium* zu arzneilichem Gebrauch. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **7**. 626—28. 1925. Udine.) GRIMME.

Karl Neubronner, *Über den Holzheimer Schiefer und daraus hergestelltes Schwelöl.* Betrachtungen über das Schieferölvorkommen in Württemberg u. über die aus diesem hergestellten Rohöle. (Petroleum **22**. 57—61. Eislingen i. Wttbg.) REINER.

W. M. Berry und **C. C. Brown**, *Die Brennöllage als die wichtigste Frage der Gaskompagnie in Kalifornien.* Bericht über Anlagen u. Pläne, sowie Aussichten der Gewinnung von Brennölen aus kaliforn. Rohstoffen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 83—84. Los Angeles [Calif.].) GRIMME.

C. C. Thoms, *Anwendung von schnellbindendem Zement in Ölbrunnen in Californien.* Besprechung der Chemie der schnellbindenden Zemente u. ihre Anwendung. (Oil Gas Journ. **24**. Nr. 42. 78—80. 103—05.) REINER.

Leopold Singer, *Erdölprobleme.* Es werden die wichtigsten Erdölprobleme, die für die Mineralölindustrie von Bedeutung sind, behandelt. An Hand von statist. Daten wird ein Überblick über die Industrie gegeben. (Petroleum **22**. 10—16. 243 bis 246. 299—303. 374—78. Wien.) REINER.

George W. H. Reid, *Eine einfache Tonfiltereinrichtung.* Nach der von J. A. u. Frank A. MILLIF in Kalifornien ausgearbeiteten Methode wird das Gasolin im Agitator mit nur wenig Säure behandelt, mit W. gewaschen u. nach dem Absetzen in die Mischkammer der Kontaktfilteranlage abgelassen, wobei vermittels eines Hebelventils die Zufuhr des Gasolins u. die Höhe der Fl. im Mischgefäß automat. sich regelt. Der Rührer am Boden der Mischkammer rotiert entgegengesetzt zur Richtung des Gasolineinflusses. Der Ton wird am Boden eines hohen Trichters eingesammelt; seine Weiterführung auf einem Laufband wird mittels eines variablen Zahnrads nach Bedarf geregelt. Durch Anwendung e i n e s Elektromotors werden die verschiedenen Operationen zeitlich verbunden: Zu- u. Ableitung des Gasolins, Gang des Rührwerks u. des Zahnrads, Zuführung des Tons. Im gleichen Arbeitsgang wird durch die Zentrifugalpumpe das Gasolin-Tongemisch durch eine zweite, röhrenförmige, ca. 240 cm lange Mischkammer mit dicht nebeneinandergelagerten Platten getrieben, weiter durch die aus Wollfilz bestehende Filterpresse. Deren Reinigung von Ton dauert einschließlich des Vortrocknens mit Druckluft nicht mehr als 15 Minuten; sie läßt 300 Barrels Gasolin in der Stde. passieren. Die ganze Anlage, die einen Raum von ca. 15 × 15 Fuß bedeckt, kostet nur ca. 5000 $. Der Säureverbrauch beträgt 1/3 des bisherigen, der des Tons ist 2—5 Lb. per Barrel Gasolin, zu 18 $ per ton. Das erhaltene Gasolin bleibt auch

bei Sonnenbestrahlung weiß u. klar, in den Lagertanks setzt sich kein Ton mehr ab. (Oil Gas Journ. **24**. No. 46. 136.) Ascher.

George W. H. Reid, *Über die Raffination mit verschiedenen Röhrensystemen.* Durch Abb. werden verschiedene Röhrensysteme die bei der Raffination von Erdölen angewandt werden, gezeigt, u. beschrieben. (Oil Gas Journ. **24**. 130—32.) Reiner.

Leopold Singer, *Bauxit als Raffinationsmittel bei der Erdöldestillation.* Vf. bespricht eingehend die Anwendung des Bauxits als Entfärbungsmittel in der Erdöldest. Im weiteren werden die Wrkg. des entwässerten Bauxit auf organ. S-Verbb., die Wrkg. der Atmosphäre auf entwässerten Bauxit, die Hypothesen u. Gesetze der Entfernung u. Entschwefelung von Mineralölen durch Bauxit u. Bestätigung des Gesetzes von Freundlich die Wrkg. von Bauxit auf Crackbenzin, die gleichzeitige Verwendung verschiedener Prodd., der Einfluß des Alters der Destillate auf ihre Entfärbung durch Bauxit, die Wertbest. des Bauxits (Ergometer), die Bestätigung der Entfärbungstheorie von Guiselin durch das Ergometer, die Filtration u. ihre Geschwindigkeit, der Einfluß chem. Agenzien auf die entfärbenden Bauxits u. die Wrkg. des Vakuums auf die färbende u. entschwefelnde Wrkg. von Bauxits ausführlich besprochen. (Petroleum **21**. 69—76. 1925. Wien.) Reiner.

E. H. Leslie, J. C. Geniesse, T. W. Legatski und **L. H. Jagrowski**, *Latente Verdampfungswärmen von paraffinischen Petroleumdestillaten.* Beschreibung eines App. u. der Methode, mittels deren die Verdampfungswärmen amerikan. Petroleumfraktionen sorgfältig bestimmt wurden. Die erhaltene Kurve entspricht sehr nahe der nach der Troutonschen Regel berechneten u. liegt merkwürdigerweise über einer von Gurwitsch an Bakupetroleum ermittelten Kurve. Da dieses cycl. KW-stoffe enthält, deren latente Verdampfungswärmen über denen von Paraffinen liegen, so erscheint Nachprüfung an einem amerikan. cycl. konstituierten Petroleum erwünscht. Einzelheiten siehe Original. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 45—46. Ann Arbor, Michigan, Univ.) Heller.

Franz Fischer und **Hans Tropsch**, *Über einige Eigenschaften der aus Kohlenoxyd bei gewöhnlichem Druck hergestellten synthetischen Erdölkohlenwasserstoffe.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 830. 832; C. **1926**. I. 3192.) Die bei dem Verf. bevorzugt auftretenden Stoffe sind das *Gasol* (die Bezeichnung ist dem Handbuch Engler-Höfer, Das Erdöl IV. S. 291 entnommen), *Benzin, Petroleum* u. das feste *Paraffin.* — *Gasol*: in den nur durch Druck zu verflüsigenden KW-stoffen des Rk.-Gases wurde durch die Kondensationsanalyse *Äthan, Propan* u. *Butan* festgestellt; *Äthylen, Propylen* u. *Butylen* waren nur in untergeordneten Mengen vorhanden. — *Benzin*: wurde durch Adsorption mittels aktiver Kohle herausgenommen u. daraus durch W.-Dampf ausgetrieben, wasserhell, lichtbeständig, riecht angenehm, nach monatelangem Aufbewahren keine Gelbfärbung oder Verharzung; $D.^{15}{}_4$ 0,6718; oberer Heizwert 11 360 cal/g, Selbstentründung in O_2 335°. Die Siedeanalyse ergab: Siedebeginn unter 20°, bei 40° 2,4 steigend auf 96,4 Vol.-% bei 180°; Rückstand 1,6 Vol.-%, Verlust 2 Vol.-%. Die Fraktionen I—IV ergaben folgende Werte, wobei *a* den Siedebereich, *b* Gewichts-% vom gesamten Bzn., *c* $D.^{20}{}_4$, *d* % C, *e* % H u. *f* C : H bedeutet.

	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
I.	20— 55°	26,6	0,6367	84,23	15,60	1 : 2,21
II.	55— 75°	27,9	0,6488	84,48	15,46	1 : 2,18
III.	75—120°	28,1	0,6838	85,04	14,98	1 : 2,10
IV.	120—180°	12,9	0,7264	83,35	14,96	1 : 2,14
Ia.	170—270°	58,4	0,7646	85,04	14,94	1 : 2,09
IIb.	270—330°	24,1	0,7972	85,36	14,41	1 : 2,01

Fraktion III besaß einen oberen Heizwert von 11 495 cal/g. — *Petroleum*: $D.^{20}{}_4$ 0,7804. Die Siedeanalyse ergab: Siedebeginn 170°, bei 180° 4,4 steigend auf 83,2 Vol.-% bei

330°; Rückstand 12,8 Vol.-%. Fraktion Ia wies einen Heizwert von 11 225 cal/g auf. Bei Ia u. b bezeichnet *b* Gewichts-% vom gesamten Petroleum. — *Paraffin*: wurde in größeren Mengen bei Verwendung eines alkalisierten Fe-Cu-Kontaktes gewonnen; aus Aceton, farblos, geruchlos, E. 61°, 84,57% C; 14,57% H; C : H = 1 : 2,05. — Die Synthese liefert also Prodd. des amerikan. Erdöls; in den höheren Fraktionen mögen auch KW-stoffe der Naphthenreihe enthalten sein; die synthet. Prodd. bedürfen aber keiner Raffination u. sind völlig frei von S-Verbb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 923—25. Mülheim-Ruhr, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Kohlenf.) Busch.

P. Schläpfer, *Über Asphalt und Teer*. Die bituminösen Straßenbaustoffe werden eingeteilt in die Hauptgruppen: 1. Erdölasphalte (natürliche u. künstliche Asphalte). 2. Steinkohlenteerprodd. 3. Spezialpräparate (Emulsionen, Gemische etc.). Davon kann die erstgenannte Gruppe wieder unterschieden werden in natürliche Asphalte, nämlich eigentliche Asphalte oder Erdpeche, Asphaltite oder Glanzpeche u. Asphaltgesteine (Asphaltkalke u. Asphaltsande) u. in künstliche Asphalte, worunter einerseits die schwerfl. bis weichpechartigen, andererseits die hartpechartigen Dest.-Rückstände verstanden werden, beide vorwiegend gewonnen aus Erdölen mit Asphaltbasis.

Die natürliche Asphaltbildung aus den Erdölen „mit Asphaltbasis" beruht auf der Einw. von Sauerstoff u. Schwefel u. auf Polymerisation. Diesen Einflüssen unterliegen von den vorkommenden KW-stoffgruppen vorwiegend die Naphthene, Olefine, Terpene, aromat. KW-stoffe u. die Erdölharze. Dadurch entstehen über die *Asphaltogensäuren* als Zwischenprodd. die *Asphaltene*, die in Bzl. u. CCl_3H l. sind, u. durch fortschreitende Umwandlung die in Lösungsmm. noch schwerer oder gar nicht l. *Asphaltite* u. *Carbene*. Über Trennung, Einteilung u. Benennung herrscht unter den einzelnen Bearbeitern noch nicht Übereinstimmung. Bei der Bewertung der Asphalte zum Straßenbau wird man besonders auf die physikal. Eigenschaften Wert legen, die aber von der chem. Natur abhängig ist. Und diese wieder ist durch Rohmaterial u. Behandlung gegeben. (Monats-Bulletin Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachm. **5**. 85—88. 124—30. 173—75. 364—74. Zürich.) Börnstein.

I. Musatti und **A. Pichetto**, *Die Transformatorenöle und die Methoden zu ihrer Prüfung*. Vf. unterwirft die bisherigen Methoden zur Best. der Verteerungszahl krit. Betrachtung u. macht selbst Verss. über die Bedingungen, durch die die Oxydation der Öle in den Transformatoren beeinflußt wird. Sieben verschiedene Ölproben — Erdöldestillate — wurden in geeignetem App. 300 Stdn. lang unter Luftzutritt erhitzt u. dann die entstandenen festen Oxydationsprodd. mit PAe. ausgefällt, ausgewaschen u. gewogen; die Menge derselben wuchs mit höheren Erhitzungstempp. Dagegen ergab sich aus der Best. der Br-, J- u. Formolitzahlen kein direkter Zusammenhang zwischen der Menge der ungesätt. u. cycl. KW-stoffe u. dem Grade der Verharzbarkeit. (Annali Chim. Appl. **15**. 238—65.) Börnstein.

G. Petrow und **A. Danilowitsch**, *Über die Oxydation von Mineralölen*. Literaturübersicht über die Verss. zur Oxydation von Mineralölen zu Fettsäuren. Aus eigenen Verss. der Vff. geht hervor, daß bei der Luftoxydation neben Paraffin- u. Naphthensäuren auch ungesätt. KW-stoffe entstehen. Die von Franz Fischer angegebene Reinigungsmethode durch Oxydation für Mineralöle wird als unbrauchbar bezeichnet. (Seifensieder-Ztg. **53**. 280—81. 297—98. Moskau, Karpoff-Inst. f. Chemie.) Heller.

J. Marcusson und **W. Bauerschäfer**, *Die Autoxydation der Mineralöle und die Bestimmung der Verteerungszahl*. Ein n. Transformatorenöl u. ein mit rauchender H_2SO_4 gereinigtes Weißöl wurden je 70 Stdn. bei 120° durch Einleiten von O_2 oxydiert. Die nach Verseifung u. Ansäuern abgeschiedenen Säuren waren bei dem Transformatorenöl dunkelbraun, zäh, u. bestanden zu 60% aus in Bzn. l. öligen Säuren von D. 1, VZ. 130, Acetylzahl 58, nicht formolitbildend, wahrscheinlich aus Oxynaphthensäuren bestehend. Der Rest von 40% war unl., asphaltartig, hatte ähnlich hohe D., VZ. 269,

Acetylzahl 127 u. hatte sich wohl aus ungesätt. KW-stoffen durch Zusammenschluß je zweier Moleküle unter Einlagerung von O gebildet. Das aus dem Weißöl (dessen Verteerungszahl 14,5 betrug!) abgeschiedene Säuregemisch war rein ölig u. braun. In Bzn. waren 10% unl. Die l. Säuren hatten SZ. 121, VZ. 240, Acetylzahl 44, D. 1,014. Keine Formolitbildung. — Da die Best. der Verteerungszahl auf dem angewendeten Wege langwierig ist, so haben Vff. folgendes neue Verf. ausgearbeitet u. seine Brauchbarkeit erwiesen: 50 g Öl werden mit 10 g Katalysator (erbsengroße Bimssteinstücke, getränkt mit Lsg. von 0,7 g Ätznatron in 10 g W. u. bei 105° getrocknet) 24 Stdn. bei 120° in einem 200 ccm-Erlenmeyer erhitzt. Nach Erkalten Erwärmen mit 50 ccm alkoh. Lauge, Schütteln, wodurch die Lauge aus den Bimssteinen herausgelöst wird, Ansäuern u. Ausziehen mit Bzl., woraus nach Auswaschen der Mineralsäure die Teerstoffe erhalten werden. (Chem.-Ztg. **50**. 263—64. Berlin-Dahlem, Materialprüfungsamt.) He.

W. Allner, *Die Verdunstung der Mineralöle und ihre Bedeutung für die Praxis der ölbenetzten Luftfilter.* Vortrag. Auf Grund früherer u. eigener Unterss., deren Ergebnisse in mehreren Tabellen zusammengefaßt sind, schließt Vf., daß infolge der bei gewöhnlicher Temp. geringen Verdunstungsfähigkeit von Mineralschmierölen eine Verölung der durch Ringfilterzellen streichenden Luft unter n. Verhältnissen nicht eintritt. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 16—20. Berlin.) Heller.

Fritz Evers, *Der Einfluß von Wärme auf Mineralöl.* I. *Die Zersetzungsprodukte des Öls durch den elektrischen Lichtbogen.* (Vgl. Evers, Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 659; C. **1925**. II. 1645.) Die Prodd. der Zers. von Mineralöl, in dem ein Lichtbogen einer Spannung von 15000 Volt u. 50 Perioden/sec. gebrannt hatte, waren Gase, leichtfl. Öle u. Schlamm, der wahrscheinlich das Polymerisat eines in den Gasen nachgewiesenen KW-stoffes enthält, von dem bisher das Bromid, $C_6H_4Br_8$ in weißen, flachen Sechsecken vom F. 181° rein dargestellt wurde. Die Gase bestehen im übrigen zu 50% aus H, 3,4% N, 0,9% O, 1,0% CH_4 u. 44,4% ungesätt. Verbb., vorwiegend Acetylen. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **4**. 324—34. 1925. Siemensstadt, Forschungslab.) Heller.

—, *Schmiermaterialprüfung durch Reibungsversuche auf Ölprobiermaschinen.* Der Vergleich der Versuchsergebnisse einer größeren Anzahl von *Schmierölen* zeigt, daß nur bei Mineral-Maschinenölen eine erkennbare Abhängigkeit zwischen der Viscosität u. der Reibung besteht; bei Fett- u. Zylinderölen ist kein Zusammenhang nachweisbar. Es bestätigte sich, daß die Viscositätsmessungen nach Engler bei 20° deutlichere Unterscheidung als bei höheren Tempp. erlaubten. Starre Fette u. Schmierextrakte verhalten sich wie fette Öle u. Zylinderöle. (Mitt. Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem. Neue Folge. Heft **1**. 20—24.) Börnstein.

Charles van Brunt, *Vorrichtung zur Einhaltung langsamer Bewegung. Konstanter, langsamer Ausfluß von Flüssigkeiten.* Beschreibung einiger Verbesserungen an einem früher (Ind. and Engin. Chem. **17**. 416; C. **1925**. II. 117) mitgeteilten Apparat. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 966. 1925. Schenectady [N. Y.].) Grimme.

R. A. Wischin, *Einiges über Schmierölfabrikation.* Vf. bespricht eingehend die Bedingungen, die zu einer einwandfreien Fabrikation von Schmierölen erforderlich sind. Im weiteren werden die Raffination u. Bleichprozesse besprochen. (Petroleum **22**. 61—63. München.) Reiner.

Karl Wolf, *Die Bedeutung neuzeitlicher Schmiermitteltechnik für die Energieersparnis im Betrieb, mit besonderer Berücksichtigung der Lagerschmierung.* Eingehende Besprechung der Bedingungen zur Erzielung einer rationellen Verarbeitung von Schmiermitteln. (Petroleum **22**. 202—06. Wien.) Reiner.

Carl Schantz, *Wirtschaftlich notwendige Erfahrungen bei der Holzkonservierung.* Vf. berechnet unter Berücksichtigung des bei jeder Holzart verschieden großen Anteils an Splint- u. Kernholz, des Umstandes, daß nur ersteres das Imprägnierungsmittel aufnimmt, u. der Lebensdauerverlängerung des Holzes durch einen gewissen Bruch-

teil der Vollimprägnierung die Menge Teeröl, deren Anwendung in jedem Einzelfalle zu einer wirtschaftlichen Holzkonservierung erforderlich ist. (Brennstoffchemie **7**. 1—2. Freiburg.) BÖRNSTEIN.

Ed. Goutal, *Ausnutzung der Waldabfälle.* Vf. hat ein Verf. ausgearbeitet, diese in besonderem App. trocken zu destillieren u. dann im Gemisch mit dem entstandenen Teer zu Briketts zu verarbeiten. Diese haben je nach der angewandten Zers.-Temp. eine Zus. von 90—95% C, 3,5—2% H, 5—1% O + N, 1,5—2% Asche, 16—3% flüchtige Bestandteile u. einen Heizwert von 8000—8300 W.-E. Sie sollen hauptsächlich in den leichten Gaserzeugern von Lastautos verbrannt werden. Vf. bezeichnet das Fabrikat als „*Carbonit*". (Chaleur et Ind. **7**. 158—64.) BÖRNSTEIN.

W. R. Chapman, *Gepulverter Brennstoff für Kessel und Öfen.* II. (I. vgl. Fuel **4**. 349; C. **1925**. II. 2035.) Bespricht die durch verschiedene Eigenschaften, besonders Aschengehalt der Kohle hervorgerufenen Erscheinungen bei der Staubfeuerung. (Fuel **4**. 396—400.) BÖRNSTEIN.

R. von Walther und **H. Steinbrecher**, *Untersuchungen über das Verhalten des Kohlenstaubes bei der Verbrennung.* III. Mitt. (II. Mitt. Braunkohlenarchiv **8**. 28; C. **1924**. II. 2306.) Außer den früher ermittelten Faktoren (W.-, Aschegehalt, Korngröße, Gehalt an flüchtigen Bestandteilen usw.) spielt auch die chem. Zus. der flüchtigen Bestandteile u. die Lage der Hauptentteerungszone eine Rolle. Unter Hauptentteerungszone verstehen Vff. das Temperaturintervall, in welchem sich die B. des Teeres vollzieht. Die Einflüsse dieser Faktoren überschneiden sich. Zur Beurteilung der Explosionsfähigkeit müssen deshalb die einzelnen Faktoren (gesamte Gasmenge, Zus. des Gases, absol. Mengen an brennbaren u. nicht brennbaren Gasen, Hauptentteerungszone) gegeneinander abgewogen werden. (Braunkohlenarchiv **9**. 52—58. 1925. Freiberg i. Sa., Chem. Abt. d. Braunkohlenforschungs-Inst.) BIELENBERG.

R. J. Sarjant, *Industrielle Feuerungen.* VI.—VIII. Mitt. (V. vgl. Fuel **4**. 232; C. **1925**. II. 1323.) Genaue Erörterung der beim Bau u. Betriebe industrieller, hauptsächlich metallurg. Öfen in Betracht kommenden Gesichtspunkte. (Fuel **4**. 276—85. 328—36. 383—95.) BÖRNSTEIN.

J. T. Dunn, *Die Asche aus Kohlenstaubheizungen.* Die Behauptungen, daß die Flugasche aus Kohlenstaubfeuerungen durch Ablagerungen auf der nächsten Umgebung Schaden anrichte, sind nicht gerechtfertigt. Diese Asche ist so feinkörnig, daß sie durch den Luftzug auf sehr weite Strecken verteilt wird. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T. 60—61.) BÖRNSTEIN.

N. Dobrowolski, *Verbrennung von Masut im Dieselmotor der russischen dieselelektrischen Lokomotive.* Durch Versuchsfahrten wurde nachgewiesen, daß in der Diesellokomotive Masut mit gleichem Brennstoffverbrauch u. gleichem Gesamtwirkungsgrad wie Motorennaphtha verwendet werden kann. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70**. 527 bis 528. Moskau.) NEIDHARDT.

G. E. Foxwell und **R. V. Wheeler**, *Die Untersuchung von Koks.* II. (I. vgl. Fuel **4**. 353; C. **1925**. II. 2038.) Beschreibung u. Kritik der Methoden zur Best. der Verbrennlichkeit, der Reaktionsfähigkeit u. des Entzündungspunktes von *Koks.* (Fuel **4**. 410—13. Sheffield.) BÖRNSTEIN.

Lloyd E. Jackson, *Technische Anforderungen an Trockenreinigungsnaphtha.* Die Naphtha soll frei von W. u. Schmutz u. farblos sein, muß negative Doktorprobe geben, soll höchstens 2% in konz. H_2SO_4 Lösliches enthalten, Kp. 137,8—204,5°, darf nicht sauer reagieren, keine aromat. KW-stoffe enthalten u. muß angenehmen Geruch haben. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 237—38. Pittsburgh [PA.].) GRIMME.

C. A. Neusbaum, **P. L. De Verter** und **E. W. Dean**, *Ein tragbarer Apparat für Nachweis und Messung kleiner Mengen Petroleumdampf.* App. zur Unters. der Luft in den Tanks der Petroleumschiffe auf Freiheit von mehr als 0,2% KW-stoffdampf. (Ind. and. Engin. Chem. **18**. 183—85.) BÖRNSTEIN.

R. Kattwinkel, *Beiträge zur Kenntnis des Verdickungsvorganges bei dem Benzolwaschöl.* 3. Mitteilung. *Zur Bewertung des Benzolwaschöls im Kokereibetriebe.* (Vgl. Gas- u. Wasserfach **67**. 474; **68**. 323; C. **1924**. I. 2939. **1925**. II. 999.) Zur Beurteilung des Verdickungsgrades eines Waschöls ist die Siedeanalyse, d. h. Best. des Prozentgehalts an Destillaten zwischen 200 u. 300°, nicht genügend; geeigneter ist die Ermittelung des Viscositätsgrades. Zu diesem Zwecke zerlegt Vf. die Dest. in die zwei Fraktionen 200—250° u. 250—300° u. nennt das umgekehrte Verhältnis ihrer Prozentzahlen den Verdickungsquotient V. Q. Dieser ist für Frischöl <1, für Betriebsöl >1. Daraus läßt sich durch eine graph. Methode die Viscosität nach Englergraden in guter Übereinstimmung mit der direkten Messung am Viscosimeter ableiten. (Brennstoffchemie **7**. 123—24. Gelsenkirchen.) Börnstein.

E. R. Weaver, **J. H. Eiseman** und **G. B. Shawn**, *Ein Verfahren zur Prüfung von Gasapparaten und Bestimmung der Sicherheit hinsichtlich der Bildung von Kohlenoxyd.* Zur Prüfung von *Gasherden* u. *-öfen* auf ihre Sicherheit bestimmt man die Luft- u. Gasmengen, bei denen vollständige u. unvollständige Verbrennung stattfindet, die Flamme durchschlägt u. ausgeblasen wird u. zeichnet aus den Werten das Diagramm. Das Diagramm dient auch zur Ermittlung der richtigen Bauart, Einstellung u. Sitzes des Brenners. Die Best. des Gehaltes an *CO* in den Verbrennungsgasen geschah auf elektr. Wege (vgl. Berry, Brumbaugh, Moulton, Eiseman u. Shawn, Bureau of Standards, Technologic Paper Nr. 193 u. 222). Die Ergebnisse der Unters. einer Anzahl Gasapp. werden erörtert u. durch Kurvenbilder veranschaulicht. (Department of Commerce, Technologic Papers of the Bureau of Standards **1926**. Nr. 304. 30 Seiten. Sep.) Jung.

H. Winkelmann, *Die Feststellung des CO- und CO_2-Gehaltes von Generatorgas.* Beschreibung üblicher Verff. (Gas-Industrie **28**. 35—37. Ratibor.) Wecke.

Soc. de Recherches et de Perfectionnements Industriels, Frankreich, *Reinigung aschehaltiger Brennstoffe* durch Zerkleinern u. Umrühren in einem W.-Ölgemisch. (**F. P. 601177** vom 22/10. 1924, ausg. 24/2. 1926.) Kausch.

Bamag Meguin A.-G., Berlin, *Flotation von Kohle, Mineralien u. dgl.* Die Flotation wird mit schaumbildenden Stoffen (z. B. Öl u. W.) in einer rotierenden Vorr. vorgenommen, in der schlangenförmige Rohre um die (Dreh-)Welle angeordnet sind, die Luft in das Gemisch einführen. (**F. P. 603297** vom 5/8. 1925, ausg. 12/4. 1926. D. Prior. 6/8. 1924.) Kausch.

Francis Maxim Crossman, V. St. A., *Bindemittel und Briketts aus Brennstoffen.* Man stellt eine Lsg. von stärkehaltigem Mehl in W. her, setzt etwas $NaNO_3$ zu, kocht sie bis zur Pastenform ein u. vermischt sie mit Sulfitcelluloselauge oder Furfurol. Dieses Bindemittel dient zur Herst. von Brennstoffbriketts. (**F. P. 601769** vom 11/4. 1925, ausg. 8/3. 1926. A. Prior. 5/12. 1924.) Kausch.

Charles Hesterman Merz, **William Mc Lellan**, Newcastle-on-Tyne, und **Edmund George Weeks**, Dunston, *Destillation von Brennstoffen bei tiefer Temperatur.* (**Aust. P. 16380** vom 12/2. 1924, ausg. 10/7. 1924. E. Prior. 3/10. 1923. — C. **1925**. I. 2348.) Oelker.

Signum A.-G., Schweiz, *Destillation bituminöser Brennstoffe.* Man führt die erforderliche Hitze stoßweise (elektr.) zu, u. setzt die Erhitzung herab oder unterbricht sie. (**F. P. 602780** vom 31/8. 1925, ausg. 26/3. 1926.) Kausch.

The Minister of the Interior, Ottawa, Ontario, Canada, übert. von: **A. T. Stuart**, Michigan, V. St. A., *Vorrichtung zum Vergasen von festen Brennstoffen.* Zur Verkokung von festen Brennstoffen wird eine Retorte verwendet, durch welche der Brennstoff kontinuierlich hindurchbewegt wird, u. in deren Wandung Elektroden zwecks Erzeugung einer Hochtemperaturzone, sowie unterhalb derselben Einrichtungen

zur Einführung von Dampf angeordnet sind. (**Can. P. 250 359** vom 4/12. 1922, ausg. 2/6. 1925.) Oelker.

Illingworth Carbonisation Co., Ltd., Manchester, und **S. R. Illingworth**, Radyr, Glamorgan, Engl., *Verkoken von Kohle.* Die Retorte, in welcher die Verkokung stattfindet, wird während der Beschickung u. evtl. auch während des Verkokungsprozesses in eine vibrierende Bewegung versetzt. (**E. P. 248 077** vom 27/11. 1924, ausg. 25/3. 1926.) Oelker.

Josef Plassmann, Deutschland, *Gemäßigte Verkohlung oder Verkokung von Brennstoffen.* Man verwendet hierbei Öfen mit Kammerbatterien, wobei eine oder mehrere Seitenwände der Kammern beweglich u. einzeln oder gruppenweise betätigt werden. (**F. P. 602 946** vom 4/9. 1925, ausg. 3/4. 1926. D. Prior. 9/1. 1925 u. 7/4. 1925.) Kau.

Fritz Seidenschnur, Freiberg i. Sa., und **Hermann Pape**, Oker a. Harz, *Agglomerieren von Kohle* gemäß Pat. 427271, dad. gek., daß den verwendeten Heißgasen ein Sauerstoffgehalt gegeben wird, der je nach der Eigenart der zu behandelnden Kohle zu bemessen ist. — Es wird dadurch ein schneller Gasdurchtritt u. damit eine schnelle Erwärmung auch bei Anwendung solcher Kohlensorten erzielt, welche die Neigung zeigen, leicht zu schmelzen. (**D. R. P. 427 898** Kl. 10b vom 6/3. 1925, ausg. 19/4. 1926. **Zus. zu D. R. P. 427271; C. 1926, I. 3294.**) Oelker.

Tarkold Ltd., Brentford, Middlesex, und **Louis Walter Low**, London, England, *Herstellung von Teer- und anderen bituminösen Emulsionen.* Man bereitet einerseits eine Mischung aus Teer, Pech, Asphalt o. dgl. mit Teerölen in solcher Menge, daß eine Lsg. nicht erfolgt, und andererseits ein Gemisch aus Casein, Harz, NaOH u. W., erhitzt dieses letztere Gemisch bis zur vollkommenen Verseifung u. vereinigt dann beide Mischungen durch langsames Eingießen der ersteren in die letztere unter beständigem Rühren. (**Aust. P. 20 442** vom 7/11. 1924, ausg. 7/5. 1925. Prior. 7/11. 1923.) Oelker.

Koppers Co., Pittsburgh, übert. von: **Frederick W. Sperr, jr.**, Pittsburgh, *Abscheidung von Naphthalin u. dgl. aus Verbrennungsgasen.* Man läßt ein Lösungsm. (Anthracenöl, Kerosin usw.) im Kreislauf durch den Gasstrom gehen u. unterwirft das Gas alsdann noch reinem Lösungsm. (**A. P. 1 578 687** vom 26/1. 1925, ausg. 30/3. 1926.) Kausch.

General Metals Recovery Co., Colorado, übert. von: **Edward W. Keith**, Denver, Colorado, *Gashauswasserreinigung* für hydrometallurg. Zwecke durch ZnO in solcher Menge, daß es mit dem $(NH_4)_2S$ ZnS bildet, das von der Fl. getrennt wird. (**A. P. 1 573 169** vom 30/9. 1924, ausg. 16/2. 1926.) Kausch.

Hentschke, Buchholz & Co., Berlin, *Herstellung von Schwefelgußmasse. Gasreinigungsmasse,* die aufgearbeitet, d. h. von ihren wertvollen Bestandteilen befreit worden ist, wird mit Schwefel gemischt. (**Oe. P. 102 563** vom 22/12. 1924, ausg. 25/2. 1926.) Kühling.

Walter E. Trent, Washington, Col., V. St. A., *Herstellung von Wassergas.* In einen mit Koks beschickten Wassergaserzeuger werden nacheinander Dampf u. Luft eingeleitet. (**Can. P. 250 914** vom 12/5. 1924, ausg. 23/6. 1925.) Oelker.

Arthur Graham Glasgow, Westminster, *Carburiertes Wassergas.* In Kammern wird die Gesamtmenge des CO in den Generatorblasegasen verbrannt, bis die erforderliche Temp. in den Kammern erreicht ist, worauf man den Rest der Blasegase (den reichsten Anteil) mit dem carburierten Wassergas mischt. (**E. P. 226 630** vom 5/10. 1923, ausg. 22/1. 1925.) Kausch.

Hakol Ltd., London, übert. von: **John Edward Hackford**, London, *Herstellung von Ölgas.* (**Can. P. 252 606** vom 13/12. 1923, ausg. 11/8. 1925. — C. **1925**. I. 2524.) Oelker.

Oskar Linker, Leipzig-Gohlis, *Umwandlung von Rohtorf in ein kohlenähnliches Produkt.* Man zerkleinert den Rohtorf in Ggw. von W., dem zwecks Erhöhung der

Filtrationsfähigkeit ein Salz, z. B. $FeSO_4$, zugesetzt wird, führt die M. durch eine Reihe von Filterzellen, u. unterwirft die aus den letzten entnommene harte M. der Einw. von Dampf. (**A. P. 1 580 058** vom 23/7. 1925, ausg. 6/4. 1926.) OELKER.

Friedrich Haas, Wien, *Umwandlung von Rohtorf in einen hochwertigen Brennstoff.* Der Rohtorf wird unter erheblichem Wasserzusatz, gegebenenfalls nach Beifügung adstringierender Substanzen, zerkleinert, die so erhaltene M. in Filterzellen eingedrückt u. in diesen bis zur Entstehung von Formlingen gepreßt, worauf diese zur Einschrumpfung sich selbst überlassen werden. (**Oe. P. 102 828** vom 30/3. 1921, ausg. 26/4. 1926.) OELKER.

Barber Asphalt Company, Philadelphia, Pennsylvania, übert. von: **Charles N. Forrest**, Rahway, **Harold P. Hayden**, Baritan Township, New Jersey, und **Orin R. Douthett**, Beaver Falls, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von Sulfosäuren.* Die bei der Dest. von *Gilsonit* erhältlichen Rohöle werden in üblicher Weise mit H_2SO_4 66° Bé. von Verunreinigungen, wie ungesätt. KW-stoffen u. Basen, befreit u. der Rückstand mit rauchender H_2SO_4 behandelt. — Die entstandenen *Sulfosäuren* u. deren NH_4- u. Alkalisalze sind in W., Bzl., A., Petroleumnaphtha l. u. finden zur *Fettspaltung* sowie als *Reinigungs-* u. *Emulgiermittel* Verwendung. (**A. P. 1 578 235** vom 28/8. 1919, ausg. 23/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Barber Asphalt Co., Philadelphia, übert. von: **Charles N. Forrest**, Rahway, N. J., *Behandeln von Gilsonit.* Man zersetzt durch Erhitzen Gilsonit, steigert die Temp. bis unter die der N_2-Bindung in dem Koks, u. erhält Feuergase, NH_3 u. Öldampf. Dann wird die Temp. auf 550° F. reduziert. (**A. P. 1 573 764** vom 19/8. 1919, ausg. 16/2. 1926.) KAUSCH.

Barber Asphalt Co., Philadelphia, Pennsylvan., übert. von: **Charles N. Forrest**, Rahway, N. J., *Gilsonitprodukte.* Gilsonit. Öl von der D. 0,875 bei 60° F., rotbraun mit grüner Fluorescenz in frischem Zustande, wird beim Stehen schwarz, siedet bei 140—700° F., von unangenehmem Geruch, enthält hochschmelzendes Wachs u. ungesätt. KW-stoffe. (**A. P. 1 573 765** vom 19/8. 1919, ausg. 16/2. 1926.) KAUSCH.

Benzonaftène, übert. von: **Domenico Romoli-Venturi**, Mailand, *Einrichtung zur Behandlung von schweren Ölen und Fetten zwecks Gewinnung von Brenngas und petroleum- und naphthaähnlichen Produkten.* (**Can. P. 252 580** vom 3/3. 1925, ausg. 11/8. 1925. — C. **1925**. II. 2335.) OELKER.

Benzonaftène, übert. von: **Domenico Romoli-Venturi**, Mailand, *Gewinnung von leichten Kohlenwasserstoffen aus Ölen und Fetten.* (**Can. P. 252 581** vom 3/3. 1925, ausg. 11/8. 1925. — C. **1925**. II. 590.) OELKER.

Benzonaftène, übert. von: **Domenico Romoli-Venturi**, Mailand, *Apparat zur Gewinnung von flüssigen Kohlenwasserstoffen und Brenngasen.* (**Can. P. 252 582** vom 3/3. 1925, ausg. 11/8. 1925. — C. **1925**. II. 2336.) OELKER.

Willard C. Averill, jr., Houston, Texas, *Trennen von Kohlenwasserstoffen.* Man verdampft das Gemisch, kondensiert z. T. die KW-stoffdämpfe u. gleichzeitig die Wasserdämpfe, unterwirft die verbleibenden Dämpfe der Einw. der zuerst kondensierten KW-stoffe. (**A. P. 1 577 440** vom 7/10. 1922, ausg. 23/3. 1926.) KAUSCH.

Sinclair Refining Co., New York, übert. von: **Edward W. Isom**, Loenst Valley, N. Y., *Cracken von Kohlenwasserstoffölen.* Man läßt das Öl durch eine Heizvorr. strömen, in der es auf Cracktemp. durch darüber hinströmende h. Gase gebracht wird. Die Dämpfe des gecrackten Öles werden einer Rückflußvorr. zugeführt. (**A. P. 1 578 035** vom 19/6. 1925, ausg. 23/3. 1926.) KAUSCH.

Standard Development Co., Delaware, übert. von: **Edgar Milton Clark**, New York, *Pyrogenesis von Petroleumölen.* Man teilt zwei Ölvolumina unter Druck in einem Digester ab, erhitzt das eine, führt dessen Dämpfe in das andere, kühlt letzteres zwecks Kondensation der Dämpfe der gewünschten Prodd. der Pyrogenesis ab. Alsdann führt man die durch die Dämpfe im zweiten Teile verdrängte Ölmasse in die

erste Ölmasse usw., bis die zweite M. einen geringeren Kp. angenommen hat. (**A. P. 1 578 802** vom 3/7. 1919, ausg. 30/3. 1926.) KAUSCH.

Gustav Egloff, Chicago, *Behandeln von Öl.* KW-stoffe von verhältnismäßig hohem Kp. werden in solche von niedrigerem Kp. übergeführt, indem man das Öl elektr. auf die Cracktemp. erhitzt, die Dämpfe durch einen Luftkondensator leitet, dann in das Öl zurückströmen läßt, worauf man sie zu einem Kondensator strömen läßt u. das Öl unter selbsterzeugtem Überdruck erhält. (**A. P. 1 579 601** vom 26/4. 1917, ausg. 6/4. 1926.) KAUSCH.

Standard Oil Co., übert. von: **Francis Mitchell Rogers**, Whiting, Ind., **Max George Paulus**, Casper, Wyoming und **Robert Edward Humphreys**, Whiting, Indiana, *Bildung niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe.* Fl. Petroleum wird in einem geschlossenen Behälter auf 740—810° F. erhitzt u. über der Flamme eine Dampfatm. von wenigstens 4% des gewünschten Produkts mit dem Kp. zwischen 250—400° F. gehalten. Unter Druck findet eine B. von Naphthafraktionen von weniger als 250° F. statt. (**Can. P. 254 448** vom 12/6. 1924, ausg. 6/10. 1925.) KAUSCH.

V. L. Oil Processes, Ltd., **O. D. Lucas** und **E. L. Lomax**, Westminster, *Spalten (Cracken) von Kohlenwasserstoffen.* Man erhitzt die fl. KW-stoffe in einer Kammer unter Druck auf eine zur Spaltung genügende Temp., leitet die Destillationsprodd. durch einen Rückflußkühler, von dem die kondensierten schwereren Prodd. wieder in die Destillationskammer zurückfließen, während die Dämpfe in eine Expansionskammer strömen, aus welcher abgeschiedene Fl. durch einen Kühler zu den Sammlern für Brennöl fließt. Die Dämpfe strömen weiter durch einen Dephlegmator, u. einen Dampfreinigungsapp. in einen Kondensator, von dem das Kondensat in Aufnahmebehälter für das Leichtöl abfließt. (**E. P. 248 115** vom 9/12. 1924, ausg. 25/3. 1926.) OE.

Trent Process Corporation, übert. von: **W. E. Trent**, Washington, *Spalten von Kohlenwasserstoffen.* (**Schwz. P. 99 770** vom 8/8. 1921, ausg. 16/6. 1923. — C. **1922**. IV. 283.) FRANZ.

Standard Oil Co., New York, übert. von: **James B. Rather**, Brooklyn, N. Y., *Entschwefeln von Petroleumölen.* Man löst H_2S in dem Öl, mischt es mit einem Gemisch von NaOH u. PbO; das gebildete PbS dient zur Förderung der Rk. zwischen den Bestandteilen des Öles. (**A. P. 1 580 531** vom 9/5. 1923, ausg. 13/4. 1926.) KAUSCH.

Huiles, Goudrons et Dérivés, Frankreich, *Raffinieren von flüssigen, ungesättigte Verbindungen enthaltenden Verbindungen.* Man dest. das Rohprod. in einem gewöhnlichen ein Rührwerk enthaltenden App. mit 1—2% wasserfreiem $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$ oder $AlCl_3$. (**F. P. 601 172** vom 22/10. 1924, ausg. 24/2. 1926.) KAUSCH.

Gulf Refining Co., Pittsburgh, übert. von: **George L. Prichard** und **Herbert Henderson**, Port Arthur, Texas, *Kontinuierliche katalytische Destillation.* Um tiefer sd. KW-stoffe aus höher sd. KW-stoffen zu erzeugen, wird eine Menge der letzteren in Ggw. von $AlCl_3$ dest., die Dämpfe der höher sd. KW-stoffe u. des Katalysators kondensiert, ein anderer Teil der höher sd. KW-stoffe in gleicher Weise dest. u. das vorher erhaltene Kondensat mit dem Kondensat der zweiten Dest. gemischt. Die bei der ersten Dest. erhaltenen Dämpfe niedrig sd. KW-stoffe werden schließlich kondensiert. (**A. P. 1 577 871** vom 14/2. 1922, ausg. 23/3. 1926.) KAUSCH.

Sharples Specialty Co., Philadelphia, übert. von: **Eugene E. Ayres, jr.**, Chester, Pennsylvan., *Aufheben von Emulsionen.* (**A. P. 1 570 987** vom 2/4. 1921, ausg. 26/1. 1926. — C. **1922**. IV. 282.) KAUSCH.

Fred Curtis Thornley, **Frank Ford Tapping** und **Otto Reynard**, London, *Emulsionen.* (**Can. P. 252 659** vom 7/6. 1924, ausg. 11/8. 1925 und **Aust. P. 16 118** vom 25/1. 1924, ausg. 24/6. 1924. E. Prior. 26/1. 1923. — C. **1925**. I. 2522.) OELKER.

Asphalt Cold Mix Ltd. und **Hugh Alan Mackay**, London, *Bituminöse Emulsionen.* Man versetzt geschmolzene oder fl. bituminöse Substanzen, z. B. mexikan.

Asphalt, mit einer kleinen Menge eines Eiweißspaltungsprod. u. verrührt dieses Gemisch mit h. W. (**Aust. P. 19 922** vom 6/10. 1924, ausg. 9/4. 1925.) Oelker.

Gulf Refining Co., Pittsburgh, übert. von: **Almer Mc Duffie Mc Afee**, Port Arthur, Texas, *Fertigstellung von Ölen.* Schweröle werden mit $AlCl_3$ dest., bis ein Teil der Öle in flüchtige Öle übergeführt ist u. man entfernt die hochsd. Öle. (**A. P. 1 578 051** vom 20/1. 1922, ausg. 23/3. 1926.) Kausch.

N. H. Freeman, London, *Gewinnung von Mineralölen.* Ölschiefer u. andere ölhaltige Erden werden fein gemahlen u. dann in dünnen Schichten auf eine Temp. von etwa 350° F. erhitzt, wodurch alle Feuchtigkeit aus den Erden entfernt wird. Danach extrahiert man letztere mit einem Öl, welches sich unter 300° F. nicht wesentlich verflüchtigt, wie z. B. Petroleum, u. trennt dann die Lsg. von den festen Bestandteilen durch Filtrieren oder Zentrifugieren. (**E. P. 248 014** vom 4/9. 1924, ausg. 25/3. 1926.) Oelker.

G. S. Hay, London, *Herstellung bituminöser Emulsionen.* Man verrührt mit der verflüssigten, auf 175—230° F. erhitzten bituminösen Substanz, z. B. *Asphalt*, etwa 10°/₀ eines Emulgierungsmittels, z. B. Gummitraganth, Agar-Agar o. dgl. u. h. W. mit oder ohne Zusatz einer Alkalilsg., wobei die genannten Emulgierungsmittel z. T. durch eine Fettsäure ersetzt werden können. (**E. P. 239 120** vom 31/5. 1924, ausg. 18/9. 1925.) Oelker.

Laval Separator Co., New York, übert. von: **Earl Petty**, Winfield, Kansas, *Abscheidung von Wachs aus dem Schmieröl.* Das Gemisch wird mit einem leichten Petroleumdestillat verd., mit Säure behandelt, der Säureschlamm entfernt, dann wird das Gemisch mit Alkali behandelt, zentrifugiert, mittels eines Entfärbungsmittels entfärbt u. von dem schwereren Anteil u. dem Entfärbungsmittel getrennt, schließlich das Wachs durch Temperaturerniedrigung abgeschieden u. das Ganze zentrifugiert. (**A. P. 1 577 852** vom 24/8. 1921, ausg. 23/3. 1926.) Kausch.

Standard Development Co., New York, übert. von: **Herbert L. Johnson**, Brooklyn, *Schmiermittel*, welches aus 20°/₀ des Natriumsalzes von sulfurierten Petroleum-KW-stoffen, 5°/₀ Talg u. 75°/₀ W. zusammengesetzt ist. (**Can. P. 250 378** vom 26/5. 1924, ausg. 2/6. 1925.) Oelker.

Illinois Graphite Co., Chicago, übert. von: **Howard Norman Copthorne**, Winnetka, Ill., V. St. A., *Schmiermittel*, welches aus einer Suspension von entflocktem Graphit in einem Destillat besteht, das durch Cracken von Pentadecan erhalten wird u. eine D. von etwa 0,843 bei 60° F. zeigt. (**A. P. 1 580 233** vom 5/6. 1924, ausg. 13/4. 1926.) Oelker.

Merco Nordstrom Valve Company, übert. von: **Sven Johan Nordstrom**, San Francisco, Calif., *Schmiermittel.* (**Can. P. 251 989** vom 11/6. 1924, ausg. 21/7. 1925. — C. **1925**. II. 122.) Oelker.

Don C. Atkins, Denver Colorado, V. St. A., *Überziehen von Holz, Metall, Mauerwerk usw.* Man verwendet eine Mischung von Chlorschwefel u. einem trocknenden Öl, Leinöl, erforderlichenfalls unter Zusatz von Gasolin. (**A. P. 1 575 521** vom 2/5. 1922, ausg. 2/3. 1926.) Franz.

Rudgyard I. Smith, Washington, V. St. A., *Holzkonservierung.* Das zu konservierende Holz wird zunächst mit einer h. Lsg. von $FeSO_4$ u. dann mit einer Lsg. behandelt, welche neben $CuSO_4$ Gerbsäure enthält. (**A. P. 1 467 819** vom 19/9. 1922, ausg. 11/9. 1923.) Kühling.

Hans Neubauer, Kamenne Zehrovice b. Kladno, Tschechoslowakei, *Konservieren von Holz.* Man überzieht das Holz mit einer dünnen, luftdichten Schicht von Zement, $CaSO_4$ oder Mörtel, denen wss. Desinfektionsmittel, wie Steinsalz-, $FeSO_4$-, $CuSO_4$-, Zn- oder Hg-Salzlsgg. oder ähnliche fäulniswidrige Stoffe, beigemischt sind. Das Verf. eignet sich besonders zum Konservieren von *Grubenhölzern.* (**A. P. 1 576 209** vom 17/9. 1925, ausg. 9/3. 1926. **F. P. 600 700** vom 11/7. 1925, ausg. 12/2. 1926.) Scho.

John Griffith Peake, Sydney, Neu-Süd-Wales, Australien, *Holzkonservierungsmittel*, bestehend aus Lsgg. von Resinaten, Stearaten, Oleaten oder Palmitaten des Cu oder anderer Schwermetalle, wie Pb, Zn, Hg, in niedrig sd. Mineralölen geringer Viscosität u. Oberflächenspannung. — Das Mittel findet in üblicher Weise zum Schutz von Hölzern aller Art gegen Insekten, wie Bohrwürmer oder Ameisen, Anwendung. (**Aust. P. 20 214** vom 24/10. 1924, ausg. 17/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Hugo Strache und **Günther Polcich**, Wien, *Schachtofen zur Verkohlung von Holz.* Der Ofen ist dad. ausgezeichnet, daß eine ständig betriebene, innerhalb des Schachtes oder Wand an Wand daneben liegende Feuerung ihre Gase im Zusammenspiel mit Dampf- oder Wassereinlaßstellen so verteilt in die Verkohlungszone abgibt, daß die Temp. in dieser durch entsprechenden Betrieb der Feuerung u. Ein- u. Abstellen der Dampf- u. Wassereinlässe schnell u. einfach auf Entstehung CO_2- oder CO-haltiger Destillationsgase einstellbar ist. (**D. R. P. 427 587** Kl. 10a vom 24/11. 1922, ausg. 12/4. 1926. Oe. Prior. 13/11. 1922.) OELKER.

General Motors Corporation, Detroit, Michigan, übert. von: **Thomas Midgley, jr.**, Dayton, Ohio, *Motortreibmittel*, welches aus 50% A. u. 50% gecracktem Gasolin, das 42% gesätt. Paraffinverbb. u. 8% Olefine enthält, zusammengesetzt ist. (**A. P. 1 578 201** vom 28/2. 1920, ausg. 23/3. 1926.) OELKER.

Waverley Oil Works Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: **Joseph E. Babb**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Motortreibmittel*, welches aus einem bekannten Motorbrennstoff u. einer Lsg. von einer Bleiharzseife in Gasolin besteht. Durch den Zusatz der Bleiseife soll die Wrkg. des Treibmittels verbessert u. dessen Gesundheitsschädlichkeit verringert werden. (**A. P. 1 579 801** vom 15/12. 1924, ausg. 6/4. 1926.) OE-

Waverley Oil Works Co., Pittsburgh, übert. von: **Joseph E. Babb**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Motortreibmittel.* In den üblichen Motorbrennstoffen, wie Bzn., Gasolin, wird eine aus Harz, Bleiglätte, Ölsäure u. Paraffinöl hergestellte Seife gel., wodurch die Wirksamkeit des Treibmittels verbessert wird. (**A. P. 1 579 802** vom 14/2. 1925, ausg. 6/4. 1926.) OELKER.

Waverley Oil Works Co., Pittsburgh, übert. von: **Joseph E. Babb**, Pittsburg, Pa., V. St. A., *Motortreibmittel.* Man vermischt eine aus Harzöl, PbO u. Ölsäure hergestellte Seife mit Nitrobenzol o. dgl. u. löst diese Mischung in den üblichen Motorbrennstoffen. — Das Klopfen des Motors soll dadurch verhindert werden. (**A. P. 1 579 803** vom 22/4. 1925, ausg. 6/4. 1926.) OELKER.

General Motors Corp., Detroit, Michigan, übert von: **General Research Corp.**, Dayton, Ohio, übert. von: **Charles F. Kettering** und **Thomas Midgley jr.**, Dayton, Ohio, *Motortreibmittel*, welches aus Petroleum, Gasolin u. einer kleinen Menge Anilin besteht. (**Can. P. 251 326** vom 23/6. 1919, ausg. 30/6. 1925.) OELKER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Motortreibmittel.* An Stelle von rohem, synthet. Methylalkohol, der durch Red. von Kohlenoxyden erhalten wird, werden die anderen bei der katalyt. Red. von Kohlenoxyden erhaltenen, sauerstoffhaltigen, organ. Verbb. öliger Beschaffenheit, die im wesentlichen aus höheren Alkoholen, insbesondere i-Butylalkohol, bestehen, verwendet. (**E. P. 218 622** vom 8/5. 1924, ausg. 27/8. 1924. Prior. 2/7. 1923. **Zus. zu E. P. 229714; C. 1926. I. 2508.**) RÖ.

G. **Kraitzschier**, Teplitz, *Motortreibmittel*, bestehend aus Bzn., Bzl. oder einem anderen fl. KW-stoff u. einer nichtsauren O_2 enthaltenden Substanz (z. B. Eucalyptusöl o. dgl., Alkohole u. Ketone der Terpentingruppe). (**E. P. 223 604** vom 20/10. 1924, Auszug veröff. 17/12. 1924. Prior. 18/10. 1923.) KAUSCH.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin, *Flüssiger Brennstoff.* Man mischt 40% Petroleum, 55% *Hexahydrobenzol* u. 5% *Cyclohexanol* oder 90% Bzl. mit 10% Cyclohexanol. Die Mischungen sind Motortreibmittel. (**E. P. 246 094** vom 7/5. 1925, ausg. 17/3. 1926. Prior. 19/1. 1925.) KAUSCH.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Flüssiger Brennstoff.* Man erhält ein Motortreibmittel durch Erhitzen von *Tetralin* mit oder ohne H_2 oder Naphthalin mit überschüssigem H_2 in Ggw. von Tonerde, die gegebenenfalls mit anderen Metalloxyden gemischt ist, auf über 400°. Die bei unter 200° übergehende Fraktion ist das gewünschte Prod., das mit A., Bzn. o. dgl. vermischt werden kann. (**E. P. 246 182** vom 19/1. 1926, Auszug veröff. 17/3. 1926. Prior. 19/1. 1925.) Kausch.

Société anonyme „Hydrocarbures et Dérivés", Frankreich (Seine), *Herstellung eines Motortreibmittels.* Leichte Teeröle werden nach der Entwässerung in bekannter Weise von Phenolen befreit u. dann der Dest. unterworfen. Die entwickelten Dämpfe werden zwecks Entschwefelung über eine Mischung von Koks u. Kalk geleitet u. kondensiert, worauf man das Kondensat zwecks Entfernung der Äthylen-KW-stoffe u. der Pyridinbasen mit konz. H_2SO_4 wäscht, dann mit Na_2CO_3 neutralisiert u. schließlich in Ggw. von einem wasserfreien Metallsulfat rektifiziert. (**F. P. 602 434** vom 1/12. 1924, ausg. 18/3. 1926.) Oelker.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

Fred Olsen, *Die Natur der Detonation.* Hypothese über die Umwandlung der Sprengstoffe in Gase bei der Explosion. Vorschlag der Unters. von Sprengstoffen, wie Bleiazid, Knallquecksilber, Tetryl etc. im Elektronenrohr. Bringt man den Sprengstoff auf die dem elektronenemittierenden Heizdraht gegenüberliegende Platte des Elektronenrohrs u. leitet einen Elektronenstrom darauf, so können interatomige Verbände des Moleküls zerstört werden. Es kann eine Anzahl Indices γ durch Notieren der krit. Potentialdifferenz aufgestellt werden, die als quantitatives Mittel zur Beschreibung der relativen Detonationsempfindlichkeit dienen kann. Der Eintritt der Explosion ist, selbst bei sehr geringen Mengen Sprengstoff durch einen Lichtstrahl zu erkennen. Enthält ein Sprengstoff mehr als 2 Atomarten, dann ist die interatomige Bindung stärker als bei anderen. Die Hypothese soll durch Verss. geprüft werden. (Army Ordnance **5**. 515—18; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **20**. 100 bis 102. 1925.) Kast.

Voß, *Die technische Verwertung der rauchlosen Pulver.* Verss. militär. nitrocellulosehaltige Stoffe unmittelbar für friedliche Zwecke zu verwenden, werden durch die Eigenschaften der militär. Schießwollen (geringe Löslichkeit in organ. Lösungsmm., hohe Viscosität der Lsgg. in Aceton), sowie durch die Formgebung u. Zusätze (Nitroglycerin) erschwert. Die Verff. gehen auf eine Zerstörung der Form der Pulver, eine Hydrolyse der Nitrocellulose u. eine Entfernung der Nebenbestandteile hinaus. Andere versuchen die Pulver durch geeignete Zusätze direkt zur Herst. plast. MM. oder von Sprengstoffen zu verwenden. Vf. beschreibt eine Reihe empfohlener, z. T. patentierter Verff. zur Zerkleinerung u. Hydrolyse der Pulver (alkal., sauer), zur Herst. plast. MM. (Triolin usw.), sowie zur Entfernung von Nitroglycerin (kontinuierliches Extrahieren mit Ä. nach Patent der Westf.-Anhalt. Sprengst. A.-G. u. Verseifen des Nitroglycerins nach Patent der Rhein.-Westfäl. Sprengst. A.-G. usw.) (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **20**. 169—72. 1925.) Kast.

A. C. Scott, Cardiff, und **Mexico Ltd.**, Westminster, *Sprengstoffe.* Man überzieht Krystalle von Sauerstoffträgern, wie z. B. $KClO_3$, mit einem synthet. Harz, z. B. einem Phenol-Aldehyd-Kondensationsprod. oder einem Harnstoff- oder Thioharnstoff-Kondensationsprod. u. vermischt die so behandelten Krystalle event. mit anderen bekannten Sprengstoffbestandteilen, wie aromat. Nitrokörpern, Holzmehl u. dgl. (**E. P. 248 089** vom 29/11. 1924, ausg. 25/3. 1926.) Oelker.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 14. Juni 1926.

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II. Nr. 2. 14. Juli.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Max Speter, *Kritisches über die Entstehung von Lavoisiers System.* Abhandlung über die von LAVOISIER gemachten Aufzeichnungen u. Hinweis auf die Notwendigkeit genauerer Nachforschungen nach Dokumenten, auf die sich LAVOISIER in den bekannten Noten bezieht, sowie auf die Feststellung anderer für die Geschichte wichtiger Daten. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 578—82. Wehlen.) JUNG.

W. H. Keesom, *H. Kamerlingh Onnes* †. Nachruf auf den durch seine Arbeiten auf dem Gebiet tiefster Tempp. berühmten Forscher. Kurze Schilderung seines Lebenswerkes, der Gründung u. Entwicklung des kryogen. Laboratoriums u. seiner wichtigsten Arbeiten. (Physica **6**. 81—97.) FRANKENBURGER.

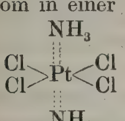
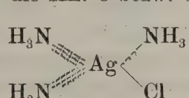
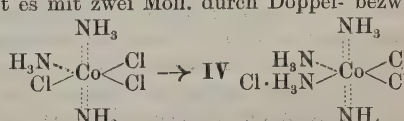
G. L. de Haas-Lorentz, *Heike Kamerlingh Onnes. 1853—1926.* Würdigung der Verdienste von KAMERLINGH-ONNES, dem Gründer des kyrogenen Instituts in Leiden. (Naturwissenschaften **14**. 441—45. Leiden.) JOSEPHY.

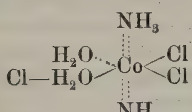
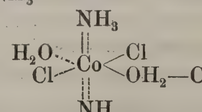
J. Palacios, *Heike Kamerlingh Onnes* †. Nachruf auf den durch seine Forschungen über tiefe Tempp. bekannten Forscher (1853—1926). (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 121—24.) SPIEGEL.

H. Ulich, *Die chemischen Kräfte im Lichte der neuesten physikalischen Forschung.* Übersicht. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 633—37. Rostock.) BEHRLE.

Hugiberth Burgarth, *Ein Beitrag zur Valenztheorie.* Vf. entwickelt eine Theorie der chem. Valenzkräfte, der er eine Scheidung der Valenzen in völlig unelektr. u. solche ionogener Art zugrunde legt. Im übrigen hält er sich an die Grundzüge der Bohrschen Theorie. Im einzelnen wird die Annahme gemacht, daß zur äußeren Kugelschale eines Atoms konstant zweimal 4 einander entgegengesetzt gerichtete unelektr. Valenzen gehören. Er entwickelt auf Grund dieser Vorstellungen einzelne Angaben für die Valenzbetätigung in gewissen Atomgruppen u. Molekeln, z. B. in der OOH-Gruppe, für den zweiwertigen C, das *Bzl.* usw. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 157 bis 163.) FRANKENBURGER.

E. Gapon, *Über den Bau der Komplexverbindungen.* Um die Unbestimmtheit der einem Element zukommenden Koordinationszahl (KZ.) einzuschränken, postuliert Vf. wieder, daß die Zahl der Nebenvalenzen gleich 8 minus Zahl der Hauptvalenzen ist u. daß in den Komplexverbb. die Nebenvalenzen stets gesätt. sind. Hat das Zentralatom in einer Verb. die KZ. 6 bezw. 4, so ist es mit zwei Moll. durch Doppel- bezw.

I  II  III 

V  VI 

dreifache Bindungen verbunden (I bezw. II). Die Anwesenheit der mehrfachen Bindungen bedingt die Fähigkeit der Verbb. mit KZ. = 6 oder 4 zu weiteren Anlagerungen. Bei Einlagerung bleibt das verdrängte Radikal nicht mehr mit dem Zentralatom,

sondern nur mit dem eingelagerten Mol. verbunden (III u. IV). Bei mehreren wetteifernden Moll. wird das von der höchsten DE. eingelagert, was Vf. mit dem Nernst-Thomsonschen Satze in Zusammenhang bringt. In Komplexverbb. höherer Ordnung betätigen sich auch die Nebenvalenzen der Zentralatome der eingelagerten Moll., z. B. des O in W., des N in NH_3. — In Verbb. mit KZ. = 6 liegen die beiden doppelt gebundenen Moll. stets in einer Ebene, die anderen 4 Moll. bezw. Radikale in einer auf ihr senkrecht stehenden Ebene. Deshalb können Verbb. von der Art $[Me(NH_3)_3X_3]$ oder $[Me(NH_3)_2X_4]$ nur in einer Stereoform existieren, während für $[Me(NH_3)_4X_2]$ zwei Stereoisomere möglich sind. Die Verb. $[Co(NH_3)_2(OH)_2Cl_2]Cl$ kann gleichfalls in nur zwei isomeren Formen existieren (V u. VI), während die Wernersche Theorie 5 voraussieht. — Für die Radikale H_2O⋯⋯, H_2O----, —OH-----H— u. H_2O=-, die Vfs. Theorie unterscheidet, findet er Mol.-Voll. 15,764, 13,512, 14,638, 12,386; die Verschiedenartigkeit ihrer Bindungsweisen wird somit bestätigt. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **1**. Wissenschaftl. Teil. 595—632. 1925. Charkow, Univ.) BIKERMAN.

J. J. van Laar, *Über die Zustandsgleichung fester Stoffe im Zusammenhang mit dem allgemeinen Ausdruck für die Energie.* II. (I. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**. 1303; C. **1926**. I. 2425.) Mathemat.-physikal. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 159—76. Tavel sur Clarens.) K. WOLF.

F. Schuster, *Studien zur Zustandstheorie der Materie.* IV.—VI. Mitt. (III. vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 46; C. **1926**. I. 2645.) IV. *Molekulargewicht und kritische Daten.* Vf. diskutiert die von BERTHELOT für das Mol.-Gew. von Fll. aufgestellte Formel $M = 11{,}4\, d \cdot \frac{T_k}{p_k\left(2 - \frac{T}{T_k}\right)}$ (T_k = krit. Temp., p_k = krit. Druck, T = beliebige Temp., d = zugehörige D.). Auf die krit. Temp. angewendet liefert diese Formel den Wert $M = 11{,}4\, d_k \cdot T_k/p_k$, der etwa um die Hälfte zu klein ist. Vf. entwickelt nun aus van Laarschen u. Herzschen Gleichungen einen Ausdruck für das Mol.-Gew. $M = c \cdot d\, \frac{T_k}{p_k[1 + \sqrt{1-m} - \frac{1}{2}(1-m)]^3}$, worin $m = T/T_k$ bedeutet. Auch diese Formel liefert auf T_k berechnet $M = c \cdot d_k\, T_k/p_k$, jedoch wird hier die Konstante c doppelt so groß wie in obigem Ausdruck (= 22,8) u. liefert also richtige Werte. Im übrigen zeigen die Konstanten für verschiedene Fll. gute Übereinstimmung; das Verhältnis der aus der Berthelotschen Gleichung erhaltenen zu den aus der hier gegebenen Beziehung entwickelten ist durchweg = 1 : 2.

V. *Betrachtungen zur Restvalenz.* Vf. zeigt, daß der Moleküldurchmesser von fl. Substanzen sich durch Kombination empir. Formeln einerseits aus Molvolumen, molekularer Verdampfungswärme u. Binnendruck, andererseits aus dem K. der betreffenden Fll. ermitteln läßt. Auch aus Oberflächenspannung u. Binnendruck läßt sich eine Beziehung für den Moleküldurchmesser finden. Für Methylalkohol ergibt sich dieser zu $0{,}41 \cdot 10^{-8}$ cm, für Äthylalkohol zu $0{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm. Vergleicht man diese Werte mit dem Molvolumen der betreffenden Substanzen, so erhält man Anhaltspunkte für die Größe der zwischen den Einzelmolekeln befindlichen Zwischenräume; diese werden um so kleiner sein, je stärker das Kraftfeld der Restvalenzen der betreffenden Fl. ist. So zeigen z. B. C_6H_{14}, C_6H_{12} u. C_6H_6 etwa gleiche Moleküldurchmesser, hingegen abnehmendes Molvolumen; somit besitzt Bzl. das stärkste Restkraftfeld, was auch mit seinem chem. Verh. im Einklang steht. Als Maß der Stärke der Restvalenz kann man den Quotienten $\frac{\text{Molvolumen beim } K}{\log K}$ ansehen; je kleiner dessen Wert, um so stärker das Restkraftfeld. Zur Assoziation neigen im allgemeinen nur Verbb., welche mindestens 2, sich kompensierende Restvalenzzentren besitzen.

Vf. führt Beispiele zu diesen Ausführungen an. Bei Substitutionen ist die Änderung des Restkraftfeldes von der Art u. Stellung des Substituenten bestimmt.

VI. *Das kritische Volumen.* Vf. weist auf die funktionellen Beziehungen zwischen dem krit. Volumen, dem Mol.-Gew. u. anderen krit. Größen sowie der van der Waalsschen Konstanten b_k hin. Durch Kombination verschiedener Ansätze gelangt er zu dem Ausdruck für das krit. Volumen $v_k = \frac{R\,T_k}{8 p_k} \frac{3 + 0{,}038\sqrt{T_k}}{1 + 0{,}038\sqrt{T_k}}$; auf Grund dieser Formel werden die v_k-Werte für 14 anorgan. u. 52 organ. Substanzen berechnet u. mit experimentell beobachteten Werten verglichen; die Übereinstimmung ist befriedigend. Weiterhin wird die Additivität der Einzelvolumina sowohl für das krit. Volumen als auch das Volumen beim Siedepunkt von verschiedenen organ. Verbb. diskutiert u. sowohl mittels der Koppschen Regel als auch auf Grund von Ansätzen van Laars Grundwerte zur additiven Berechnung des krit. Volumens aufgestellt. An Beispielen erkennt man, inwieweit diese Berechnung mit den nach obiger Formel ermittelten v_k-Werten übereinstimmt. Im allgemeinen führt die van Laarsche Berechnung zu besseren Werten. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 155—57. 188—91. 191—94. Wien, II. Chem. Inst. d. Univ.) Frankenburger.

Hartmut Kallmann, *Über die chemische Reaktion von Gasionen.* Vf. unterscheidet 3 verschiedene Arten von Rkk. im Gasraum: 1. Stoßrkk.: a) durch Elektronenstoß, b) durch Ionenstoß; 2. chem. Rkk. geladener Teilchen mit neutralen Atomen u. Moll.: a) der Elektronen, b) der Ionen; 3. Rkk. geladener Teilchen miteinander. Zur 1. Art gehören die von Franck u. Hertz (Physikal. Ztschr. **22**. 388; C. **1921**. III. 584) untersuchten Prozesse. Die 2. Art, die vom Vf. besonders ausführlich behandelt wird, ist von Lind (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 531. **45**. 2585. **46**. 2003. **47**. 2675; C. **1919**. III. 852. **1924**. II. 1050. 2515. **1926**. I. 1365) mittels einer chem. Methode untersucht worden. Die so erhaltenen Ergebnisse werden mit den nach der Ionenstrahlanalyse (vgl. z. B. Kallmann u. Bredig, Ztschr. f. Physik **34**. 736; C. **1926**. I. 1102) gefundenen verglichen. Die 3. Art spielt nur eine untergeordnete Rolle. (Naturwissenschaften **14**. 427—31. Berlin-Dahlem.) Josephy.

I. M. Kolthoff, *Die Reaktion zwischen zweiwertigem Kupfer und Jodid und zwischen Kupferjodür und Jod.* Die Rk. zwischen $CuSO_4$ u. KJ ist umkehrbar u. wird am besten wiedergegeben durch die Ionengleichung: $Cu^{\cdot\cdot} + 2\,J' \rightleftarrows CuJ + {}^1/_2\,J_2$, wie sich aus den ziemlich komplizierten Berechnungen der Gleichgewichtskonstanten, die Vf. durchführt, ergibt. Die Berechnung geht aus von der Gleichung:

$$K' = \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]\,[J']^2}{\sqrt{[J_2]}}$$

u. führt unter Einführung der Aktivitätskoeffizienten zu einer Gleichgewichtskonstanten, die mit der von Bray u. Mc Kay (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 914. 1207 [1910]) gefundenen gut übereinstimmt. U. a. geht aus den Rechnungen hervor, daß es unmöglich ist, eine Jodidlsg. vollkommen als CuJ u. J_2 auszufällen. Die Best. der Löslichkeit von Jod in Ggw. von $Cu^{\cdot\cdot}$ ermöglicht es, die Aktivität der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen zu bestimmen, was Vf. an einigen Beispielen durchführt. Mit diesen Daten ermittelt er weiterhin die Größe der Konstante $K_{J_3'} = [J']\,[J_2]/[J_3']$ u. findet, daß diese in Ggw. von geringen Mengen von Elektrolyten ebenso groß wie in Abwesenheit von diesen ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 153—61. Utrecht, Pharm. Lab. d. Univ.) Hantke.

W. Gurewitsch, *Über die Bildungsreaktion des Bariumsulfats.* Beim Zusammenfließen verd. $Ba^{\cdot\cdot}$- u. SO_4''-Lsgg. tritt die Trübung (= Tyndalleffekt) nicht augenblicklich ein, vielmehr nach einer meßbaren latenten Zeit t (vgl. Winkler, Ztschr. f. angew. Ch. **33**. 311; C. **1921**. II. 293). Ein Zusatz von HCl, NH_4Cl, KCl, $MgCl_2$ oder $FeCl_3$ erhöht t u. zwar $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ bei gleicher molarer Konz. stärker, als $Mg^{\cdot\cdot} = H^{\cdot} > K^{\cdot} =$

$NH_4^{\cdot}$. In einem Liter Lsg. sind 0,000 187 Mole K_2SO_4 u. 0,102 Mole $BaCl_2$ vorhanden: $t = 0''$. Dasselbe + 0,652 Mol. *HCl* $t = 23''$, + 2,00 Mole HCl $t = 8'$; + 1,304 Mol. *KCl* $t = 12''$; + 1,304 Mol. *NH_4Cl* $t = 17''$; + 0,75 Mol. *$MgCl_2$* $t = 25''$; + 2,055 Mol. $MgCl_2$ $t = 4'\ 30''$; + 0,172 Mol. $FeCl_3$ $t = 23''$. Ein Glycerinzusatz ändert die t nicht. — Die Krystallisation aus einer übersätt. Lsg. oder Ausflockung eines amikron. dispersen Sols sollte durch Elektrolyte beschleunigt werden; man muß also die Verlängerung von t auf eine andere Ursache zurückführen. Vf. betrachtet sie, als ein Beispiel für die Regel BRÖNSTEDs (Ztschr. f. physik. Ch. **102**. 169; C. **1923**. I. 562), wonach die Rkk. zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen durch Neutralsalze verzögert werden. Ein quantitativer Vergleich mit der Theorie ist schon deshalb unmöglich, weil die Aktivitäten der konz., vom Vf. benutzten Lsgg., nicht bekannt sind. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **1**. Wissenschaftl. Teil. 585—94. 1925. Charkow, Univ.) BKM.

I. A. Atanasiu, *Die Verschiebung des Gleichgewichts bei der Hydrolyse der Systeme TiR_4—H_2O.* Nach Besprechung der Literatur über die Entstehung von Kolloiden durch Hydrolyse schildert Vf. Verss. an *$TiCl_4$*- u. *$TiBr_4$*-Lsgg., die durch besondere Methoden auf einen niedrigen Ausgangswert des Hydrolysationsgrades gebracht wurden. Der durch Leitfähigkeitsmessung bestimmte Hydrolysationsgrad wächst mit steigender Temp. u. Verdünnung, ohne daß das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz erfüllt ist. Die Verschiebungsisothermen nähern sich 0 bei hohen Tempp. u. Verdünnungen. Messungen der Rk.-Geschwindigkeit, auf die *Pt* positiv katalysierend wirkt, ergeben eine Rk. 2. Ordnung. Sekundärrkk. zwischen dem entstandenen Kolloid u. der Lsg. erzeugen eine Reihe scheinbarer Gleichgewichte. Das Löslichkeitsprod. des Kolloids ist sehr klein. Zusatz von Elektrolyten wirkt koagulierend auf die kolloide Phase, ohne auf das Gleichgewicht einzuwirken. Durch Zusatz von A. sinkt der Hydrolysationsgrad. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucuresti **27**. 81—144. 1924. Bucarest, Univ., Inst. de Chim. Industrielle.) LESZYNSKI.

H. J. Prins, *Der Reduktionsmechanismus.* VI. (V. Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**. 1051; C. **1926**. I. 3206.) Vf. unterscheidet folgende Arten der Aktivierung von *H* bei verschiedenen Reduktionsmethoden: 1. Aktivierung der H-Atome innerhalb der von einer Metalloberfläche adsorbierten Säuremoll.; 2. B. akt. H-Atome aus adsorbierten H-Ionen; 3. B. negativer H-Ionen. Die Ursache der Aktivierung des H ist stets das Bestreben der Metalle, negative Elektronen abzugeben; als katalyt. akt. bezeichnet Vf. solche, die bei Verlust eines Elektrons nicht die n. positive Ladung annehmen, sondern bei denen Neugruppierung der inneren Elektronen innere Neutralisation bewirkt. Der Verlauf einer Red. hängt von der Verteilung der akt. Zentren auf der Metalloberfläche u. der Lebensdauer intermediärer Prodd. ab. — Vf. bestätigt seine Theorie durch Verss. über die Red. von *Benzophenon* durch *Zn*, *Zn-Amalgam*, *Al*, *Sn* bezw. *Fe* u. Essigsäure. Die Rk. verläuft sehr langsam; neben *Benzpinakon* entstehen stets beträchtliche Mengen *Benzhydrol*. Red. mit Al u. sd. alkoh. HCl oder *Al-Amalgam* u. sd. verd. A. liefert ausschließlich Pinakon. Die Ausbeute an Benzhydrol fällt mit abnehmender Reduktionsgeschwindigkeit u. mit Vergrößerung der akt. Oberfläche. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**. 1093—1100. 1925. Hilversum.) KRÜGER.

Raymond Hocart, *Über den aktiven Wasserstoff und die katalytische Hydrierung auf Entfernung.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 141; C. **1925**. I. 2364.) Zur Klärung der Frage, ob katalyt. aktivierter H_2 auf Entfernung seine akt. Eigenschaften beibehält, hat Vf. Reduktionsverss. an CuO u. MoO_3 mit u. ohne Vorschaltung von aktivierenden Katalysatoren unternommen u. dabei im Gegensatz zu MITCHELL u. MARSHALL (Journ. Chem. Soc. London **123**. 2448; C. **1924**. I. 1900) festgestellt, daß der Beginn der Red. des CuO, welcher bei gewöhnlichem H_2 bei 136—139° lag, durch Vorschalten von Katalysatoren, wie Pd, Pt, Co, Ag, Ni, Mo, Fe, Cu, Cd, Tl oder Hg nicht herabgesetzt wird. Ebenso gelang es bei gewöhnlicher Temp. nicht, MoO_3 zu

reduzieren. Eine Druckerniedrigung hat ebenfalls keinen Einfluß auf die Reduktionstemp. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 398—401.) ENSZLIN.

A. Predwoditelew, *Über die Abhängigkeit der Flüssigkeitsdichten von der Temperatur.* Vf. erbringt den Beweis, daß die empir. Formeln für die Abhängigkeit der DD. von Fll. von der Temp. von SASLAWSKY (Ztschr. f. physik. Ch. **109**. 111; C. **1924**. II. 422) u. von SCHAPOSCHNIKOW (Ztschr. f. physik. Ch. **51**. 52; C. **1905**. I. 1549) einfach aus der van der Waalschen Gleichung folgern. (Ztschr. f. Physik **36**. 557—62. Moskau, Inst. f. Physik u. Biophysik.) ENSZLIN.

K. Stachorski, *Der Molekulardruck der assoziierten Flüssigkeiten.* Vf. berechnet den inneren Druck B der Fll. nach der Gleichung $B = 427{,}8\ T_s/x \cdot V$ at. (T_s = Kp., x der Assoziationsgrad, V das Mol.-Vol. in ccm), wobei der x der früheren Mitteilung (Journ. Chimique de l'Ukraïne **1**. 111; C. **1925**. II. 1732) entnommen werden. B ist auch gleich $77{,}75\ \gamma$ (γ = Oberflächenspannung) (vgl. WALDEN, Ztschr. f. physikal. Ch. **66**. 385; C. **1909**. II. 90). Für die Capillaritätskonstante a^2 leitet Vf. eine der Waldenschen (vgl. WALDEN, Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 713; C. **1908**. II. 1801) ähnliche Gleichung $x \cdot M \cdot a^2/T_e \cdot \zeta$ = const.; M das Mol.-Gew., T_e = F., ζ der Durchmesser des Mol. bezw. des Atoms. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **1**. Wissenschaftl. Teil. 544—52. 1925. Charkow.) BIKERMAN.

P. Pawlow, *Zur Theorie der homogenen normalen Substanz und der normalen und anormalen Gemische.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48**. 1728. **49**. 304; C. **1923**. III. 1373. **1924**. I. 1138). Die van der Waalssche Konstante C ist nach Vf. für alle n. Substanzen gleich u. temperaturunabhängig; sie fällt auch mit der C von Gemischen n. Stoffe zusammen. Gilt diese Regel nicht, so ist die Substanz anormal. — Vf. führt zwei neue Begriffe ein: ω, die Zahl der aus 1 Mol. Gelösten in der Lsg. entstehenden Teilchen, u. ε, die Zahl der aus einem (meist polymeren) Mol. Lösungsm. in der Lsg. entstehenden Moll. Der van t'Hoffsche Faktor i ist z. B. $= \omega/\varepsilon$; das Verdünnungsgesetz lautet: $\frac{c_1^2}{c_2} = k \cdot \frac{\omega + n \cdot \varepsilon}{v}$ (c_1 Konz. der Solvationen, c_2 Konz. der nicht hydratisierten Moll., n die Zahl der [polymerisierten] Moll. in der Volumeinheit des Lösungsm.) usw. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **1**. Wissenschaftl. Teil. 501—43. 1925.) BIKERMAN.

J. Barbaudy, *System Äthylalkohol-Benzol-Wasser. Dichten und Brechungsexponenten der Gemische bei 25°.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 207; C. **1926**. I. 2286.) Die DD., spezif. Voll. u. Lichtbrechungen von Gemischen von A.-Bzl.-W. bei 25° wurden bestimmt, in Tabellen zusammengestellt u. in Kurven aufgetragen. Die Kurve für die D.D. u. spezif. Voll. des Systems A.-Bzl. bildet, wie die Kurve für die Lichtbrechung beinahe eine Gerade, während die Kurve für die Lichtbrechung von Gemischen von A.-W. ein Maximum bei 80% A. mit $n = 1{,}362$ g aufweist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 371—82. Paris, Sorbonne.) ENSZLIN.

Albert Dessart, *Untersuchungen über die Theorie konzentrierter Lösungen.* III. *Physikalische Konstanten der Gemische von m-Nitrotoluol und m-Toluidin mit einigen Kohlenwasserstoffen.* (II. vgl. LINARD, Bull. Soc. Chim. Belgique **34**. 363; C. **1926**. I. 2427). Der Zweck der Unters. war, den Einfluß der Entmischungsnähe auf einige Eigenschaften der Gemische festzustellen. Man verglich also binäre Gemische aus *m-Nitrotoluol* (**I**) bezw. *m-Toluidin* (**II**) u. *Hexan* (**III**), *cyclo-Hexan* (**IV**) u. *Methyl-cyclo-hexan* (**V**), deren *krit. Lösungstempp.* (T_L) nicht weit von der Zimmertemp. liegen, mit den binären Gemischen aus **I** bezw. **II** mit *Bzl.* (**VI**) u. *Toluol* (**VII**), deren Entmischung nicht realisierbar ist. — T_L wurde für die Paare **II** + **V** (—8,3°) u. **II** + **III** (+21,3°) bestimmt; die Zus. des krit. Gemisches: 38,2 Gew.-% **II** im ersten, 44,2 Gew.-% **II** im zweiten Paar. — Eutekt. Punkte: **II** + **IV** —42,0°, 88 Mol.-% **II**; **I** + **IV** —6°, 17,3 Mol.-% **I**; **II** + **VI** —54,0°, 78,8 Mol.-% **II**; **I** + **VI** —22,0°, 40,8 Mol.-% **I**. Die eutekt. Punkte anderer Paare liegen entweder zu tief, oder im Bereich der Entmischung. Der Mortimer-

sche Koeffizient *f* (vgl. LINARD, l. c.) ist um so größer, je näher das System zum Entmischungsbereich ist. — Die aus den Schmelzkurven berechnete molare Schmelzwärme von **I** beträgt 2800 cal., die von **II** 930 cal. — Die *D.* wurde für jedes Paar bei 2 Tempp. u. für mehrere Konzentrationsverhältnisse gemessen. Mit Ausnahme von **I** + **III** sind die D.D. der Gemische geringer, als nach der Mischungsregel zu erwarten wäre. Die Differenz ist übrigens für die **VI** oder **VII** enthaltenden Paare sehr gering. Bei den übrigen Paaren nimmt sie mit steigender Temp. ab. Je näher der Entmischungsbereich ist, um so stärker weicht die Zus. des durch die höchste Differenz ausgezeichneten Gemisches vom Verhältnis 1 Mol. : 1 Mol. ab. — Die *Brechungsindizes* der Gemische sind in allen Fällen geringer, als die der Additivität entsprechenden; die Differenz ist sehr gering in **VI**- oder **VII**-haltigen Gemischen; nimmt mit steigender Temp. ab in den anderen. — Die *Viscosität* der Gemische ist gleichfalls stets zu gering; die Abweichung von der Additivität fällt auch bei Temperaturerhöhung. Diese Abweichung ist für die **VI**- oder **VII**-haltigen Paare größer, als der Mortimersche Koeffizient erwarten ließe; in anderen Paaren nimmt die Abweichung mit wachsendem *f* zu. Die *Fluidität* scheint am empfindlichsten gegen die Nähe von T_L zu sein; sie ist in größerer Entfernung von T_L größer, in geringerer kleiner, als die additiv berechnete. — Das reine **I** wurde aus p-Toluidin über sein Acetylderiv., *m-Nitro-p-acetotoluidin* (3-Nitro-4-acetaminotoluol) vom F. 94,5° u. *3-Nitro-4-aminotoluol* (F. 116,5°) dargestellt u. durch mehrfache Dest. mit Wasserdampf u. Fraktionierung gereinigt. $Kp._{760}$ 231,0°. Mit steigendem Druck steigt Kp. um 0,46° pro 10 mm. F. 16,0°, $D.^{15}{}_4$ 1,1630, $D.^{20}{}_4$ 1,1581, $D.^{30}{}_4$ 1,1483, $\eta_{20} = 0{,}0224$, $n_D{}^{15} = 1{,}54919$, $n_D{}^{30} = 1{,}54262$. — **II** wurde aus reinem **I** gewonnen u. durch mehrfache Krystallisation des Sulfats gereinigt. F. —31,5°. $Kp._{760}$ 203,15 ± 0,1°, $D.^0{}_4$ 1,0092, $D.^{15}{}_4$ 0,9970, $D.^{32}{}_4$ 0,9832, $\eta_{22} = 0{,}0347$, $n_D{}^{15} = 1{,}57068$, $n_D{}^{30} = 1{,}56381$. (Bull. Soc. Chim. Belgique **35**. 9—28. Brüssel, Univ. libre.) BIKERMAN.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

F. Haber, *Über den Stand der Frage nach der Umwandelbarkeit der chemischen Elemente.* Vortrag, gehalten bei einer Veranstaltung der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft am 3. III. 1926. Nach einem allgemeinen Überblick über die Entw. der Vorstellungen von den Elementen u. über die Verss., die chem. Elemente in einander umzuwandeln, geht Vf. auf seine eigenen in Gemeinschaft mit **J. Jaenicke** u. **F. Matthias** ausgeführten Verss. ein, *Gold* aus *Quecksilber* zu gewinnen, deren Ergebnisse aber völlig negativ ausfielen. Das in Au-freiem Quecksilber gefundene Gold stammte stets aus den benutzten Materialien. Die Verss. sind sowohl nach der Anordnung von NAGAOKA, als auch nach den verschiedenen Anordnungen von MIETHE u. STAMMREICH in der Quecksilberlampe u. mit Turbinenunterbrecher unter Innehaltung aller Vorsichtsmaßregeln unternommen. In keinem Falle ließen sich die von MIETHE u. STAMMREICH gemachten Angaben realisieren. Die genauere Schilderung der Verss. folgt a. a. O. (Naturwissenschaften **14**. 405—12. Berlin-Dahlem.) JOSEPHY.

A. Smits, *Die Transmutation der Elemente.* (Vgl. Naturwissenschaften **13**. 699; Nature **117**. 13; C. **1925**. II. 1411. **1926**. I. 824.) Vf. bespricht die Möglichkeiten der Transmutation der Elemente, so die der B. von *Au* aus dem Isotopen 201 des *Hg* u. die der Umwandlung von *Pb* in *Tl* u. *Hg*. Tl könnte aus dem Isotopen 208, Hg aus 208 u. 210 des Pb entstehen. Bisher ist es dem Vf. nicht gelungen, seine Verss., die Umwandlung von Pb in Hg u. Tl, zu reproduzieren. (Nature **117**. 620. Amsterdam, Univ.) JOSEPHY.

A. Smits und **A. Karssen**, *Die Umwandlung der Elemente.* (Scient. American **1926**. 80—81. — C. **1926**. I. 824.) JOSEPHY.

Maurice L. Huggins, *Schlüsse über den Atombau aus der Krystallstruktur.* Gegen eine Bindung der Atome des Diamanten durch Elektronenübertragung von Atom zu Atom spricht die Abwesenheit von Pyro- u. Piezoelektrizität, sowie die kub. Symmetrie.

Aus Symmetriegründen läßt sich ebenfalls eine kub. Anordnung der Elektronen um jedes Atom nicht vorstellen. Der Diamagnetismus von Wasserstoff u. der meisten organ. Verbb. schließt ein Rotieren von zwei Elektronen in derselben Richtung auf Bahnen um die Verbindungslinie der Atome als Bindung derselben aus. Theoret. Erwägungen lassen BeO, ZnO, ZnS, CdS u. AgJ als dem Diamanten analog gebunden erscheinen, welche Annahme das Kreisen von Elektronen um den Atomkern im Diamanten unmöglich macht (Zn^{--}, Ag^{---} u. O^{++} sind chem. nicht denkbar). Desgleichen ist, trotz chem. u. phys. Ähnlichkeit mit obigen Verbb. bei NaCl, MgO, CdO u. AgBr ein Rotieren von zwei Elektronen um je zwei benachbarte Atomkerne auszuschließen. Hieraus folgt, daß im Diamanten u. ähnlich gebauten Krystallen die Elektronen sich in Paaren an den Tetraederecken um jedes Atom befinden, indem jedes Paar zugleich von zwei Atomen gehalten wird, eine Annahme, die sich in Übereinstimmung mit der Valenztheorie von LEWIS befindet. (Physical Review [2] **27**. 286—97. Pasadena, Cal., Inst. für Techn.) TAUBE.

Ralph W. G. Wyckoff und **C. J. Ksanda**, *Ein einfaches Modell zur Veranschaulichung der Atomanordnung in Krystallen.* Es wird ein einfaches räumliches Modell zur Veranschaulichung der Krystallstruktur angegeben, bestehend aus verschiedenen übereinander angeordneten Glasplatten, auf welche die Atomlagen aufgezeichnet werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] **11**. 377—80. Washington, Geophysikal. Labor.) ENSZLIN.

H. Jung, *Über Arsen und Phosphor.* Es werden die Ergebnisse der röntgenograph. Unters. des rhomboedr. u. braunen As, des Arsenspiegels u. des farblosen u. roten P mitgeteilt. Die Aufnahmen erfolgten nach der Pulvermethode. Das graue rhomboedr. As hat ein rhomboedr. Gitter mit $a = 5{,}599$ Å u. $\alpha = 84^0\ 18'$ mit 8 Atomen im Einheitskörper. Das gelbe As hat bei der Annahme von 2 oder 4 Atomen im Einheitskörper die Gitterkonstante 4,97 bezw. 6,26 Å. Nach der Belichtung wandelt es sich wahrscheinlich in die braune Modifikation um, welche keine Interferenzen mehr gibt u. als amorph anzusprechen ist. Ebenso verhält sich der Arsenspiegel. Versetzt man eine Lsg. von gelbem As in CS_2 mit A., so verwandelt sich dasselbe in die schwarze amorphe Modifikation. Der Arsenolamprit hat etwa 14 Linien mit dem rhomboedr. As gemeinsam. Es ist vielleicht die dem metall. P entsprechende Form des As. Der rote P erwies sich entgegen der Annahme v. OHLSHAUSENS (Ztschr. f. Krystallogr. **61**. 463; C. **1925**. II. 1251) nicht als kub. Die weiße Modifikation des P wandelt sich bei der Belichtung in die rote um. Man erhält bei der Annahme von 2 bezw. 4 Atomen im Einheitskörper 3,83 bezw. 4,82 Å als Gitterkonstante. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. **1926**. 107—14. Jena, Univ.) ENSZLIN.

Robert J. Anderson, *Ein Atombild des Duraluminiums und seine Krystallstruktur.* Neben der Bestätigung bekannter Daten über die Atom- u. Gitterstruktur des Al, wie der Elemente, die für die Herst. von Duraluminium in Frage kommen, wird das $CuAl_2$-Gitter diskutiert. Für das *Duraluminium* stellte sich heraus, daß es in seinem Raumgitter völlig dem des reinen Al glich; es ist also auch ein flächenzentriertes, kub. Gitter mit einem Parameter von 4,046 Å. Bis zu 4% Cu zeigt sich das Gitter unverändert, bei 6% Cu zeigt sich eine leichte Zusammenziehung. Über die Einordnung der Fremdatome werden einfache Annahmen gemacht. An Hand von Röntgenogrammen wird die Einw. kalter wie warmer Behandlung von Duraluminium besprochen, ferner die Annahme einer festen Lsg. u. die Möglichkeit einer Diffusion. (Journ. Franklin-Inst. **201**. 465—83. Mass. Inst. of Techn.) HAASE.

J. M. Byvoet, **A. Claassen** und **A. Karssen**, *Die Krystallstruktur von rotem Mercurijodid.* (Vgl. KOLKMEYER, BYVOET, KARSSEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas **43**. 894; C. **1925**. I. 1384.) Rotes, tetragonales HgJ_2 wurde mit Röntgenstrahlen nach der Drehkrystall- u. der Pulvermethode mit Cu-, Fe- u. Cr-Strahlen untersucht.

(Experimenteller Teil unter Mitarbeit von **A. Kreuger**.) Die Dimensionen der Zelle sind $a = 4{,}83$ Å u. $c = 12{,}43$ Å, sie enthält 2 Moll. Für die D. wurde 6,28 in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben berechnet. Die Hg-Ionen bilden ein räumlich zentriertes Netz; jedes Hg-Ion ist ungefähr tetraedr. durch J-Ionen umgeben. Die Struktur kann in den Flußspattypus übergeführt werden, durch Ineinanderschieben der Lagen in der c-Richtung. In der Lagenstruktur von HgJ_2 findet man 4 Hg-Ionen rund um ein J-Ion, an der einen Seite zwei im Abstand (2,80 Å) übereinstimmend mit den Atomstrahlen nach Bragg, an der anderen Seite zwei in viel größerer Entfernung (4,90 Å). Das Modell von HgJ_2 gibt durch seine Lagenstruktur die große Spaltbarkeit nach 001. Die tetragonal-holoedr. Struktur ergibt sich aus der Übereinstimmung zwischen Berechnung u. Beobachtung. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 111—28. Amsterdam, Univ.) K. Wolf.

P. Terpstra und **H. G. Westenbrink**, *Über die Krystallstruktur von Bleijodid.* Bei langsamer Abkühlung einer heißgesätt. Lsg. krystallisiert PbJ_2 in sehr dünnen sechseckigen Plättchen, die in konvergentem Licht zwischen gekreuzten Nicols das Interferenzbild eines stark doppelbrechenden, opt. einachsigen Krystalles von negativem Charakter u. ohne Circularpolarisation zeigen. Aus dem Laue-Radiogramm ergibt sich, daß das Achsenverhältnis $a : c = 1 : 1{,}5$ das wahrscheinlichste ist. Es wurde ferner ein Pulverspektrogramm nach Debye-Hull aufgenommen. Das feingepulverte PbJ_2 wurde auf einen dünnen Seidenfaden ausgerieben, der hierauf axial in die zylindr. Kamera eingespannt wurde. Nach einer Belichtung während 5 Stdn. ($\pm$ 6 Milliampere; $\pm$ 50 Kilo-Volt) mit aus einer Cu-Antikathode herrührenden Strahlen wurde ein Beugungsbild erhalten, von dem einige Linien durch ungewöhnliche Breite auffielen. Es ergibt sich $c/a = 1{,}476$. Da $\lambda = 1{,}540$ Å, wurden die Gitterdimensionen in den Richtungen a u. c berechnet zu: $c = 6{,}78$ Å u. $a = 4{,}59$ Å. $D.^{15}$ von PbJ_2 wurde bestimmt zu 6,18. Durch Berechnung ergibt sich 1 Mol. pro parallelopiped. Zelle. In Zusammenfassung ergibt sich, daß wir es beim PbJ_2 mit einem trigonalen, u. zwar rhomboedr. Krystall zu tun haben, dem eine hexagonale Translationsgruppe zugrunde liegt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 75—86. Groningen, Univ.) K. Wolf.

T. H. Harrison, *Ein Studium der nebeneinander sich vollziehenden Änderungen in der thermionischen und lichtelektrischen Emission des Platins und Wolframs bei Zustandsänderungen der Oberflächen dieser Metalle.* Vf. versucht eine Messung sowohl der Thermionen- als auch der Photoelektronenemission gleicher W- u. Pt-Drähte, um festzustellen, ob die „Austrittsarbeiten" der Elektronen aus den Metallen in beiden Fällen ident. sind. Es zeigt sich, daß die vorherige Wärmebehandlung der Drähte sowohl auf ihre thermion. als lichtelektr. Eigenschaften von ausschlaggebendem Einfluß ist. Das W scheint bei den, bei n. Temp. erfolgenden photoelektr. Messungen in einem anderen Zustand als bei den thermion. Messungen zu sein; die Beobachtungen sprechen nicht gegen eine Identität der thermion. u. lichtelektr. Austrittsarbeiten. Für Pt zeigen die Kurven, welche die lichtelektr. Empfindlichkeit als Funktion der zugestrahlten Wellenlängen darstellen, 4 verschiedene Typen, während die Thermionen-Emissionen je nach der vorherigen Behandlung des Pt einem Zustand kleiner oder einem solchen großer Emissionsfähigkeit entsprechen. Die lichtelektr. Austrittsarbeit scheint beim Pt größer zu sein als die thermion. — Die lichtelektr. Empfindlichkeitskurven beider Metalle enden nicht, wie theoret. zu erwarten, scharf bei einem bestimmten Schwellenwert der Wellenlänge der Erregungsstrahlung, was eine maximale Emissionswellenlänge kennzeichnen würde, sondern sie verlaufen asymptot. mit wachsender Wellenlänge nach der Richtung immer geringerer Emission. Sämtliche Unregelmäßigkeiten scheinen in der Oberflächenbeschaffenheit der Präparate begründet zu sein. (Proc. Physical Soc. London **38**. 214—33. Kings Coll., London.) Frbu.

Max Morand, *Untersuchung über die Arbeitsweise einer Röhre für positive Strahlen.* Vf. kommt durch seine Verss. zu der Ansicht, daß die Entstehung positiver Strahlen in evakuierten Röhren, welche zugespitzte, mit mäßig erhitztem Salz bedeckte Anoden enthalten, dadurch zustande kommt, daß sowohl die therm. Bewegung der Ionen des betreffenden Salzes als auch das starke elektr. Feld in der Umgebung der Anode zur Ablösung der positiven Ionen führt, also einem der Elektronenemission durch Glühkathoden analogen Effekt. Verss., bei denen die Anode in einem starken Magnetfeld sich befindet, bestätigen diese Auffassung. Es zeigt sich, daß man in dieser Weise das Auftreffen von Kathodenstrahlen auf die Anode u. die dadurch bewirkte hohe Erhitzung derselben vermeiden kann; bei Erwärmung des Salzes bis nahe unter seinen F. genügt ein Feld von etwa 50 000V/cm, um die Ionenemission herbeizuführen, wobei eine Verflüchtigung des Salzes vermieden wird. Auch Ablenkungsverss. der positiven Ionenstrahlung mittels magnet. Felder bestätigt, daß es sich um eine einfache „Verdampfung" positiver Ionen aus dem Salz u. um keine Komplexionisierung handelt. Es gelingt, bei Li-Salzen die Strahlen der ionisierten beiden *Li-Isotopen* in scharfer Weise zu trennen; erst durch Entstehung größerer, nicht sofort abgepumpter Halogenmengen aus den Salzen treten sekundäre Stoßeffekte u. B. von Komplexionen auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 623—25.) FRANKENBURGER.

Marcel Laporte, *Messung der Ionenbeweglichkeit in Gasen.* Vf. beschreibt eine neue Methode zur Best. der Ionenbeweglichkeit, die der Fizeauschen Methode zur Messung der Lichtgeschwindigkeit analog ist. Die Ionen werden von einem radioaktiven Präparat mittels α-Strahlen erzeugt u. können auf einer Sammelelektrode aufgefangen werden. Zwischen dem Ort ihrer Entstehung u. der Elektrode ist ein mit Schlitzen versehener Metallkasten angebracht, vor dessen Stirnseiten Metallscheiben mit sektorenförmigen Ausschnitten mit großer Geschwindigkeit rotieren. Aus der Rotationsgeschwindigkeit, der Schlitzbreite u. der Dimensionierung des App. sowie der Änderung der Aufladung der Sammelelektrode mit dem erstgenannten Faktor läßt sich die Beweglichkeit der Ionen ermitteln; man kann in sehr verdünnten Gasen arbeiten. Vf. führt Verss. mit *Luft*, O_2 u. N_2 in trocknem u. feuchtem Zustand aus u. stellt fest, daß in allen Fällen Ionen verschiedener Beweglichkeiten entstehen, deren Geschwindigkeiten sich zwischen einem oberen u. einem unteren Grenzwert einreihen lassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 620—22.) FRANKENBURGER.

A. C. Grubb, *Übertragung angeregter Energie von Ozon an Wasserstoff und Stickstoff.* Beim Brennen von *Sauerstoff* in *Wasserstoff* wird Wasserstoff aktiviert (vgl. VENKATARAMAIAH, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 261; C. **1923**. III. 817). Vf. glaubt, daß *Ozon* dabei eine Rolle spielt, da es bei seiner Zers. Strahlung von kurzer Wellenlänge emittiert. Verss. bestätigen, daß die vom O_3 bei der Zers. emittierte Energie ausreicht, um Wasserstoff zu aktivieren, so daß bei Ggw. von *Stickstoff Ammoniak* gebildet wird. (Nature **117**. 658. Science **63**. 460—62. Saskatoon [Can.]. JOS.

B. Kracke, *Notiz zur hypothetischen Emanation des Kaliums.* Um die eventuelle Emanation des Kaliums festzustellen, ließ der Vf. Grubengase eines Kalibergwerkes an einem hochempfindlichen Zweifadenelektrometer, welches 5,7 Ionen im ccm u. sec anzuzeigen imstande war, vorbeistreichen. In einer anderen Anordnung ließ man die Gase an einem 10 m langen, ausgespannten Bleidraht vorbeiziehen; in beiden Fällen war keine Spur einer Ionisation zu beobachten. (Physikal. Ztschr. **27**. 290. Braunschweig, Techn. Hochschule.) HAASE.

F. H. Loring, *Ekacäsium und eine Vermutung über Strahlung und die Elemente.* (Vgl. Chem. News **132**. 101; C. **1926**. I. 2315.) Vf. diskutiert die Frage, ob die Elemente 85 u. 87 existieren können, ohne bemerkenswerte Radioaktivität aufzuweisen, u. hat dabei folgende Vorstellungen: Die Elemente hoher Ordnungszahl sind instabil u. emittieren α-, β- u. γ-Strahlen; dann könnten umgekehrt die Elemente am anderen Ende der Reihe mit niederer Ordnungszahl diese Strahlen zu irgendeinem Zeitpunkt

in ihrer Geschichte absorbiert haben u. dabei zu größeren u. größeren Atomen angewachsen sein. Weiter könnte man sich vorstellen, daß es Elemente gibt, die sowohl Strahlung (Korpuscular- oder Massenstrahlung) absorbieren als auch nach radioakt. Art emittieren können. Wenn K u. Rb, die bekanntlich β-Strahlen aussenden, zu solchen dualen Elementen gehören, die absorbieren u. dann Elektronen reemittieren könnten, so wäre damit erklärt, daß ihre bei dem radioakt. Zerfall entstehenden Zersetzungsprodd. sich nicht anhäufen. Vielleicht kommt dieser Dualismus einer Verunreinigung im K oder Rb zu, u. der Vf. wird daraufhin K u. Rb auf Spuren des Elements 87, des Ekacäsiums, prüfen. (Nature **117**. 448—49.) JOSEPHY.

D. Dobrosserdow, *Einige Erwägungen über die Eigenschaften des Elementes Nr. 87, des Dwicaesiums (D c = 224), und über die mögliche Ursache der Radioaktivität von K und Rb.* Das *Dc* soll ein At.-Vol. von 93—98 ccm haben, größer, als alle anderen Elemente, u. wird deswegen die höchste Ionisierungsfähigkeit aufweisen. Die Empfindlichkeit seines Spektralnachweises kann darum nur eine geringe sein. Seine Radioaktivität wird dagegen stark sein; durch eine Beimischung von *Dc* erklärt sich wahrscheinlich die Radioaktivität des *K* u. *Rb*. Wahrscheinlich emittiert *Dc* sowohl α- wie auch β-Strahlen, die α-Strahlen werden aber durch die umgebende M. von K-bezw. Rb-Atomen größtenteils absorbiert (daher der *He*-Gehalt von K-Mineralien), während die durchdringenderen β-Strahlen eine β-Aktivität von K vortäuschen. Beim Suchen nach *Dc* soll man von stark radioaktiven K-Präparaten ausgehen u. danach streben, diese Radioaktivität durch Fraktionierung zu erhöhen. (Journ. Chimique de l'Ukraine **1**. Wissenschaftl. Teil. 491—97. 1925. Odessa, Univ.) BIKERMAN.

Anton Kailan, *Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung.* 16. *Die Einwirkung auf Kaliumbichromat, Kaliumchromat und Kaliumpermanganat.* Vf. berichtet über die Fortsetzung früherer Arbeiten (C. **1913**. I. 621. II. 1018. **1922**. III. 907. **1923**. III. 1383). Es wurden je 110 ccm 0,02- bezw. 0,056-n. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. bei 5—8° während 912 bezw. 1272 Stdn. der Einw. der von 1 mm Glas durchgelassenen Strahlung eines 110 mg Ra enthaltenden Präparates ausgesetzt. Hierbei wurden in der Sek. $2,7\cdot10^{11}$ bezw. $3,0\cdot10^{11}$ Molekeln reduziert. Das Verhältnis der Anzahl reduzierter Molekeln (m) zu der unter den Versuchsbedingungen erzeugbarer Ionenpaare (n, hier $3\cdot10^{13}$) ist $m/n = 0,009$ bezw. 0,010. Eine reduzierende Wrkg. des durch die Strahlung entstandenen H_2O_2 kommt hier nicht in Betracht, es zerfällt nur katalytisch. Die Bestrahlung von 105 ccm 0,056-n. $K_2Cr_2O_7$-Lsg., die zugleich an HCl 0,6-n. war, während 34 Tage bei 10—14° ergab die Red. von $4,2\cdot10^{12}$ Molekeln pro Sek., nach Abzug der in saurer Lsg. reduzierenden Wrkg. des durch die Strahlung entstandenen H_2O_2, also primär etwa $2\cdot10^{12}$ Molekeln; $m/n = 0,07$. — Die Bestrahlung von 105 ccm 0,025-n. K_2CrO_4-Lsg. während 1128 Stdn. bei 4—6° war ohne Einw. Auch das entstandene H_2O_2 zerfällt nur katalytisch. — Die Bestrahlung von je 105 ccm einer neutralen $^1/_{50}$-n. $KMnO_4$-Lsg. während 1392 Stdn. bei 2—4°, einer $^1/_{50}$-n. $KMnO_4$-Lsg., die zugleich an H_2SO_4 0,012-n. war, während 1080 Stdn. bei 2—6° u. einer $^1/_{50}$-n. $KMnO_4$-Lsg., die zugleich an KOH 0,055-n. war, während 1513 Stdn. bei 10—12° ergab unter annähernder Berücksichtigung des Anteils der erhaltenen Reduktionsstufen u. der Reduktionswrkg. des entstandenen H_2O_2 für die neutrale u. saure Lsg. eine primäre Red. von ungefähr $1,5\cdot10^{13}$ Molekeln pro Sek., also $m/n = 0,5$, für die alkal. Lsg. eine solche von $4,7\cdot10^{12}$ Molekeln pro Sek., also $m/n = 0,16$. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **133**. IIa. 477—89. 1924. Wien, Radium-Inst.) ERBACHER.

G. Hoffmann, *Über den Streueffekt der γ-Strahlen in Wasser und den Ursprung der durchdringenden Strahlung im Meeresniveau.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **26**. 669; C. **1926**. I. 869.) Mit Hilfe einer besonders konstruierten Ionisationskammer wird der Durchgang der *γ-Strahlen des RaC* durch ausgedehnte Wassermassen beobachtet u. gefunden, daß bei Abständen oberhalb eines Meters die gestreute Intensität die des direkten Strahles um etwa das 16-fache übertrifft; der Gesamteffekt der Streuung

bedingte aber nur eine Steigerung der Ionisation um etwa 70%. (Physikal. Ztschr. **27**. 291—97. Königsberg, I. Physikal. Inst.) HAASE.

R. A. Millikan, *Kurzwellige Strahlen kosmischen Ursprungs.* (Ann. der Physik [4] **79**. 572—82. — C. **1926**. I. 1129.) LESZYNSKI.

S. C. Lind und **D. C. Bardwell**, *Die Ionen der Edelgase als Katalysatoren.* (Vgl. Science **62**. 422; C. **1926**. I. 1131.) Bei Beschießung mit α-Strahlen sich polymerisierende Gase, wie C_2H_2, *HCN* u. C_2N_2 zeigten bei Mischung mit *Edelgasen* eine Ausbeute, die nicht der Ionisation der reagierenden Gase, sondern der Gesamtionisation proportional ist. Eine einfache Abgabe der Ladung kann nicht die Ursache sein, da auch Xe u. Kr, deren Ionisationspotential niedriger ist, als das der reagierenden Gase, positiv katalysierend wirken. Eine Anlagerung, die von einer Abgabe der Ladung begleitet sein kann, scheint die Primärrk. zu sein. Es kann auch gezeigt werden, daß Xe mit den Polymerisationsprodd. niedergeschlagen wird, allerdings ist die niedergeschlagene Menge kleiner als die berechnete. (Science **63**. 310—11. Washington [D. C.] U. S. Dep. of Agric.) LESZYNSKI.

Hans Kerschbaum, *Über Messungen der Leuchtdauer der Atome an Alkalimetallen, Sauerstoff und Stickstoff.* Vf. gibt eine Methode zur Erzeugung heller *Alkalikanalstrahlen* an, die darauf beruht, daß gegenüber der Kathode der Kanalstrahlenröhre ein mit Chloriden des betreffenden Alkalimetalls gefülltes Eisenrohr angebracht ist. Die anfangs entstehenden Kathodenstrahlen erhitzen die Salze so stark, daß Verdampfung u. B. von Alkalimetallatomen erfolgt. Ferner gelingt es dem Vf auch für die im Gelb, Orange u. Rot liegenden Bogenlinien des O_2 u. N_2 Ablenkungsverss. im elektr. Feld durchzuführen. Die Geschwindigkeit der leuchtenden Teilchen von O_2, N_2, *Li* u. *Na* kann mittels Messung der auftretenden Dopplerverschiebung ermittelt werden. Aus diesen Daten sowie der Messung des Intensitätsabfalls im Leuchten der Strahlen ergibt sich die Leuchtdauer der untersuchten Elemente; sie zeigt sich für die Bogenlinien der einzelnen Elemente als unabhängig von der Art der emittierten Serien. Ihr Wert für Li ist $6{,}51 \cdot 10^{-8}$ sec, für N_2-Funkenlinie $1{,}35 \cdot 10^{-8}$ sec, N_2-Bogenlinie $9{,}45 \cdot 10^{-8}$ sec, O_2-Funkenlinie $1{,}53 \cdot 10^{-8}$ sec, O_2-Bogenlinie $14{,}9 \cdot 10^{-8}$ sec, Na $3{,}7 \cdot 10^{-8}$ sec. (Ann. der Phys. [4] **79**. 465—88. München, Physikal. Inst. d. Univ.) FRB.

F. H. Loring, *Das Problem der Röntgenlinienintensitäten.* (Vgl. Nature **117**. 153; C. **1926**. I. 1954.) Vf. versucht das Auftreten der Linien 1,038 u. 0,930 bei der Unters. von Mn-Salzen auf einer Platte durch Veränderung der Intensität von Röntgenlinien auf einem Film oder einer Platte durch eine schwache Strahlung mit ähnlicher Wellenlänge wie die Br-K-Linie zu erklären. Solche Strahlung soll das Brom in der Emulsionsschicht stärker photograph. empfindlich machen. (Nature **117**. 622—23.) JOS.

Rudolf Robl, *Untersuchungen mit der Analysenquarzlampe. Luminescenzanalyse.* Es wurde das Verh. einer großen Zahl von Elementen u. anorgan. Verbb. im Lichte der *Analysenquarzlampe* untersucht u. die *Fluorescenz* von *Bleichlorid*, *Bleibromid*, *Thalliumcarbonat*, *Barium-*, *Strontium-*, *Calciumpyrovanadinat*, *Zinkoxyd* u. *Schwefelbarium* festgestellt. Die Fluorescenzspektren wurden in Annäherung ermittelt. Die Analysenquarzlampe ist ein wertvolles Hilfsmittel zu rascher Feststellung der Reinheit u. Identität chem. Prodd. u. zur Konst.-Best. fester, organ. Stoffe. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 608—11. Breslau, Univ.) JUNG.

Joseph W. Ellis, *Bandenserien in infraroten Absorptionsspektren organischer Verbindungen.* I. Vf. diskutiert die früher (Physical Review [2] **23**. 48; C. **1924**. I. 1635) gemachten Messungen an aromat. u. aliphat. KW-stoffen u. einigen ihrer Halogenderivv. Die Frequenzen einer Reihe von charakterist. Absorptionsbanden organ. Fll., welche früher (l. c.) auf Schwingungen zwischen den Atomen eines C—H-Paares zurückgeführt wurden, lassen sich durch die Gleichung $\nu_n \cdot 10^{-12} = 47{,}37\, n - 0{,}783\, n^2$ ($n = 1, 2, \ldots, 10$) ausdrücken. Verschiedene Banden sekundärer Intensität der Spektren von Verbb., welche eine C—C-Bindung enthalten, besitzen Frequenzen, welche sich

durch $\nu_n' \cdot 10^{-12} = 10{,}71\, n$ ($n = 1{,}2, \ldots, 28$) ausdrücken lassen. (Physical Review [2] **27**. 298—313. Univ. Californien.) Taube.

H. O. Kneser, *Die bei der Anregung einiger Verbindungen des Stickstoffs auftretenden Spektren.* Vf. beschreibt eine Anordnung zur spektroskop. Unters. der Glimmentladung in strömenden Gasen. Die bei niederen Drucken (einige mm Hg) strömenden, sorgfältig gereinigten Gase treten durch eine 0,4 cm weite, 120 cm lange Quarzröhre, durch welche die Entladungen eines großen Induktoriums zwischen Al-Elektroden übergehen; die Spektren der Entladungen werden in verschiedenen Abschnitten der Entladungsröhre aufgenommen u. aus ihrem Wechsel Rückschlüsse auf die Natur der leuchtenden Gase bezw. die in der Entladung erfolgenden chem. Umsätze gezogen. Für reinen N_2 zeigt sich eine Abnahme der Intensitäten der 1. u. 2. positiven Gruppe u. Intensitätszunahme der negativen Gruppe, was für eine Konzentrationszunahme der ionisierten N_2-Molekeln spricht. Die Verss. mit NO_2, NO u. N_2O ergeben ebenfalls Wechsel im Typus des Entladungsspektrums in der Entladungsbahn; sie lassen es als wahrscheinlich erscheinen, daß die N—O-Verbb. nicht direkt, sondern über Zwischenverbb. wie N_2O_3 in N_2 u. O_2 zersetzt werden; außerdem scheinen neben N_2^+-Molekeln, den Trägern der negativen Bandengruppen auch noch N_2^--Molekeln aufzutreten u. hierbei die 1. positive Bandengruppe zu emittieren. Beim NH_3 treten an der Einströmstelle die für dasselbe typ. „Schusterbanden“ u. ultravioletten Banden auf, in der Mitte herrscht die ultraviolette Bande vor, am Ende treten die H_2- u. N_2-Spektren auf; die sogenannten α-Banden fehlen überall. Anscheinend sind im Anfang der Entladungsbahn vorwiegend Moll. von 2 verschiedenen (N + H)-Verbb. vorhanden, von denen die weniger stabile, vermutlich NH_3, rascher zerstört wird. Auffallend ist, daß im N_2-Spektrum des zersetzten NH_3 die negative u. die 3. positive Bandengruppe des N_2, d. h. auch N_2^+-Ionen völlig fehlen. Vf. berichtet über spektroskop. Strömungseffekte für H_2O u. Cl_2. (Ann. der Physik [4] **79**. 585—96.) Frankenburger.

H. O. Kneser, *Über die Anregung der Stickstoffbanden durch Elektronenstoß und über ihre Kantenintensitäten.* Vf. beschreibt eine Anordnung, mittels welcher die Anregung der Stickstoffbanden durch Elektronenstoß spektroskop. beobachtet zu werden vermag. Die Glühelektronen werden von einer Wehneltelektrode emittiert; die Stoßanregung u. Stoßionisierung erfolgt in einem elektrostat. abgeschirmten Raum; die auftretenden Leuchterscheinungen werden durch lange Expositionen spektroskop. aufgenommen. Nach Anbringung gewisser Korrekturen für die Werte der Beschleunigungsspannung der Stoßelektronen ergeben sich folgende Werte: Stärkste Banden der 1. positiven Gruppe 10,9 V $\pm$ 0,4; Nullbanden der 2. positiven Gruppe 14,8 $\pm$ 0,4 V; Nullbanden der negativen Gruppe 19,5 $\pm$ 0,4 V. Vf. schließt aus seinen Messungen sowie den Beobachtungen anderer Autoren, daß das Molekül aus dem Endzustand der 2. positiven Gruppe (angeregtes neutrales N_2-Molekül) direkt in den Normalzustand zurückzukehren vermag u. nur dann über die 8 V entsprechende Zwischenstufe unter Emission der 1. positiven Gruppe in den Normalzustand zurückkehrt, falls es der Einw. äußerer Elektronen unterliegt; dies scheint auch für das Auftreten des Nachleuchtens, welches fast ausschließlich die 1. positive Gruppe aufweist, Vorbedingung zu sein. Somit erscheint es als wahrscheinlich, daß die 1. positive Gruppe einem Molekülion N_2^- zuzuschreiben ist. Vf. schätzt ferner die Intensitäten der sichtbaren Banden. Bei der 2. positiven u. besonders deutlich bei der 1. negativen Gruppe wächst die Intensität mit abnehmender Anfangs-Oszillationsquantenzahl, was dem auf Grund der Maxwellschen Energieverteilung zu erwartenden Verhältnis entspricht. (Ann. der Physik [4] **79**. 597—609. Breslau, Physikal. Inst. d. Univ.) Frankenburger.

Paul Kunze, *Funkenlinie 4686 von He^+.* Vf. bringt eine eingehende Unters. der Feinstruktur der He-Funkenlinie 4686. (Ann. der Physik [4] **79**. 610—36. Rostock, Physik. Inst.) Frankenburger.

Harvey B. Lemon und **N. T. Bobrovnikoff**, *Relative Intensitäten der D_1D_2-Linien des Natriums in Kometen und in Laboratoriumslichtquellen mit niederem Druck.* Aus den verschiedenen Angaben in der Literatur schließen die Vff., daß beide *D*-Linien in den Spektren einiger Kometen auftreten, daß aber ihr jeweiliges Intensitätsverhältnis sehr verschieden ist. D_1 ist viel schwächer als D_2. Ähnliche Verhältnisse ließen sich im Laboratorium in einer Röhre mit Oxydkathode, die Na als Verunreinigung enthielt, bei einem Gasdruck von CO von höchstens 10^{-5} cm reproduzieren. (Nature **117**. 623. Ryerson Physical Labor.) Josephy.

Mitsuharu Fukuda, Tamio Kuyama und **Yasushi Uchida**, *Die Spektren von Metallen unter Anregung mit starken Strömen.* Vff. beschreiben eine spezielle Anordnung einer Vakuumbogenlampe, bei der die Entladung durch Metalldämpfe zwischen einer, mit $CaCl_2$ getränkten Kohlenkathode u. einer, das verdampfende Metall enthaltenden Anode derart übergeht, daß sie teilweise sich in einer sehr engen Quarzcapillare als eingeschnürter Bogen ausbildet. Es werden die Spektren von *Zn* u. *Cd* untersucht; in denselben tritt infolge der hohen Stromdichte im Einschnürungsgebiet des Bogens Linienverbreiterung auf; weiterhin werden zahlreiche, durch das Auswahlprinzip „verbotene“ Linien der Spektren emittiert u. von den Vff. nach Einordnung ins Serienschema tabellar. aufgeführt. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **4**. 177—88.) Frankenburger.

L. Vegard, *Das Leuchten verfestigter Gase und seine Beziehungen zu kosmischen Vorgängen.* Vf. bringt eine ausführliche Schilderung der Verss. über die Leuchterscheinungen an gefrorenen Gasen, insbesondere N_2 unter Schilderung der experimentellen Anordnungen, die vor allem die Kühlvorr. u. die elektr. Anregungsmethoden (Kathodenstrahlen, Kanalstrahlen) betreffen. Wie bereits früher erwähnt, zeigt fester N_2 die grünen u. roten, für das Nordlicht charakterist. Banden (vgl. z. B. Physikal. Ztschr. **25**. 685; C. **1925**. I. 1173). Verkleinerung der festen N_2-Partikel bewirkt Kontraktion der emittierten breiten Banden auf schmale Linien, wie sie im Nordlicht vorhanden sind. Kanalstrahlenbombardement führt zur Emission eines andersartigen Leuchtens, was gegen eine positiv elektr. Natur der Nordlichtstrahlen spricht. Der feste N_2 existiert in 2 Modifikationen mit einem Umwandlungspunkt bei 35,5° absol., von denen die bei tieferer Temp. beständige (α) die größere Erregbarkeit zur Lichtemission besitzt. Die Phosphorescenz des α-Stickstoffs scheint nicht auf Verunreinigungen zu beruhen, sondern Eigenschaft des Elements selbst zu sein. Festes *Ar* gibt nur infolge der Verunreinigung mit N_2 im Nachleuchten, O_2 u. NH_3 geben nur sehr schwache, aus diffusen Banden bestehende Leuchterscheinungen. Eine eingehende Diskussion der am N_2 gemessenen Bandenserien führt zur Auffassung, daß diese sämtlich Oszillationsserien sind; der physikal. Vorgang bei der Leuchtemission des festen N_2 wird vom Vf. so gedeutet, daß als Energiequelle ein bestimmter Elektronensprung dient, der bei oszillationsfreiem N-Atom einer Frequenz $1/\lambda = 33\,974$ entspricht. Der Gehalt des Atoms an Oszillationsquanten vor u. nach diesem Elektronensprung modifiziert die Größe des emittierten Energiequants. Vf. ist der Ansicht, daß das Bandensystem selbst keine oszillator. Energie enthält, dagegen die Oszillationen dazu dienen, die emittierten Quanten abzuändern. Die B. der vielen u. ungewöhnlich langen Oszillationsserien beruht vermutlich auf einer großen Schwingungsfähigkeit, die das N-Atom bei tiefen Tempp. im Krystallverband besitzt. (Ann. der Physik [4] **79**. 377—435. Oslo.) Frankenburger.

G. Pokrowski, *Über die Polarisation des Lichtes in trüben Medien.* I. (Vgl. Ztschr. f. Physik **31**. 514; C. **1925**. I. 2535.) Die Polarisation zerstreuten Lichts in einer Suspension ist eine Funktion der Schichtdicke oder der Konz. der dispersen Phase. Die theoret. Gesetzmäßigkeiten konnten experimentell bestätigt werden. (Ztschr. f. Physik **36**. 548—56. Moskau, Techn. Hochsch.) Enszlin.

A$_2$. Elektrochemie. Thermochemie.

Warren C. Vosburgh, *Ungesättigte Normalelemente nach Eppley bei hohen Temperaturen.* Vf. prüft die Konstanz von *Cd-Normalelementen* mit 12,5 u. 13°/$_0$ig. Cd-Amalgam bei den Tempp. 22,2; 35; 42; 50; 56; 60 u. 24°. Bei Steigerung der Temp. in der angegebenen Weise zeigt sich Konstanz der EKK. innerhalb 0,001°/$_0$. Die 13°/$_0$ig. Elemente verdienen bei höheren Tempp. den Vorzug. Wenn man von höherer auf tiefere Temp. übergeht, so ergibt sich Hysteresis, die sich erst nach Tagen ausgleicht; beim Übergang von tieferer auf höhere Temp. erfolgt konst. Einstellung sofort. Deshalb können Elemente, die abgekühlt u. wieder erwärmt worden sind, sofort zur Messung benutzt werden; umgekehrt entstehen bei vorher erwärmten u. dann abgekühlten Elementen Fehler bis 0,1°/$_0$. (Journ. Opt. Soc. America **12**. 393—95.) KELLERMANN.

Richard Lorenz, *Bemerkungen zu den Arbeiten B. Neumann und H. Richter, ferner O. Ruff und W. Busch: „Das Potential des Fluors, bestimmt durch Messung der Zersetzungsspannungen geschmolzener Fluoride“.* Vf. fügt zur Diskussion zwischen NEUMANN u. RUFF (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 481; C. **1926**. I. 596; Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 614; C. **1926**. I. 1631) einige Bemerkungen bei. Er schließt sich der Meinung von RUFF an, daß die „Abscheidungsfolge“ nicht mit der „Spannungsreihe“ identifiziert werden darf, jedoch scheint erstere auch nicht ohne weiteres mit der Reihenfolge der therm. Gleichgewichte gleichgesetzt zu werden. Gegen einen Einwand von RUFF bezüglich einer thermodynam. Gesetzmäßigkeit für die Gleichgewichte in geschmolzenen Salzen nimmt Vf. Stellung. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 172—73. Frankfurt a. M.) FB.

St. Procopiu, *Über die Theorie der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle.* Vf. stellt eine theoret. Beziehung zwischen dem elektr. Widerstand, der spezif. Wärme u. der absol. Temp. eines Metalls auf, wobei er von der beim Durchgang eines Stroms duch das Metall entwickelten Jouleschen Wärme ausgeht. Die gewonnene theoret. Gleichung, die einem empir. ermittelten Ansatz von GRÜNEISEN ähnelt, läßt sich für Pb gut mit den beobachteten Werten in Einklang bringen. (Bull. Section scient. Acad. Roumaine **10**. 8—12.) FRANKENBURGER.

Robert Kremann und **Alexander Hrasovec**, *Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen.* X. Mitt. *Versuche der Rückdrängung der Diffusion von Metallen in Quecksilber durch Gleichstrom.* (IX. vgl. Monatshefte f. Chemie **45**. 379; C. **1925**. I. 2432.) Es wird festgestellt, mit welcher Geschwindigkeit ein Metall in reines *Hg* diffundiert u. welche Stromdichte bezw. Spannung eines entsprechend gerichteten Stromes ausreicht, der Diffusion entgegenwirkend, dieselbe zum Stillstand zu bringen. Das Fortschreiten der Diffusion wurde in beiden Parallelversuchsreihen durch Best. der galvan. Spannung des Hg bezw. Amalgams gegen die Lsg. eines Salzes des diffundierenden Metalles an verschiedenen Stellen eines Diffusionsrohres messend verfolgt. Die Spannung der verd. Amalgame steigt je nach dem Gehalt an unedlerem Metall von der Hg-Spannung nach der Seite der unedleren Potentiale an, u. erreicht bei Sättigung an demselben Amalgam die Spannung der festen Phase. — Es wird zunächst die Diffusion von *Zn, Cd, Sn, Pb* u. *Bi* in Hg unter denselben Versuchsbedingungen wie bei Stromdurchgang elektromotor. gemessen. Die Verss. ergaben, daß die Diffusion derart fortschreitet, daß sich eine ziemlich schmale Diffusionsschicht ausbildet, die das Gebiet der gesätt. Amalgame u. des reinen Hg trennt. — Pb diffundiert erheblich langsamer als Zn u. Cd. Der Typus der Diffusionsgeschwindigkeitskurven ist grundsätzlich gleich u. sie zeigen folgende Reihe der Geschwindigkeiten Cd $>$ Zn $>$ Sn $>$ Bi. Eine Proportionalität mit dem Atomgewicht ist nicht vorhanden.

Die Verss. der Diffusion bei gleichzeitigem Stromdurchgang wurden an denselben Metallsystemen durchgeführt. Eine Rückdrängung des Fortschrittes der

Diffusion findet bei geringer Stromdichte u. nicht allzulangem Stromdurchgang statt. Bei höheren Stromdichten ruft die Joulewärme eine solche Temp.-Steigerung hervor, die die Diffusionsgeschwindigkeit so weit erhöht, daß bei hoher Stromdichte stets eine Beschleunigung eintritt. In diesem Falle läßt sich das Bedingungsgebiet der Rückdrängung durch den Strom nicht realisieren. Eine Rückdrängung durch den Strom läßt sich bei solchen Metallpaaren am besten feststellen, welche ohne Stromdurchgang am schnellsten in Hg diffundieren. (Monatshefte f. Chemie **46**. 409—51. 1925. Physikal.-chem. Inst. Univ., Graz.) LASCH.

J. E. Calthrop, *Die Wirkungen von Torsion auf die thermischen und elektrischen Leitfähigkeiten von Aluminium unter besonderer Berücksichtigung von Einkrystallen.* Vf. studiert die Änderungen der therm. u. elektr. Leitfähigkeiten von Al-Einkrystallen sowie von den getemperten u. gehärteten Al-Drähten, aus denen die Einkrystalle gewonnen wurden. Der gehärtete Draht zeigt eine Abnahme der therm. Leitfähigkeit um einige $^0/_{00}$, die Einkrystalle von weniger als $1^0/_{00}$; die Abnahmen der elektr. Leitfähigkeiten sind von der Größenordnung einiger Zehntel $^0/_{00}$ u. scheinen für alle Drahtsorten ident. zu sein. Der Befund steht im Gegensatz zum Wiedemann-Franzschen Gesetz, demzufolge das gegenseitige Verhältnis der therm. zur elektr. Leitfähigkeit bei einer gegebenen Temp. konstant sein müßte. (Proc. Physical Soc. London **38**. 207—13. East-London Coll.) FRANKENBURGER.

G. v. Hevesy, *Über die elektrische Leitfähigkeit im Einkrystall und in Krystallaggregaten.* Anschließend an die Arbeit von JOFFÉ u. ZECHNOWITZER (vgl. Ztschr. f. Physik **35**. 442; C. **1926**. I. 1920) wird die „Auflockerung" von Krystallgittern richtig gestellt. (Ztschr. f. Physik **36**. 481—83. Kopenhagen, Inst. f. theoret. Physik.) ENSZL.

Herbert S. Harned, *Individuelles thermodynamisches Verhalten von Ionen in konzentrierten Lösungen und eine Diskussion der thermodynamischen Methode zur Berechnung der Potentiale an Berührungsstellen Flüssigkeit—Flüssigkeit.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 684. 689. Ztschr. f. physik. Ch. **117**. 1. HARNED u. SWINDELLS, Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 126; C. **1925**. I. 2293. II. 1733. **1926**. I. 2438.) Vf. mißt die EKK. von Ketten vom Typus H_2 | HCl (m_0), MCl (m) | KCl (gesätt.) | Hg_2Cl_2 | Hg u. H_2 | MOH (m_0), MCl (m) | KCl (gesätt.) | Hg_2Cl_2 | Hg bei 25° neu. Die Werte sind für die verschiedenen Konzz. tabellar. zusammengestellt. Die relativen freien Energien oder EKK. der Ionen werden vom Standpunkt der Hypothese von den „unabhängigen Ionenaktivitätskoeffizienten" aus betrachtet u. die Ergebnisse daraus werden mit denen, die nach der Hückelschen Erweiterung der Theorie von DEBYE u. HÜCKEL erhalten werden, verglichen. Ferner werden die thermodynam. Methoden zur Berechnung von Flüssigkeitspotentialen eingehend diskutiert. (Journ. Physical Chem. **30**. 433—56. Philadelphia [Penns.], Univ.) JOSEPHY.

Walter W. Lucasse, *Die Überführungszahlen von Chlorwasserstoffsäure in Glycerin-Wassergemischen.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 626; C. **1926**. I. 2883.) Die EKK. von Ketten vom Typus Ag | AgCl | HCl (m) | HCl (0,01-m.) | AgCl | Ag wird bei 25° gemessen. Als Lösungsm. diente 1- u. 5 Mol.-$^0/_0$ *Glycerin.* m wurde von 0,01 bis 1,0 variiert. Aus den Ergebnissen, die tabellar. zusammengestellt sind, wurden nach der Formel von MAC INNES u. BEATTIE (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 1117; C. **1920**. III. 661) die Überführungszahlen für das Kation des HCl berechnet. Für 1 Mol.-$^0/_0$ig. Glycerin ergab sich $n_+ = 0{,}8139 + 0{,}01119 \log A$, für 5 Mol.-$^0/_0$ig. Glycerin $n_+ = 0{,}8452 - 0{,}003152 \log A$ ($\log A = \log 10^3 a_\pm$). Zum Vergleich sind auch die Kurven für die Überführungszahlen des Kations der HCl in 50 Mol.-$^0/_0$ig. A. u. in absol. A. gezeichnet. (vgl. HARNED u. FLEYSHER, Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 92; C. **1925**. I. 1568.) (Journ. Physical Chem. **30**. 562—65. Philadelphia [Penns.], Univ.) JOSEPHY.

Niels Bjerrum, *Die Verdünnungswärme einer Ionenlösung in der Theorie von Debye und Hückel. Zugleich ein Beitrag zur Theorie der Wärmeeffekte in einem Di-*

elektrikum. Nach DEBYE (Physikal. Ztschr. **25**. 99; C. **1924**. II. 161) beträgt die Trennungsarbeit der Ionen $\frac{k T x^3}{12 \pi}$ ($x = \frac{4 \pi \varepsilon^2}{D k T} \sum n_i z_i^2$, D die DE., n_i die Zahl der i-Ionen, z_i ihre Wertigkeit), woraus sich nach der Gleichung der freien Energie für die Wärmetönung bei unendlicher Verd. der Ausdruck: $\frac{k T x^3}{8 \pi} \left(1 + \frac{T}{D} \frac{d D}{d T}\right)$ ergibt (Druckfehler im Original!). Die elektrostat. Energie der Lsg. ist aber $k T x^3/8 \pi$ gleich (vgl. DEBYE u. HÜCKEL, Physikal. Ztschr. **24**. 193; C. **1923**. I. 334); im Falle einer von Temp. unabhängigen DE. muß also die Wärmeenergie der Lsg. um $k T x^3/24 \pi$ bei Verdünnung abnehmen. Das ist ein Beispiel des Grundsatzes: „wirkt die therm. Bewegung zur Ausbildung eines stationären Zustands mit (sie bedingt bei Verdünnung die Diffusion), so muß eine Änderung in diesem Zustande mit einem entsprechenden kalor. Effekt verbunden sein". Leistet das System bei Bewegung geladener Teilchen im Dielektrikum die maximale mögliche Arbeit, so ist die dabei frei werdende Wärme Null, wenn die DE. temperaturunabhängig ist, nicht Null, wenn $D = f(T)$. Die Dipoltheorie der Dielektrica erklärt es dadurch, daß in einer dipolfreien Fl. (D ist keine Funktion von T) die gesamte Energie des Feldes $D \varepsilon^2/8 \pi$ in der potentiellen Energie der verschobenen Elektronen u. des Äthers aufgespeichert ist, während bei $D = f(T)$ der den Dipolen entsprechende Anteil der Energie $D \varepsilon^2/8 \pi$ in Wärme umgewandelt wird, da die orientierten Dipole nach Vf. keine potentielle Energie besitzen. — Es wird eine neue Ableitung gegeben für den Aktivitätskoeffizienten u. die Verdünnungsarbeit bei Berücksichtigung des Ionendurchmessers. — Die für die Verdünnungswärme aufgestellte Formel gilt bei den der Messung zugänglichen Verdünnungen nicht. (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 145—60. Kopenhagen, Landwirtschaftl. Hochschule.) BIKERMAN.

Waclaw Werner und **W. H. Keesom**, *Die Änderung der Dielektrizitätskonstante von flüssigem Sauerstoff mit der Temperatur.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**. 745; C. **1926**. I. 1512.) Vff. wiederholten die Verss. von BREIT u. KAMERLINGH ONNES (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **33**. 705; C. **1925**. I. 474), da die absol. Werte der damaligen vorläufigen Resultate infolge nicht genauer Kenntnis der Kapazität ihrer Zuleitungsdrähte zu klein sind. Der O_2 wurde aus einer Bombe entnommen u. enthielt 2,4% Verunreinigungen (hauptsächlich N_2). Es wurde die DE. von fl. O_2 ab Kp. bis zum F. gemessen. Für die DE. von fl. O_2 beim Kp. $T = 90{,}14^0$ K. wurde gefunden: $\varepsilon_B = 1{,}4837$. Die Funktion von CLAUSIUS-MOSOTTI $P = [(\varepsilon - 1)/(\varepsilon - 2)] \cdot 1/\varrho$ bleibt bis auf 0,5% konstant ab Kp. bis $T = 58^0$. Bei weiterer Abkühlung steigt P von 0,121 bis 0,126. Vier Tabellen bringen das Zahlenmaterial. Aus der Berechnung der Koeffizienten in der Gleichung von DEBYE $PT = a + bT$ folgt, daß in fl. O_2 die Moll. kein eigenes Dipolmoment besitzen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 18—25.) K. WOLF.

G. L. Addenbrooke, *Die nichtmetallischen Elemente. Beziehungen zwischen ihren dielektrischen und anderen physikalischen Eigenschaften.* II. (Vgl. I. Teil Philos. Magazine [6] **47**. 945; C. **1924**. II. 1319.) Vf. diskutiert im vorliegenden Teil speziell den Zusammenhang zwischen dielektr. u. opt. Eigenschaften der nichtmetall. Elemente, insbesondere der Größen ε—1 u. n^2—1 mit dem Aggregatzustand bezw. D. Der Wert n^2—1 des Gaszustandes zeigt, auf den Wert für H_2 als Einheit bezogen, einen charakterist. innerhalb der Edelgas-, Halogen- u. O-S-Reihe ausgesprochen gleichartigen Anstieg mit der Atomnummer. (Philos. Magazine [7] **1**. 225—43.) KYROPOULOS.

Chr. Winther, *Eine Beziehung zwischen der Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen und der Dielektrizitätskonstante.* Dem Vf. sind in der photochem. Literatur nur zwei Vers.-Reihen bekannt, in denen das Lösungsm. in einigem Ausmaße variiert

worden ist. Es ist dies die Oxydation von Jodoform (PLOTNIKOW, Ztschr. f. physik. Ch. **75**. 396; C. **1911**. I. 1802) u. die Polymerisation von Anthracen (LUTHER u. WEIGERT, Ztschr. f. physik. Ch. **53**. 393; C. **1905**. II. 1635). Im allgemeinen nimmt die Rk.-Geschwindigkeit mit zunehmender DE. des Lösungsm. ab. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 234—35; Trans. Faraday Soc. **21**. 595—96.) LESZYNSKI.

D. Damianos, *Kann ein frei ausgespannter Bleidraht glühen?* Es wird festgestellt, daß Bleidrähte trotz des F. von 327° zu glühen imstande sind, u. daß sie bei der Glühtemp. fl. sind. Der Übergang von der festen in die fl. Phase wurde an der Änderung des Widerstandes erkannt. Wie an Verss., die mit 0,62 mm starkem Bleidraht ausgeführt wurden, gezeigt werden konnte, daß das Glühen bei 500° einsetzt, u. zwar in Luft, so konnte auch gezeigt werden, daß dieser Vorgang in N_2 nicht stattfand, sondern daß das Pb bei der üblichen Temp. schmolz. Hieraus wurde gefolgert, daß das Blei während des Glühens sich in Tropfenform in einem Schlauch aus Bleioxyd befinden müßte. (Physikal. Ztschr. **27**. 289—90. Graz, Univ., Physikal. Inst.) HA.

Victor Ehrlich, *Bemerkung zur Abhandlung von Heinrich H. Franck und Fritz Hochwald „Über die Wärmetönung der Kalkstickstoffbildung."* (Vgl. FRANCK u. HOCHWALD, Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 581; C. **1926**. I. 1120.) Vf. sucht den Anschluß zwischen seinen früheren Messungen (Ztschr. f. Elektrochem. **28**. 529; C. **1923**. I. 1078) u. denen oben genannter Vff. herzustellen unter Aufrechterhaltung seiner Theorie des Mechanismus der Azotierrk. (Subcarbid als Zwischenstufe). (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 187—88. Ruše, Jugoslawien.) HEIMANN.

C. Heinrich, *Temperaturbestimmung einer Acetylenflamme.* Zur Messung diente die Methode der Spektralpyrometrie von KURLBAUM u. GÜNTHER-SCHULZE. Es ergab sich für die Acetylenflamme, daß ihre Temp. unabhängig ist, sowohl von dem Überdruck, mit dem das Gas aus dem Brenner tritt, als auch von der Brennerform u. der anvisierten Zone darin. Vf. fand als den wahrscheinlichsten Wert die Temp. von 2210° abs. Die Fehlergrenze dieses Wertes beträgt +7% u. —3%. (Physikal. Ztschr. **27**. 287—88. Techn. Hochschule, Phys. Inst.) HAASE.

José Maluquer Cueto, *Studien über Lösungsmittel. Bestimmung der ebullioskopischen Konstante des Siliciumtetrachlorids. Siliciumtetrachlorid* wurde durch Einw. von Cl_2 auf 47%ig. Ferrosilicium dargestellt u. vom $FeCl_3$ getrennt. Nach der Reinigung des Präparats wurde der $Kp._{760}$ zu 57,3° ermittelt. Durch Auflösen von Campher, Naphthalin u. Thymol wurde die Siedepunktserhöhung gemessen u. die ebullioskop. Konstante zu 4862 berechnet. Hieraus folgt für die Verdampfungswärme des $SiCl_4$ 46,1 cal/g, ein Wert, der mit der von OGIER ermittelten (37,3) wenig übereinstimmt. (Quimica e Industria **3**. 85—86.) HANTKE.

L. Gay, *Destillation und Rektifikation.* (Vgl. Chimie et Industrie **15**. 3; C. **1926**. I. 2886.) Fortsetzung. (Chimie et Industrie **15**. 173—83.) NEIDHARDT.

F. Zwicky, *Zur Theorie der spezifischen Wärme von Lösungen.* (Physikal. Ztschr. **27**. 271—86. — C. **1926**. I. 3126.) HAASE.

H. Muraour, *Vergleich der aus den spezifischen Wärmen abgeleiteten Explosionstemperaturen mit den aus den Explosionsdrucken berechneten.* Die aus den spezif. Wärmen u. den Explosionsdrucken berechneten Explosionstempp. zeigen untereinander z. T. sehr starke Unterschiede, u. zwar sind bei niederen Tempp. die ersteren, bei hohen Tempp. die letzteren höher. Die Unterschiede, welche in der Abkühlung durch die Bombe zu suchen sind, wurden durch die Methode von BURLOT (Mémorial des Poudres **20**. [1923]) beseitigt. Es ergibt sich dann eine Explosionstemp. für ein Gemisch aus 7% *Trinitrotoluol* u. 93% NH_4NO_3 von 1803°. (Das Pt in der Bombe war geschmolzen.) Es werden die spezif. Wärmen zweiatomiger Gase zwischen 3000 u. 4000° zu 6,1—6,6, für CO_2 zu 10,9—11,5 u. für *Wasserdampf* zu 10,5—12,5 berechnet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 389—96.) ENSZLIN.

F. Ian G. Rawlins, *Der gegenwärtige Stand von Theorie und Versuch bezüglich der spezifischen Wärmen und der chemischen Konstanten.* Vf. bringt eine Übersicht über die experimentellen u. theoret. Kenntnisse der spezif. Wärmen (spezif. W.) von festen Körpern, Fll. u. Gasen. Es wird der Zusammenhang zwischen den elast. u. therm. Eigenschwingungen in festen Körpern u. deren Beziehung zum Krystallgitterbau behandelt u. die Abweichungen der wahren spezif. Wärmen von den klass. Werten mittels der Quantentheorie einerseits, der Elektronenerregung (bei sehr hohen Tempp.) andrerseits erklärt. Für die spezif. Wärme von Fll. werden die F.-Formeln diskutiert u. Diskontinuitäten auf chem. Vorgänge, z. B. Assoziationen zurückgeführt. Für 1-, 2- u. mehratomige Gase wird die spezif. Wärme als Ausdruck der aufgenommenen Translations-, Rotations- u. Oszillationsenergien dargestellt u. gezeigt, daß bei Dissoziationsvorgängen noch Volumenarbeit u. chem. Wärmetönungen in den gemessenen spezif. Wärmen enthalten sind. Für die chem. Konstanten werden die Stern-Tetrodeschen Formeln für 1- u. mehratomige Substanzen entwickelt u. gezeigt, daß sie in einzelnen Fällen (Na, K) nicht mit dem experimentellen Befund sich decken. Weiterhin wird diskutiert, ob die chem. Konstanten für das Gas oder den kondensierten Körper charakterist. sind. Die Theorie der „Gasentartung" u. ihre Bedeutung für die spezif. Wärmen u. chem. Konstanten wird dargestellt. In der Zusammenstellung werden die einschlägigen Arbeiten aufgezählt. (Proc. Physical Soc. London **38**. 176—92. Cambridge, Trinity Coll.) FRANKENBURGER.

J. Berkman, *Versuch einer vergleichenden Betrachtung der Dampfdruckkurven.* Ist der Kp. einer Fl. unter dem Druck p gleich T_a, einer anderen unter demselben Druck T_b, so gilt nach RAMSAY u. YOUNG $T_a = c\,T_b^2 + d\,T_b$, worin c u. d druck- u. temperaturunabhängige Konstanten sind. $T_a = T_b$, d. h. die Temperaturkurven schneiden sich, wenn $T_a = (1 - d)/c$; man kann also aus den Konstanten c u. d die Schnittpunkte berechnen. Es erwies sich, daß c für homologe Stoffe prakt. denselben Wert hat (0,0004 für Fettsäureester, 0,0006 für Halogenbenzole usw.), während d mit dem Anwachsen des Mol.-Gew. regelmäßig steigt, wenn man für die Bezugsfl. (mit Index a) das W. nimmt. Eine negative c (gleichfalls auf W. bezogen) haben nur die Alkohole, die positive c ist am größten in der Paraffinreihe > Ester > Säuren; sie nimmt also ab beim Übergang von typ. n. zu typ. assoziierenden Stoffen. (Journ. Chimique de l'Ukraine **1**. Wissenschaftl. Teil. 553—78. 1925. Charkow.) BIKERMAN.

Anna Lise Spangenberg, *Über den Dampfdruck von Ozon bei sehr tiefen Temperaturen.* Der Dampfdruck des Ozons wurde zwischen —193 u. —183° mittels Überführung u. auf statischem Wege bestimmt, wobei sich gute Übereinstimmung der Werte ergab. Die Bestst. lassen sich durch die Nernstsche Näherungsformel wiedergeben: $\log p = -\lambda_0/4{,}571\,T + 1{,}75 \log T - \varepsilon \cdot T/4{,}571 + C$. Wird der Druck in mm gemessen, so ist $\lambda_0 = 3700$, $\varepsilon = 0{,}05099$ u. $C = 5{,}850$. Aus dieser Formel ergibt sich der Kp. des O_3 zu 112,5°, was mit dem von RIESENFELD u. SCHWAB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2088; C. **1922**. III. 954) gefundenen Wert —112,3° C gut übereinstimmt. Die Verdampfungswärme des Ozons bei —273° ist 3700 cal/Mol., beim Kp. 2955 cal/Mol. Die konventionelle chem. Konstante beträgt 2,97, wenn der Druck in Atm. gemessen wird ($O_2 = 2{,}8$). (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 419—38. Berlin, Univ.) EN.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

C. K. Jablczynski und **S. Kobryner**, *Die rhythmische Fällung von Niederschlägen. Die Liesegangschen Ringe.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 612; C. **1925**. II. 709.) Es werden Formeln für die Diffusion von $AgNO_3$ auf einer Gelatineplatte mit K_2CrO_4 von der Peripherie nach dem Zentrum hin u. für die Diffusion im Raum entwickelt u. dieselben durch Messungen bestätigt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 383—88. Warschau, Chem. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

Vladimir Morávek, *Über Wachstum von Strukturen, gebildet durch Reaktionen an Grenzflächen zwischen Elektrolytlösungen in Wasser und Gel.* An der Grenze zwischen 0,1-n. Lsg. von K-Dichromat in $5^0/_0$ Gelatine u. 0,1 $PbNO_3$-Lsg. bilden sich 0,1 bis 0,3 mm dicke Auswüchse, deren Wand von der Gelatinemembran mit dem präzipitierten Pb-Chromat gebildet wird. Durch die ständige Berührung der Gelatineschicht, die im Inneren einem Strom unterworfen ist, mit der Nitratlsg. bildet sich ständig eine neue Membran von Pb-Chromat mit einer Wachstumsgeschwindigkeit von 0,16 mm/Min. — Schnelligkeit, Form u. Größe der Strukturen werden durch alle Faktoren beeinflußt, die Lyokolloide beeinflussen. (Spisy vydávané přírodovědeckou fakultou Masarykovy univ. **1925**. 3—40; Ber. ges. Physiol. **34**. 282. Brünn, Masaryk-Univ. Ref. BABÁK.) OPPENHEIMER.

Karl F. Herzfeld, *Über den Verlauf von Reaktionen zwischen einem gelösten Stoff und von ihm durchtränkten Kolloidteilchen.* Es werden die grundsätzlichen Überlegungen entwickelt, die sich auf den chem. Umsatz zwischen kolloiden Teilchen u. echt gel. Stoffen beziehen, wobei es gleichgültig ist, ob die Kolloidteilchen fl. oder fest sind. — Die Rk. verläuft dann als *heterogene*, wenn in jeder Partikel (Mizell) eine scharfe Grenzlinie zwischen denjenigen räumlichen Teilen besteht, die noch nicht reagiert haben, u. denjenigen, die vollständig reagiert haben. Für *homogene* Rkk. ist als Vorbedingung hötig, daß das Kolloidteilchen von dem Lösungsm. vollständig durchtränkt, also dem nomogen gel. Agens an jeder Stelle zugänglich ist. Als homogene Rk. ist sie dann gekennzeichnet, wenn die Moll., die reagiert haben, unregelmäßig in der unangegriffenen Substanz verteilt sind u. nicht zusammenhängende Partien bilden. — Weiter werden die Vorbedingungen für das Auftreten der heterogenen u. homogenen Rk. gekennzeichnet u. die störenden Effekte (Teilchengröße, Adsorption, elektr. Effekte) besprochen, durch die die einfachen Verhältnisse getrübt werden können. (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 377—81.) BUSCH.

Wo. Pauli und **Emerich Valkó**, *Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie.* XIX. *Die Konstitution der Kieselsäuresole.* II. (I. vgl. Kolloid-Ztschr. **36**. 325; C. **1925**. I. 2539.) Nach dem Verf. von GRIMAUX (C. r. d. l'Acad. des sciences **98**. 105 [1884]) durch Kochen von Kieselsäuremethylester mit W. hergestellte SiO_2-Sole sind nicht elektrolytfrei, aber durch mehrstd. Elektrodialyse in rein acidoide, elektrolytfreie Sole mit einer $H^{\cdot}$-Aktivität von $1{,}3$—$3{,}4 \cdot 10^{-5}$-n. u. einer Leitfähigkeit von 4,6 bis $13{,}6 \cdot 10^{-6}$ $1/\Omega$ überführbar. Die für die Konstitution der nach GRAHAM bereiteten Sole aufgestellte Formel $[x\,(SiO_2 + n\,H_2O) \cdot y\,SiO_3H'] + y\,H^{\cdot}$ gilt auch für die Verseifungssole; das Kolloidäquivalent x/y liegt bei letzteren zwischen 6000 u. 15 000 u. die Anzahl der SiO_2-Moll., die auf eine Ladung entfallen, ist 10 600, d. h. ca. 10-mal größer als in den Grahamsolen. Im Gegensatz zu den Grahamsolen sind die Grimauxsole nach der Elektrodiffusion stark opalescierend. Durch Verseifung von Kieselsäuremethylester bei Ggw. von HCl lassen sich Sole herstellen, die den Grahamsolen ähnlich sind. Die makroskop. aus der Verschiebung der Grenzfläche berechnete elektr. Wanderungsgeschwindigkeit ist eine Funktion des überschichteten Elektrolyten; aus Verss. mit verschiedenen Überschichtungssalzen schätzen Vff. die Wanderungsgeschwindigkeit der kolloiden SiO_2 bei 25^0 in den Grahamsolen auf $20 \cdot 10^{-5}$ cm/sec, in den Grimauxsolen auf $10 \cdot 10^{-5}$ cm/sec; alle Teilchen sind aufgeladen u. zwar für dasselbe Sol auf nahezu gleiches Potential. Die Wanderungsgeschwindigkeit wird durch Zusatz von KCl u. $BaCl_2$ zum Sol herabgesetzt, durch Zusatz von $NaHCO_3$ erhöht; letzteres vermehrt wahrscheinlich die Ladungszahl der Teilchen der infolge Rk. $(H_2SiO_3) + HCO_3' = H_2CO_3 + (HSiO_3')$. Die Erhöhung bezw. Erniedrigung der Wanderungsgeschwindigkeit scheint bei den Grimauxsolen viel stärker zu sein als bei den Grahamsolen; die Stabilität wird durch den Salzzusatz nicht merklich verändert. Die durch Elektrodialyse gereinigten Grimauxsole gelatinieren nach einigen Wochen, können aber durch Schütteln wieder verflüssigt werden; die Leit-

fähigkeit wird durch die Gelatinierung nicht beeinflußt. — Die bei Zusatz von HCl zu SiO_2-Solen eintretende Leitfähigkeitsverminderung ist mit einer entsprechenden Abnahme der $H^{\cdot}$-Aktivität verbunden. Vff. deuten die Säurebindung der kolloiden SiO_2 analog dem Verh. amphoterer Elektrolyte. Durch wachsenden HCl-Zusatz wird die Dissoziation der Kolloidsäure in $[x\cdot(SiO_2 + n\,H_2O)\cdot y_1\,SiO_3H']$ u. $H^{\cdot}$ zurückgedrängt u. durch Neutralisation eine Kolloidbase gebildet, die in gewissem Grade in $[x\,(SiO_2 + n\,H_2O)\cdot y_2\cdot SiO_2H^{\cdot}]$ u. Cl' zerfällt; der isoelektr. Punkt, bei dem $y_1 = y_2$ ist, liegt für das untersuchte Sol bei ca. $5\cdot 10^{-3}$ n. (Kolloid-Ztschr. **38**. 289—300. Wien, Univ.) Krüger.

A. F. Joseph und **H. B. Oakley**, *Die anomale Flockung von Ton.* Vf. weist nach, daß sich eine Tonsuspension qualitativ gegenüber $Ca(OH)_2$ ebenso verhält wie gegenüber NaOH, daß also eine Anomalie nicht besteht. Die Ca-Ionen flocken nur stärker als die Na-Ionen. Gibt man zu einer verd. Tonsuspension allmählich zunehmende Mengen von Gemischen von Chlorid u. Hydroxyd, so nimmt die flockende Wrkg. anfangs sehr schnell mit der Konz. zu, fällt dann rasch ab u. nimmt dann wieder zu, ohne wieder abzufallen. Beim Na tritt diese Erscheinung auf, wenn das Verhältnis Chlorid: Hydroxyd zwischen 25 u. 175: 1 beträgt, beim Ca wenn das Verhältnis annähernd 2: 1 beträgt. Bei anderen Mischungen tritt kein Minimum in der Flockungskurve auf. (Nature **117**. 624. Chartum, Wellcome Tropical Res. Labor.) Josephy.

Elmer O. Kraemer, *Die Struktur von Gelatine-Gelen.* Durch elektr. Zerstäubung erzeugte Hg-Partikelchen vom Radius 200—250 Millimikron wurden mit verd. Gelatinesolen vor dem Erstarren gemischt, die Brownsche Bewegung kinematograph. festgestellt, die Größe der Ortsveränderung der Teilchen durch Projektion gemessen. In Konzz. = u. > 0,5% war die Brownsche Bewegung prakt. = 0. Bei leichtem Erwärmen trat sie wieder auf. In Konzz. von ca. 0,3% Gelatine war die Verteilung der Ortsveränderungsgröße normal, d. h. im Einklang mit einer im Original mitgeteilten Gleichung, welche nur für die Brownsche Bewegung in echten Lsgg. gilt. Das System verhielt sich also wie eine homogene Fl. Eine Heterogenität solcher Gele ließ sich also mit dieser Methode nicht feststellen. Allerdings liefert dies keinerlei Beweis dafür, daß die Struktur des Gelatinegels von molekularer Größe sei. (Journ. Physical Chem. **29**. 1523—27. 1925. Wisconsin, Univ.) Gerngross.

P. Rona und **W. Deutsch**, *Untersuchungen über Cholesterin- und Lecithinsuspensionen.* Wss. Cholesterinsol hat in $^1/_{100}$-n. Lactat- u. Tartratpuffern Flockungsgrenze zwischen p_H 2,4 u. 3,2 in $^1/_{100}$-n. HCl um p_H 2,4. Bei einem p_H, das alkalischer als die Flockungsgrenze ist, flocken zugesetzte Salze: NaCl, KCl, NH_4Cl, CsCl, RbCl ca. bei $^1/_{128}$-m., $BaCl_2$, $CaCl_2$ bei ca. $^1/_{2048}$-m., $AlCl_3$ ca. $^1/_{150000}$-m. Je mehr die $[H^+]$ des Puffers ins alkal. rückt, desto höher wird die flockende Salzkonz. Flockungsgrenze von Lecithinsol bei p_H 1,73—1,75. In Puffer bei p_H 2,0 flocken die Chloride in $^1/_2$- bis $^1/_4$-m. Konz. nach 20 Stdn., $CaCl_2$, $BaCl_2$ in 30 Min. $^1/_{32}$—$^1/_{64}$-m., $AlCl_3$ u. $CeCl_3$ um $^1/_{1024}$-m., bei p_H 5 fällen Alkalichloride gar nicht, sonst wie bei p_H 2,0. Ohne Puffer ähnliches Verhalten. $Na^{\cdot} + Ca^{\cdot\cdot}$ u. $Na^{\cdot} + Al^{\cdot\cdot\cdot}$ verstärken sich in ihrer Wrkg. beim Cholesterin, beim Lecithin dagegen tritt Hemmung ein. Bei Cholesterin-Lecithinsol treten die Eigenschaften des Lecithins in den Vordergrund. Cholesterinsol wird durch Isobutylurethan u. Thymol nicht ausgeflockt, Lecithin nicht durch Isobutylurethan, dagegen starke Flockungsbeschleunigung durch Thymol. Zusatz von elektrodialysiertem Serum zu Cholesterin-, Lecithin-, u. Cholesterin-Lecithinsol ergab keine einheitlichen Resultate. (Biochem. Ztschr. **171**. 89—118. Berlin, Chem. Abt. Patholog. Institut.) Meier.

Edwin Edser, *Demonstration einiger Oberflächenspannungserscheinungen.* Völlig reine KW-stoffe breiten sich auf einer W.-Oberfläche nicht aus, während Spuren von *Ölsäure* dies bewirken. Dies läßt sich durch die Bewegungen von feinem Al-Pulver

sichtbar machen. Ferner wird eine Beobachtung über die Gestalt der auf einer W.-Oberfläche ausgebreiteten Öltropfen geschildert. (Proc. Physical Soc. London **38**. 274.) Frankenburger.

C. R. Darling, *Weitere Demonstration von Oberflächenspannungserscheinungen.* Die Beobachtungen beziehen sich auf eine Arbeit von Burdon (Proc. Physical Soc. London **37**. 148; C. **1926**. I. 3307). Es werden Erscheinungen bei der Ausbreitung von Öltropfen auf W. beobachtet, die den Burdonschen Verss. über die Ausbreitung von W. auf reinen Hg-Oberflächen ähneln. (Proc. Physical. Soc. London **38**. 275.) Frbu.

Eric K. Rideal, *Chemische und physikalische Wirkung an Oberflächen.* Betrachtungen allgemeiner Art über dünne Flüssigkeitshäutchen u. katalyt. Oberflächen. (Nature **117**. 626—28.) Josephy.

Milda Prytz, *Die Donnansche Theorie des Membrangleichgewichts.* Vf. entwickelt in großen Zügen die Donnansche Theorie der *Membrangleichgewichte* bei Vorhandensein von nicht dialysierenden Elektrolyten (vgl. Donnan, Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 572 [1911]) u. gibt ein Verzeichnis der hauptsächlichsten Arbeiten über dieses Gebiet. (Tidskr. f. Kemi og Bergvaesen **6**. 28—31. 42—44.) Hantke.

H. Iscovesco, *Neue physikalisch-chemische Feststellungen über die Proteine. Die Zellpermeabilität. Die Donnanschen Gleichgewichte. Die Isokolloidität.* Übersichtliche Zusammenfassung mit besonderer Berücksichtigung der Erscheinungen des isokolloidalen Zustandes u. deren Einfluß auf das Donnan-Gleichgewicht. (Presse med. **33**. 788. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 438. Ref. Péterfi.) Oppenheimer.

Hugo Fischer, *Weiteres über Kolloide.* (Vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **41**. 11 [1923]. **43**. 426 [1924].) Vf. berichtet über Färbungsverss. mit *Kongorot, Anilinblau, Gentianaviolett* an *Stärkemehl, Baumwolle, Holz* u. *Korkzellen, Pergamentpapier.* Die Schnelligkeit des Eindringens der Farbe u. Stärke der Färbung ist bei den einzelnen Substanzen sehr verschieden, was im einzelnen gegen die Micellarhypothese der Quellung gedeutet wird. Als wichtigster Einwand wird auch angeführt, daß andere Fll. als W. an Stärke u. Zellwänden keine Quellung hervorrufen, obwohl sie rascher benetzen als W. Vf. ist nicht der Ansicht von Frey (Pringsheim, Jahrb. **65**. 195 [1925]), der die Doppelbrechung in Zellhäuten dadurch erklärt, daß das Licht durch den Wechsel von Micellen u. deren Wasserhüllen polarisiert wird, da auch getrocknete Zellwände u. Stärkekörner doppelbrechend sind. Die Quellung besteht in einem Eindringen von W. in die kleinsten Teilchen, so daß „freies" W. im Gel nicht vorhanden ist. Auch bei der Fixierung, die in einer Gerinnung (Wasserabspaltung) der eiweißartigen Kolloide besteht, kann es sich — da sie irreversibel ist — nur um eine Wasserabspaltung aus der Substanz u. nicht aus den Micellarinterstitien handeln. Durch die Wasserentziehung wird die Wabenstruktur der Molekeln in ein Schwamm- oder Sternparenchym verwandelt. Für die Diffusion durch eine kolloide Haut kommt die Kraft der Diffusion u. der ihr entgegen wirkende innere Widerstand in Frage. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **44**. 208—12.) Lasch.

A. Boutaric und **G. Perreau**, *Einfluß einiger stabiler Kolloide auf die Ausflockung von Solen und Suspensionen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 511 u. Rev. gén. des Colloids **4**. 33; C. **1926**. I. 850. 3307.) *Glucose* beschleunigt die Ausflockung von *Gummigutt-, Mastix-* u. As_2S_3-Solen durch HCl, KCl oder $BaCl_2$. Rohrzucker übt keine merkliche Wrkg. aus. (Rev. gén. des Colloides **4**. 75—78.) Bikerman.

K. C. Sen, *Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Fällung von Kolloiden durch Elektrolyte und auf die Adsorption von Ionen.* Der Flockungswert von $CuSO_4$ für MnO_2-*Sol* steigt etwas bei Ggw. von *A.*, merklich bei Ggw. von *Rohrzucker.* Gegen $AgNO_3$ macht A. das Sol empfindlicher, Rohrzucker ist wirkungslos. Ggw. von A. u. *Methylalkohol* erhöht die Adsorption von Cu aus $CuSO_4$-Lsg. durch frisch gefälltes, lufttrockenes MnO_2 etwas, Ggw. von Rohrzucker beträchtlich u. zwar in einem mit seiner Konz. steigenden Maße; die Adsorption von Ag aus $AgNO_3$ wird durch A. u.

Rohrzucker stark vermehrt. Dies Verh. widerspricht der Behauptung von WEISER (Journ. Physical Chem. **28**. 1253; C. **1925**. I. 2157), daß die Adsorption eines Nichtelektrolyten diejenige eines Elektrolyten stets vermindert. — Die Theorien von FREUNDLICH, WEISER u. a. über den Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Flockung von Kolloiden durch Elektrolyte werden diskutiert. (Kolloid-Ztschr. **38**. 310—14. Allahabad [Indien], Univ.) KRÜGER.

Otto Bartsch, *Über Benetzungsadsorption. Beitrag zur Adsorption deformierbarer Stoffe.* (Vgl. Kolloid-Ztschr. **38**. 177; C. **1926**. I. 2784.) Die Adsorption von *Ölsäure* kann nach dem Verseifen mit Alkali stalagmometr. sehr genau bestimmt werden. Kataphoret. Unterss. ergaben, daß emulgierte Ölsäure negativ geladen ist; auf ihre Adsorption übt die Ladung des Adsorbens keinen entscheidenden Einfluß, wahrscheinlich ist die Benetzbarkeit maßgebend. Die adsorbierte Ölsäureschicht ist nicht monomolekular, sondern beträgt z. B. bei der Adsorption durch Kupferkies aus 0,14-mol. Ölsäureemulsion ca. 9500 Molekelschichten. Innerhalb des zugänglichen Konzentrationsbereiches wird kein Sättigungswert der Adsorption erreicht. Diese Tatsachen u. die weiteren Ergebnisse (Kolloidchem. Beihefte **20**. 50; C. **1925**. I. 2362) über den Einfluß von Säurezusatz, von lyophilen Kolloiden, über das Verh. verschiedener Adsorbentien u. über das Haften der adsorbierten Ölsäure beim Schütteln mit reinem W. erklärt Vf. durch folgende Theorie der Benetzungsadsorption: Wenn das Adsorbens von der Ölsäure besser benetzt wird als von W., breiten sich infolge der Phasengrenzkräfte die adsorbierten Ölsäuretröpfchen an der Grenzfläche aus unter Verdrängung des Dispersionsmittels u. finden bei genügender Konz. keinen Raum, um zu monomolekularen Schichten auseinanderzufließen. Die adsorbierte Schicht ist um so dicker, je größer die Anzahl der gleichzeitig adsorbierten Tropfen u. je größer das Vol. der Tropfen ist (d. h. Zunahme der pro Flächeneinheit adsorbierten Menge mit steigender Konz. u. sinkendem Dispersitätsgrad); von der Reichweite der molekularen Anziehungskräfte ist die Dicke der Adsorptionsschicht unabhängig. Die mit Ölsäure umhüllten Adsorbentien vermögen weiterhin Ölsäure zu adsorbieren, analog den spontanen Koagulationsvorgängen in reinen Ölsäureemulsionen; wenn — bei höheren Ölsäurekonzz. — die Oberfläche der Adsorbentien mit Ölsäure umhüllt ist, ist das Adsorptionsvermögen von der Natur des festen Kerns unabhängig. Zwischen Kern u. Hülle besteht augenscheinlich eine beträchtliche Haftintensität; Vf. nimmt an, daß sich ein dynam. Gleichgewicht zwischen der Geschwindigkeit der Abtrennung u. Emulgierung der Ölsäureteilchen u. ihrer Adsorption u. Kondensation einstellt. Bei schlecht benetzbaren Stoffen (z. B. Feldspat) treten mechan. Einflüsse stärker hervor; die Ölsäuretröpfchen behalten hier bei der Adsorption mehr oder minder ihre Form bei. (Kolloid-Ztschr. **38**. 321—28. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) KRÜ.

B. Anorganische Chemie.

Václav Čupr, *Über die Absorption von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd in Schwefelsäure und Essigsäure.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**. 476; C. **1926**. I. 36.) Die *Absorption von Chlorwasserstoff* in Lsgg. von *Essigsäure* verschiedener Konz. (0—100%) u. in *Schwefelsäure* der Konz. 62—98% wurde bei Tempp. von 0 u. 20° bezw. von 40 u. 68° bestimmt. In denselben Medien (CH_3COOH, 0—100%ig., 27°; H_2SO_4, 0—97%ig., 41 u. 62°) wurde auch die Absorption von *Schwefeldioxyd* gemessen. Die Resultate stimmen mit den Unterss. früherer Autoren überein. Die Absorptionsisothermen von HCl u. SO_2 in H_2SO_4 besitzen bei einer Konz. dieser, die dem Hydrat $H_2SO_4 \cdot H_2O$ entspricht, ein Minimum, das mit steigender Temp. immer weniger ausgeprägt wird u. schließlich bei 60—65° verschwindet. Die Erklärung dieser Erscheinung basiert auf der Annahme, daß die Änderung der Absorption auf die B. des Hydrats zurückzuführen ist. Denn bei höherer Temp., wo die Dissoziation

des Monohydrats merklicher wird, nähert sich die Absorptionsisotherme dem zu erwartenden Verlauf. Bei den Absorptionsmessungen mit Essigsäure treten die Minima nicht auf. (Publ. Faculté des Sciences de l'Univ. Masaryk **1926**. 15 Seiten. Sep.) HANT.

J. R. Partington, *Die Oxydation von Ammoniak.* ANDRUSSOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 458; C. **1926**. I. 2677) hat ein Schema für die Oxydation von NH_3 aufgestellt, in dem als Zwischenprod. Nitroxyl, NOH, auftritt. Vf. folgert nun, daß Nitroxyl bei der Zers. N_2O bilden müßte, daß aber dieses nie unter den Oxydationsprodd. beobachtet worden sei. Ein wahrscheinlicheres Zwischenprod. sei Nitrohydroxylamsäure, die im Verlauf der Rk. NO bildet. Vf. stellt folgendes Schema für die Oxydation auf:

$$1.\ NH_3 + O_2 = NH_3O_2 \qquad 2.\ 2\,NH_3O_2 = 2\,NH_2(OH')_2$$
$$3.\ 2\,NH_2(OH)_2 = N_2H_2(OH)_2 + 2\,H_2O$$
$$4.\ N_2H_2(OH)_2 + O_2 = N_2H_2O_3 + H_2O \qquad 5.\ N_2H_2O_3 = 2\,NO + H_2O$$

(Nature **117**. 590. London, Univ.) JOSEPHY.

Horacio Damianovich, *Die chemische Trägheit der einatomigen Gase vom Standpunkt der Elektronentheorie des Atoms.* Vf. berichtet zusammenfassend über die bisherigen Verss., die zur Feststellung von *Verbb. der Edelgase* angestellt worden sind. Zur Erklärung der relativen chem. Inaktivität dieser Elemente zieht Vf. die Kosselsche Theorie heran u. stellt fest, daß sie nicht immer einen befriedigenden Aufschluß über das Problem gibt. Nach Ansicht des Vfs. müssen die Metallverbb. des He exotherm sein, u. auf dieser Grundlage diskutiert er die Versuchsbedingungen, unter denen eine Darst. dieser Verbb. möglich wäre. (Anales Asoc. Quim. Argentina **13**. 243—54. 1925.) HANTKE.

E. Boehm und **K. F. Bonhoeffer**, *Über die Gasreaktionen des aktiven Wasserstoffs.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **113**. 199; C. **1925**. I. 347.) Es werden die Rkk. des durch Glimmentladung entstandenen akt. H_2 mit Gasen untersucht. O_2 reagiert mit dem atomar angenommenen H unter B. von hochprozentigem H_2O_2, die *Halogene* unter B. von Halogenwasserstoffen, während *CO* u. CO_2 in geringem Maß Formaldehyd bilden. Der akt. H wird in wenig Hundertstel Sekunden durch *HCl*, *HBr*, H_2S u. CH_3Cl zerstört. Zur Erklärung des Reaktionsmechanismus wird folgende Formel angenommen: $H + HCl = H_2 + Cl$. Als indifferent oder träge erwiesen sich N_2, H_2O, NH_3 u. CH_4. Die Erhöhung der Ausbeute an akt. H durch Verunreinigungen durch O_2 wurde an der B. von HBr aus Br_2 quantitativ verfolgt. Mit anderen Gasen als Verunreinigungen, wie H_2O u. H_2S, wurden negative Ergebnisse erzielt. (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 385—99. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Ch. u. Elektrochemie.) ENSZLIN.

K. F. Bonhoeffer und **S. Loeb**, *Über Wasserstoffsuperoxydbildung aus Knallgas durch optisch angeregte Quecksilberatome.* (Vgl. vorst. Ref.) Ein Gasgemisch aus O_2 u. H_2 wurde über eine Hg-Oberfläche geleitet, wobei es sich mit Hg-Dampf belud, in eine Reaktionszelle aus Glas mit einem Quarzfenster gebracht u. mit einer Quarzlampe beleuchtet. War die Quarzlampe ungekühlt, so bildete sich nie H_2O_2. Mit gekühlter Lampe konnte bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Gases von 2 ccm pro Sekunde in der Stunde H_2O_2 entsprechend 1—5 ccm $^1/_{100}$-n. $KMnO_4$ erhalten werden. Beim Ausfrieren zers. sich das gebildete H_2O_2 an dem gleichfalls sich ausscheidenden Hg. Es wird angenommen, daß die gesamte umgesetzte Menge primär zu H_2O_2 reagiert, u. daß sich das W. erst sekundär bildet. (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 474—76.) ENSZLIN.

S. Zeitlin, *Löslichkeit von Kaliumchlorid, -bromid und -jodid in Alkoholen und Wasser-Alkohol-Gemischen.* Löslichkeit in Mol/l bei 10,2 bezw. 20°: *KCl* in W. 3,71; 3,90; in 45,13%ig. CH_3OH 0,84; 0,87; in 100%ig. CH_3OH 0,052; 0,056; in 50,01%ig. A. 0,586; 0,600; in 97,03%ig. A. ?; 0,0052. *KBr* in denselben Lösungsmm.: 4,28; 4,39; 1,43; 1,47; 0,138; 0,142; 1,02; 1,16 (?); ?, 0,011. *KJ* (bei 10,2 bezw. 19,9°) in denselben Lösungsmm.:

5,86; 6,11; 3,09; 3,25; 0,752; 0,735;2,42; 2,61; ?; 0,0428. (Journ. Chimique de l'Ukraine 1. Wissenschaftl. Teil. 580—84. 1925. Jekaterinoslaw, Mediz. Inst.) Bikerman.

Günther Feld, *Untersuchungen über das Verhalten von Tonerde beim Glühen mit Soda.* Die Al-Hydroxyde verhalten sich beim Aufschließen mit Na_2CO_3 je nach ihrer Herstellungsart ganz verschieden. Ein durch Fällung einer Lsg. von $AlCl_3$ mit NH_4OH erhaltenes Hydroxyd schließt sich nach dem Trocknen bei 105°, ebenso wie der natürliche Bauxit bei 950° annähernd vollständig auf, wobei das Verhältnis Al : Na in der Lsg. etwa wie 1 : 1 ist, bei einem Überschuß von Na_2CO_3. Ein Hydroxyd, welches durch Fällen einer Aluminatlsg. mit CO_2 erhalten wurde, schließt sich bei 950° nur zu etwa 50% auf, wobei das Verhältnis Al : Na wie 1 : 2 ist. Erst bei höheren Tempp. wird es vollkommen aufgeschlossen u. das Verhältnis Al : Na nähert sich 1 : 1. Das mit CO_2 ausgefällte Hydroxyd reagiert also nicht nach $Al_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CO_2$, sondern nach der Formel $2Al_2O_3 + 2Na_2CO_3 = Na_3AlO_3 + NaAlO_2 + Al_2O_3 + 2CO_2$ u. erst bei höherer Temp. geht die Umsetzung weiter: $Na_3AlO_3 + NaAlO_2 + Al_2O_3 = 4NaAlO_2$. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 174—75. Niedermarsberg/W.) Enszlin.

A. Travers, *Über den Verlauf der Oxydation des Mangans in Übermangansäure durch das Reagens von Proctor Smith (Alkalipersulfat-Silbernitrat).* Die Rk.:

$$7AgNO_3 + 3(NH_4)_2S_2O_8 + 6H_2O \rightleftharpoons 3Ag_2O_2 + 3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2SO_4 + 6HNO_3$$

ist umkehrbar u. zwar wird das gebildete Doppelsalz ($3Ag_2O_2 \cdot AgNO_3$) durch die Säure wieder zers. Wird der Lsg. etwas Mn-Salz zugefügt, so bildet sich unter Störung des Gleichgewichts $HMnO_4$. Das Doppelsalz bildet sich immer wieder u. oxydiert neues Mn. Es spielt eine Art Katalysatorenwrkg. für die Permanganatbildung aus Mn^{II}-Salzen u. $(NH_4)_2S_2O_8$, welche allein nicht miteinander reagieren. Eine Temperaturerhöhung verschiebt das Gleichgewicht noch weiter nach rechts. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 972—73.) Enszlin.

O. Berg, *Röntgenspektroskopie und Nachweis der Ekamangane.* (Vgl. Noddack, Tacke u. Berg, Naturwissenschaften **13**. 567; C. **1925**. II. 796.) Der beim röntgenspektroskop. Nachweis der Ekamangane erreichte Grad der Sicherheit wird durch zahlenmäßige Angaben über die verwandte röntgenspektrograph. Methode gekennzeichnet. (Ztschr. f. techn. Physik **6**. 599—603. 1925. Berlin-Siemensstadt.) Josephy.

L. Le Boucher, *Studie über das Kobaltnitrit.* Durch Behandlung einer wss. Lsg. von Kobaltnitrat in Ggw. von Pyridin mit einer möglichst konz. $NaNO_2$-Lsg. in bestimmten Gewichtsverhältnissen erhielt Vf. bei 0° ein *Kobaltnitrit* von der Formel *$Co(NO_2)_2 \cdot 3$ Pyr.*, das in roten Krystallen auftritt u. sich in Pyridin leicht löst. Aus dieser Lsg. krystallisiert eine Verb. von der Formel $Co(NO_2)_2 \cdot 6$ Pyr., die durch Analysen bestätigt werden konnte. Die Löslichkeitskurve in Pyridin wurde aufgenommen, sie steigt mit steigender Temp. In Wasser findet Hydrolyse statt, Luft oxydiert zu Nitrat. Vergebliche Verss. wurden angestellt, um das Nitrat direkt aus N_2O_3 u. $CoCO_3$ zu erhalten. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 91—98. Sevilla, Fac. des Ciencias.) H.

V. Auger und **J. N. Longinescu**, *Über die orangen und die roten Verbindungen des Urans.* Durch Versetzen einer Lsg. von Uranylnitrat mit R_2S, worin $R_2 = Ba$, K_2 u. $(NH_4)_2$ bedeuten, wurden diese prächtig gefärbten, in W. unl., amorphen Körper erhalten, u. zwar wurde die Lsg. von R_2S zugesetzt, bis die Farbe am tiefsten war. Das *rote Ba-Salz* wurde mit $Ba(HS)_2$ erhalten u. hat die Zus. $(U_5O_{16}S_2H)Ba_2H$. Die Analysen wurden an der feuchten Substanz ausgeführt. Nach dem Trocknen im Exsiccator bei 40° verlor es beim Erhitzen auf 110° 2% seines Gewichts. Das orangefarbene Ba-Salz darzustellen, gelang nicht. Das *orange K-Salz* erhält man aus einer alkal. Uranylnitratlsg. mit K_2S. Es hat die Zus. $(U_5O_{16}S_2H)K_4H \cdot 4H_2O$. Das *rote K-Salz* entsteht beim Behandeln des orangefarbenen mit KOH u. hat die Zus. *$(U_5O_{16}S_2H)K_5 \cdot 4{,}5H_2O$*. Analog erhält man das *orange* u. *rote NH_4-Salz,* ersteres mit 4 Moll. H_2O. Das letztere zers. sich beim Trocknen unter Abgabe von H_2S u. unter teilweiser B. von NH_4-Uranat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 970—72.) Enszlin.

B. Ormont, *Über die elektrolytische Herstellung der Bleiarsenite und -arseniate.* (Vgl. Ztschr. f. anal. Ch. **67**. 417; C. **1926**. I. 2607.) Die *Bleiarsenite* entstanden an einer Pb-Anode in einer mit Eg. neutralisierten As_2O_3-Lsg. in wss. KOH. Als Katholyt wurde 15%ig. NaOH oder 30%ig. KOH verwendet; als Kathode eine Ni-Elektrode. Der Kathodenraum wurde vom Anodenraum durch eine Pergamentmembran getrennt. Die günstigsten Bedingungen: die As_2O_3-Konz. gleich 2—3%, die Stromdichte von 5—10 Amp. pro 1 qdm; die Temp. von 60° (bei höheren Tempp. wurde nicht gearbeitet); die Stromausbeute erreicht dabei 97%. Der von der Anode abfallende Nd. hat meistens die Zus. $PbO \cdot As_2O_3$ oder $PbO \cdot As_2O_3 + 2\,H_2O$; bei höheren As_2O_3-Konzz. ist der As-Gehalt des Nd. größer. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **2**. Wissenschaftl. Teil. 20—26. Kiew, Polytechn. Inst.) Bikerman.

W. Manchot und **J. König**, *Über eine Kohlenoxydverbindung des Palladiums. Über Metallkohlenoxydsalze.* XIII. (XII. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2518; C. **1926**. I. 1520.) Die Darst. einer *CO-Verb. des Pd* gelingt beim Schütteln von reinstem, in A. suspendiertem PCl_2 mit CO, wenn man die Red. zu schwarzem Pd dadurch ausschaltet, daß man jede Erwärmung der Fl. vermeidet. Bei 0° mit absol. A. oder CH_3OH wird auf 1 Mol. $PdCl_2$ 1 Mol. CO rasch aufgenommen. Das ziegelrote $PdCl_2$ wird allmählich heller u. geht über Zwischenfarben in die gelbbraune bis citronengelbe CO-Verb. über. Zur präparativen Darst. leitet man mit CH_3OH-Dämpfen beladenes CO bei Zimmertemp. über getrocknetes $PdCl_2$. Wesentlich für die Haltbarkeit des Präparates ist eine Nachbehandlung mit trockenem CO. Die Zus. des Prod. wird durch Best. des Atomverhältnisses Pd : Cl : CO = 1 : 2 : 1, entsprechend der Formel $PdCl_2,CO$, ermittelt. Beim Erwärmen mit W., HCl, H_2SO_4 wird die Verb. unter CO_2-Entw. u. Abscheidung von metall. Pd zersetzt. Beim trockenen Erhitzen über 60° wird sie schwarz. — Die auffallend niedrige Entstehungstemp. der Verb. läßt unter Berücksichtigung der entsprechenden Verhältnisse bei den anderen Metallen der Pt-Gruppe u. auf Grund der ausgeprägten Neigung des Pd zur B. von Viererkomplexen den Schluß zu, daß bei noch niedrigerer Rk.-Temp. CO-reichere Verbb. zu erwarten sind. Das *Pd-Nitrat* reagiert mit CO gleichfalls unter vorübergehender Hellfärbung, die jedoch sehr rasch von lebhafter Gasentw. u. Schwärzung überholt wird. Auch hier erfolgt zunächst eine Anlagerung von CO, die ganz allgemein der Oxydation durch ein Metallsalz vorauszugehen pflegt. Vf. gelangt zu der allgemein gültigen Feststellung, daß die primäre Aneinanderlagerung von Oxydationsmittel u. oxydabler Substanz unabhängig ist von dem stöchiometr. Verhältnis, nach dem der eigentliche Oxydationsvorgang verläuft, u. spricht dieser Tatsache prinzipielle Bedeutung für die theoret. Beurteilung der Oxydationsprozesse überhaupt zu. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 883—86. München, Techn. Hochsch.) Siebert.

W. Manchot und **H. Gall**, *Über Carbonylkobaltocyankalium und die Wertigkeit des Zentralatoms in komplexen Salzen. Über Metallkohlenoxydsalze.* XIV. (XIII. vgl. vorst. Ref.) Vom Co ist das Metallcarbonyl, $Co(CO)_4$, bekannt, gemischte Carbonyle fehlten bisher. Vf. gelingt die Darst. des *Carbonylkobaltocyankaliums*, $K_3Co(CN)_5$, CO. Die Bindung von CO durch Kobaltcyanür ist an bestimmte, ziemlich begrenzte Bedingungen geknüpft, die von der Zus. der Co(II)-Komplexverb. u. der Versuchstemp. abhängig sind. — Zur präparativen Darst. ist Kühlung auf —10° erforderlich. Man wendet auf 4 Moll. KCN 2 Moll. K-Acetat u. 1 Mol. Co-Acetat an. Nach beendeter Absorption wird mit gekühltem A. gefällt. Der gelbliche, krystalline Nd. wird beim Trocknen weiß. Die Substanz ist ziemlich beständig, sie wird über P_2O_5 wasserfrei u. ergibt dann bei der Analyse ein Atomverhältnis, das der Zus. $K_3Co(CN)_5$, CO entspricht. Lockeres, mikrokrystallines, weißes Pulver, das im Aussehen dem $K_3Fe(CN)_5,CO$ gleicht. In W. ll. mit gelber Farbe, die Lsg. reduziert ammoniakal. Silberlsg. u. gibt mit Metallsalzen verschieden gefärbte Fällungen. — Infolge der Ggw. dreier K-Atome im Mol. muß das Co-Atom in dem CO-Komplexsalz

in der zweiwertigen Oxydationsstufe vorhanden sein; denn die Anzahl der in der Außensphäre gebundenen, einwertigen Kationen ist gleich der Anzahl der im Kern gebundenen, einwertigen Ionen, vermindert um die Wertigkeit („Elektrovalenz") des Zentralatoms. Co fungiert als Neutralteil. Bei Durchsicht der vorhandenen Literatur findet man vielfach Unklarheit darüber, welche Bestandteile des Kerns als ionogen u. welche als neutral anzusehen sind. Aus der vom Vf. bewirkten Umwandlung:

$$Na_2Fe(CN)_5, NO \longrightarrow Na_3Fe(CN)_5, NH_3 \longrightarrow Na_3Fe(CN)_5, CO$$

geht hervor, daß NO, ähnlich wie NH_3 u. CO, ein Neutralteil ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1056—59.) Siebert.

W. Manchot und **H. Gall**, *Zur Charakterisierung der Metallcarbonyle: Über eine Carbonylverbindung des einwertigen Nickels. Über Metallkohlenoxydsalze. XV.* (XIV. vgl. vorst. Ref.) Während zweiwertiges Ni Indifferenz gegenüber CO zeigt, gelingt es leicht, beim einwertigen Ni CO-Aufnahme u. B. einer Carbonylverb. zu erreichen. Die rote Lsg. von $K_2Ni(CN)_3$, durch Red. von $K_2Ni(CN)_4$ erhalten, reagiert bei 0° mit CO außerordentlich rasch unter Farbaufhellung nach gelb. Auf 1 Mol. einwertiges Ni wird 1 Mol. CO gebunden, so daß sich für die *CO-Verb. des Ni(I)* die Formel $[Ni(CN)_3 \cdot CO]K_2$ aufstellen läßt. Ihre Isolierung gelang noch nicht, da die Verb. sehr oxydabel ist. Bei der Darst. ist daher peinlichster Luftabschluß erforderlich. — Auch das einwertige, in W. suspendierte NiCN vermag CO zu binden, wenn auch, infolge seiner Unlöslichkeit, wesentlich langsamer als der KCN-enthaltende Komplex. Der anfangs orangefarbene Nd. wird in Berührung mit CO kanariengelb, was auf die B. eines gemischten Carbonyls hindeutet, $NiCN(CO)_x$, dessen genaue Zus. noch nicht ermittelt ist. — Bei längerem Stehen zerfällt das primäre Prod. in $Ni(CN)_2$ u. *Nickeltetracarbonyl*, $Ni(CO)_4$. Diese erstmalig beobachtete Entstehung eines Metallcarbonyls aus einem gemischten Carbonyl deckt die Beziehungen zwischen beiden auf. Das gemischte Ni-CN-Carbonyl stellt einen Übergang dar von dem CO-freien $Ni(CN)_2$ u. NiCN zu dem CN-freien $Ni(CO)_4$. Mit abnehmender Wertigkeit des Zentralatoms nimmt die Fähigkeit zur Bindung der CO-Gruppe zu, bis die Elektrovalenz des Metalls (vgl. vorst. Ref.) Null geworden ist, d. h. bis alle dem Metall ionogen verbundenen Gruppen durch das als Neutralteil fungierende CO ersetzt sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1060 bis 1063.) Siebert.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

A. L. Parsons, *Ergänzende Bemerkungen betreffs Präparieren von Mineralien.* Das Präparieren u. Aufbewahren von leicht zersetzlichen Mineralien wird besprochen (Amer. Mineralogist **11**. 79—82.) Enszlin.

Ernest E. Fairbanks, *Dumortierit von Nevada.* Der *Dumortierit* kommt in den Dumortierit-Serezitschiefern von Nevada vor. Die Lichtbrechung ist $n_{Li} = 1,677$. Der Gehalt an TiO_2, welcher in diesem Mineral fast immer vorhanden ist, erhöht bei Anwesenheit von 5% dieselbe um etwa 1%. Die DE. beträgt 17 ± 1. (Amer. Mineralogist **11**. 93—96. Reno, Nevada.) Enszlin.

Albert B. Peck, *Dumortierit, ein nutzbares Mineral.* (Vgl. vorst. Ref.) Die physikal. u. chem. Eigenschaften des *Dumortierits* werden beschrieben u. seine Verwendung nach dem Schmelzen bei 1810°, wobei er sich unter Entweichen von W. u. B_2O_3 in ein Glas umwandelt, zu stark lichtbrechendem Glas u. Porzellan besprochen. Das Glas ist farblos. (Amer. Mineralogist **11**. 96—101.) Enszlin.

A. N. Winchell, *Zweifelhafte Mineralspezies, klargemacht am „Fareolit".* Es wird der Vorschlag gemacht, Mineralien, welche in isomorphe Reihen gehören u. nur wenig von bekannten Mineralien abweichen, nicht mit besonderen Namen zu versehen. Dieser Fall liegt beim *Fareolit*, welcher zur Thomsonitreihe gehört, vor, wie

aus den Röntgenspektren u. den opt. Eigenschaften hervorgeht. (Amer. Mineralogist **11**. 82—89.) ENSZLIN.

Clarence S. Ross und **Earl V. Shannon**, *Nickelhaltiger Vermiculit und Serpentin von Webster, Nord-Carolina.* In dem Vermiculit u. Serpentin ist für das Mg in isomorpher Vertretung Ni eingetreten. Der hellgrüne Vermiculit hat hexagonalen Habitus, seine Lichtbrechung ist $\alpha = 1{,}542$ u. $\beta = \gamma = 1{,}573$ u. sein Gehalt an NiO beträgt 5,34 u. 11,25%. Der Serpentin ist grünlichweiß mit $\alpha = 1{,}558$ u. enthält 2,57% Ni. (Amer. Mineralogist **11**. 90—93.) ENSZLIN.

J. F. Schairer, *Lithiophilit und andere seltene Phosphate von Portland, Connecticut.* Der *Lithiophilit* kommt in den Pegmatiten von Strickland Quary, Collins Hill, mit anderen Mn-Phosphaten vor. Die großen Krystalle sind lichtorange gefärbt. Lichtbrechung 1,66—1,67. Die Zus. ist $Li(Mn, Fe)PO_4$. Beschreibung der Analysenmethoden. (Amer. Mineralogist **11**. 101—04.) ENSZLIN.

J. Stansfield, *Der chemische Charakter des Okaits.* Der *Okait* besteht hauptsächlich aus Melilit, Hauyn u. Biotit. Die Gesamtanalyse des Gesteins wird angegeben. Chemisch steht es, wie auch der *Nephelin-Okait*, dem Monticellit-Alnoit nahe, hat aber einen höheren Gehalt an Al_2O_3, CaO u. Na_2O u. einen geringeren an MgO u. K_2O. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] **11**. 396—98. Butte [Montana], School of Mines.) ENSZLIN.

René van Aubel, *Entstehung und Klassifikation von magmatischen Leitmineralien.* Es wird versucht, die Entstehung der Leitmineralien von magmat. Gesteinen im weiteren Sinne aufzuklären, dieselben genetisch zu ordnen u. aus deren Anwesenheit auf die Art des Magmas zu schließen. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **37**. 234—48. Katanga, Services des Mines.) ENSZLIN.

Arthur Holmes und **Robert W. Lawson**, *Kalium und die Wärme der Erde.* Aus den *radioakt.* Konstanten von *Rubidium* u. besonders von *Kalium* berechnet Vf. die von den Gesteinen entwickelte Wärmemenge. So erzeugt z. B. Granit jährlich pro ccm 40×10^{-6} cal, Basalt 12×10^{-6} cal. Diese Werte sind etwas höher als die aus dem Zerfall von Uran u. Thorium berechneten. In einer Tabelle sind die der Rechnung zugrunde gelegten Werte zusammengestellt. (Nature **117**. 620—21. Durham, Sheffield.) JOS.

Olin R. Kuhn, *Eisenerzlager in Cuba.* Vf. beschreibt die wichtigsten Eisenerzvorkommen auf Cuba. Schätzungsweise hat Cuba 3 Billionen t Eisenerze, die über 1 Billion t metall. Eisen repräsentieren. Da diese Eisenreserven großenteils amerikan. Gesellschaften gehören, werden sie voraussichtlich nur durch amerikan. Hochöfen verbraucht werden. (Eng. Mining Journ.-Press **121**. 607—10. Buffalo, N. Y.) K.W.

Ernst Fulda, *Die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Entstehung der deutschen Kalisalzlager.* Zur Erklärung der hohen Tempp., die bei der B. der Kalisalzlager herrschten, sind mehrere Theorien aufgestellt worden, die der Vf. bespricht. Durch intensive Sonnenbestrahlung ging die Eindunstung bei allmälich steigender Temp. vor sich. Eine auf der Oberfläche schwimmende Salzdecke bewirkte, daß die eingestrahlte Wärme nicht als Verdunstungswärme verbraucht wurde, sondern zur Temp.-Steigerung diente bis bei Tempp. über 80° der Dampfdruck der Mutterlauge zur Sprengung der Salzdecke führte u. die Kalisalzbildung einsetzte. Über die Schichtung der Chloride u. Sulfate geben die von VAN'T HOFF angestellten Unterss. über das chem. Gleichgewicht Aufklärung. Gegen Ende der Salzbildung spielten Übersättigungserscheinungen eine Rolle. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 576—78. Berlin.) JUNG.

F. Goebel, *Neuerbohrte Salzaufbrüche in Hannover und Braunschweig.* Kurze Mitteilung über neuerbohrte Salzaufbrüche in Hannover u. besonders nördlich des Harzes in der Nähe von Braunschweig. Diese Salzläger sind in einem bisher als Kreide bezeichnetem Gebiete entdeckt worden. Die Gipsablagerungen erreichen an einigen Stellen fast die Erdoberfläche, so daß sie durch Schürfgräben festgestellt werden

konnten. Der die Salzlager umgebende Kreidemantel ist stark gefaltet. Die Ausdehnung des Gebietes ist bisher noch nicht genügend bekannt. (Kali **20**. 152—53.) Haa.

Law Voge, *Antimon in Bolivien.* In Bolivien wurden zahlreiche Grauspießglanz-Lagerstätten entdeckt, welche in paläozoischen Schichten aufsitzen u. sich dadurch auszeichnen, daß die Erze sich sehr leicht aufbereiten lassen. Sie enthalten als Verunreinigungen etwas Pb, Fe u. As. (Eng. Mining Journ.-Press **121**. 677—80. New York, City.) Enszlin.

George A. Thiel, *Phosphorhaltige Eisenerze aus dem Cuyunagebiet.* Der Gehalt an P_2O_5 in diesen weit verbreiteten oxydischen Eisenerzen, welche in 3 Gruppen zu teilen sind, metamorphe Erze, durch Eruption in die ersteren injizierte Erze u. deren Verwitterungsprodd., ist auf die Anwesenheit von Apatit zurückzuführen. Er beträgt 0,08—4,02%. (Eng. Mining Journ.-Press **121**. 687—90. Mineapolis [Minn.], Univ.) En.

Alois Kanka, *Ton- und Schiefertonvorkommen im Bezirk Mährisch-Trübau.* (Vgl. Feuerfest **1**. 45; C. **1926**. I. 208.) (Tonind.-Ztg. **50**. 601—04. Markt Krönau.) We.

Anna Schmölzer, *Über den Phosphatgehalt von Kalksteinen und Sandsteinen der ersten Mediterranstufe am Nordhange des Feldbergs bei Rogendorf.* Mitt. von Analysendaten eines *Lithothamnenkalkes* wie folgt: CaO 52,12%, MgO 2,58%, P_2O_5 2,24%, Glühverlust 37,75%, SiO_2 3,62%, Rest Fe_2O_3 u. Al_2O_3. Der Phosphatgehalt wechselt nach der Schichtenlage. (Petroleum **22**. 208—09. Wien.) Reiner.

K. Patteisky und **F. Perjatel**, *Die Steinkohle als Ergebnis ihres Ursprungsstoffes und des Grades seiner Inkohlung.* Vff. besprechen die Einteilung der verschiedenen Steinkohlenarten, die nach ihren Ursprungsstoffen unterschieden werden. Diese sind: die *Glanzkohlen*, die sich in *Vitrain* u. *Clarain* unterteilen lassen, die *Kennelkohlen* (*Durain*), die *Faserkohlen* (*Fusain*) u. die lettige *Schramkohle.* Die Steinkohlenflöze führen in der Regel ein Gemisch dieser Kohlenarten, in dem die Glanzkohle weitaus überwiegt.

Jede dieser Kohlen war einer geochem. Umwandlung unterworfen, die man als *Inkohlung, Bituminierung* bei der Kennelkohle, oder *Anthrazitwerdung* bezeichnet. Der Inkohlungsgrad wurde durch Druck u. Temp. beeinflußt. Die Steinkohlen aus verschiedenem Ursprungsstoff werden in den einzelnen Inkohlungsstufen, u. zwar der Gasflamm-, Gas-, Fett- u. Magerkohlen, sowie der Anthrazitstufe miteinander verglichen u. ihre techn. Brauchbarkeiten erörtert. (Glückauf **61**. 1585—94. 1925. Schlesisch-Ostrau.) Reiner.

B. P. Domogalla, **E. B. Fred** und **W. H. Peterson**, *Jahreszeitliche Schwankungen im Gehalt der Seewässer an Ammoniak und Nitraten.* Gelöstes Ammoniak u. Nitrat erreichen ihren Höchstgehalt ungefähr im März, wenn die Ammoniakbildner u. die nitrifizierenden Bakterien am kräftigsten entwickelt sind. Im allgemeinen kommen sie das ganze Jahr hindurch nebeneinander vor, wobei die Nitratreduktion u. die Nitrifikation bei 11—28° am stärksten ist. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **15**. 369—85. Madison in Wisconsin, Geolog. Inst. u. Naturhistor. Inst.) Splittgerber.

R. Nasini, **C. Porlezza** und **A. Donati**, *Chemische und chemisch-physikalische Untersuchungen des Schwefel-bor-brom-jod-lithiumsäuerlings von S. Venera* (*Acireale*). Bericht über eine erneute, äußerst exakt durchgeführte Analyse. Die erhaltenen Werte sind sowohl in absol. Zahlen, als auch in Ionen u. in Salzen angegeben. Im Gegensatze zu früheren Unterss. ließen sich einwandfrei eine merkliche Radiaktivität u. Br sowie Borsäure in wägbaren Mengen feststellen. Hieraus ergeben sich neue Anwendungsmöglichkeiten. Der vorhandene H_2S spaltet während der Verwendung infolge geringer Oxydation kolloidalen S ab. (Annali Chim. Appl. **15**. 484—518. 1925. Pisa.) Grimme.

D. Organische Chemie.

P. Walden, *Aus der Lebensgeschichte einiger organischer Radikale.* Geschichtlicher Überblick über die Radikale: *Äthyl* (C_4H_{10}), *Methyl* (C_2H_6), *Methylen* (C_4H_4), *Kakodyl* ($C_4H_{12}As_2$), *Benzin* (*Benzol, Triyl, Phenyl*) (C_6H_5) u. *Acetyl* (C_2H_3O). (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 601—06. Rostock.) BRAUNS.

R. Christie Smith und **H. A. Paterson**, *Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit von schwerlöslichen Estern.* In der Reaktionsgleichung $d\,x/d\,t = k\,C$ kann der Geschwindigkeitskoeffizient als der Bruchteil der Konz. C aufgefaßt werden, welcher in der Zeiteinheit $d\,t$ umgewandelt wird. Wenn also in der Lsg. die Konz. C konstant gehalten wird, wird in jeder Minute gleich viel Ester verseift u. eine bequeme Titration ermöglicht. Vff. finden für k — *Benzylacetat* = 0,0051, *Benzylpropionat* = 0,0056 u. *Phenylacetat* = 0,0046. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 940—41.) TAUBE.

H. van de Walle und **A. Henne**, *Über die Einwirkung von Brom auf Chlorjodäthylen.* (Bull. Soc. Chim. Belgique **35**. 29—38. — C. **1926**. I. 3135.) BIKERMAN.

H. J. Prins, *Notiz über eine Methode zur Darstellung von 1,1,2-Tri- und 1,1,1,2-Tetrachloräthan.* Leitet man in die Mischungen von 300 g symm. Dichloräthylen oder Trichloräthylen u. 6—30 g $AlCl_3$ bei 30—40° HCl ein, so erhält man ca. 360 g rohes *1,1,2-Tri-* bezw. ca. 340 g rohes *1,1,1,2-Tetrachloräthan.* Die Richtung der Anlagerung des HCl an das Trichloräthylen entspricht der Regel von MARKOWNIKOW u. der Anlagerung von Chlf. u. CCl_4 an die gleiche Verb. (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 414 [1914]). (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 80—81. Frankfurt a. M., Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, u. Hilversum.) LINDENBAUM.

A. Kirrmann, *Über die Darstellung des Propargylbromids.* Man versetzt PBr_3 (geringen Überschuß) mit einigen Tropfen Pyridin, läßt bei 0° eine Mischung von Propargylalkohol mit ca. 15 Mol.-% Pyridin zutropfen u. dest. sofort im Vakuum. Ausbeute an *Propargylbromid* 80%. $Kp._{130}$ 35°, Kp. 82°, $D.^{19}$ 1,579, $n_D^{19} = 1,4942$, ohne stechenden Geruch. Das Verf. eignet sich auch für andere ungesätt. Alkohole. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 698—99. Paris, Ecole normale supérieure.) LB.

E. Fourneau und **I. Ribas y Marquès**, *Über die Darstellung des α-Monochlorhydrins des Glycerins.* Man versetzt Dichlorhydrin (einmal dest. Handelsprod.) mit 1 Mol. sehr konz. NaOH, rührt 1 Stde., dekantiert, nimmt in Ä. auf, trocknet u. fraktioniert. Ausbeute an Epichlorhydrin ca. 90%. Man erhitzt dasselbe mit 3 Moll. W. u. 5 ccm 10%ig. H_2SO_4 pro Mol. Epichlorhydrin auf dem Wasserbad. Wenn die Mischung fast 100° erreicht hat, gerät sie ins Kochen. Man erhitzt kurze Zeit weiter, bis ein Tropfen sich in W. klar löst, neutralisiert mit Barytwasser u. fraktioniert im Vakuum. Ausbeute an *α-Monochlorhydrin* ($Kp._{15}$ 147—150°) 85—90%. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 699—700. Paris, Inst. Pasteur.) LINDENBAUM.

I. Ribas und **E. Fourneau**, *Über die Darstellung des reinen α-Monochlorhydrins des Glycerins.* (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 165—67. Vorst. Ref.) SPIEGEL.

Anton Skrabal und **Maria Zlatewa**, *Zur Hydrolyse der Acetale des Pentaerythrits.* Es wurde die Stufenfolge der sauren Hydrolyse der Acetale des Pentaerythrits in wss. Lsg. gemessen. Bezeichnet RR′CO einen Aldehyd oder ein Keton, so lautet das Stufenschema:

$$RR'C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{O\cdot CH_2}{O\cdot CH_2}}{>}C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot O}{CH_2\cdot O}}{>}CRR' + H_2O \xrightarrow{k_1} RR'CO + RR'C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{O\cdot CH_2}{O\cdot CH_2}}{>}C(CH_2OH)_2$$

$$RR'C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{O\cdot CH_2}{O\cdot CH_2}}{>}C(CH_2OH)_2 + H_2O \xrightarrow{k_2} RR'CO + C(CH_2OH)_4$$

Die Geschwindigkeitskoeffizienten der bei 25° untersuchten Vorgänge variieren bis zu 7 Zehnerpotenzen. Für die Acetale s. Carbonylverbb. (CH_2O u. Aceton) wurde

$k_1 < 2\,k_2$, für die übrigen (Acetaldehyd, Propylaldehyd, i-Butylaldehyd) $k_1 > 2\,k_2$ gefunden, wo k_1 u. k_2 die Koeffizienten der Stufenhydrolyse bedeuten. — Die bei der Acetalhydrolyse zu beobachtenden Gesetzmäßigkeiten u. Zusammenhänge sind viel einfacher u. durchsichtiger als bei der Esterverseifung; die Geschwindigkeitskoeffizienten der Ätherhydrolyse sind gegenüber denen der Ester durch eine sehr viel größere Variationsbreite ausgezeichnet. — *Pentaerythritdiformal*, aus Pentaerythrit mit Trioxymethylen u. h. konz. HCl; F. 50°. Infolge Langsamkeit seiner Hydrolyse mußte, um meßbare Verseifung zu erzielen, 1-n. HCl als Katalysator angewendet werden. Für die auf die Einheitskonz. der Katalysatorsäure bezogene erste Konstante der Stufenfolge wurde $k_1 = 1{,}95 \cdot 10^{-6}$ ber.; für k_2 kann mit einiger Wahrscheinlichkeit $> 1 \cdot 10^{-6}$ geschlossen werden. — *Pentaerythritdiacetal*, $C_9H_{16}O_4$, aus Pentaerythrit + Acetaldehyd + konz. HCl; aus Ä., F. 45°; für die auf [HCl] = 1 reduzierte Konstante folgt $k_1 = 0{,}0122$; für k_2 ist auf $< 0{,}0061$ zu schließen. — *Pentaerythritdipropional*, $C_{11}H_{20}O_4$, ölige Fl., riecht obstartig, Kp. 250—252°; 0,02 Mol pro l in W. l.; $k_1 = 0{,}0206$; $k_2 < 0{,}0103$. — *Pentaerythritdi-i-butylal*, $C_{13}H_{24}O_4$; Tafeln, aus Ä., F. 95°; 0,0375 g l. in 200 ccm W.; die Sättigungskonz. $C = 0{,}000767$; $k_1 = 0{,}0089$. — *Pentaerythritmonoacetonal*, $C_8H_{16}O_4$, F. 135°, u. *Pentaerythritdiacetonal*, $C_{11}H_{20}O_4$, F. 116°, B. nach Böeseken (Rec. trav. chim. Pays-Bas **41**. 722; C. **1923**. I. 892) mit p-Toluolsulfosäure anstatt HCl als Katalysator. Für das Monoacetonal wurde für $k_2 = 17{,}73$ bestimmt, für das Diacetonal $k_1 = 20{,}7$. Der Gang von k'_{Ac} u. k'_m (Berechnung der Konstante nach Moll. u. nach Äquivalenten) stimmen mit dem aus der Monoacetonalhydrolyse erschlossenen k_2 überein. Die Ergebnisse bestätigen das angenommene Stufenschema u. rechtfertigen die bei den übrigen Acetalen gezogenen Schlüsse, welche auf $k_2 > 0{,}5\,k_1$ bei ansteigendem k_{Ac} u. auf $k_2 < 0{,}5\,k_1$ bei fallendem k_{Ac} lauten. — In einer Zusammenstellung wird die saure Hydrolysegeschwindigkeit (25°) der Acetale der einfachsten Aldehyde (Ketone) in ihrer Abhängigkeit von der Alkoholkomponente gezeigt (Pentaerythrit u. Äthylalkohol). Innerhalb der Acetale variiert die Geschwindigkeit von Alkohol zu Alkohol um 4 Zehnerpotenzen, von Aldehyd zu Aldehyd bis zu 7 Zehnerpotenzen, insgesamt um 11 Zehnerpotenzen. Die Koeffizienten der Pentaerythritacetale lassen die Gesetzmäßigkeit erkennen, wonach die Geschwindigkeit der Ätherverseifung mit der Carbierung der den Äther-O tragenden C-Atome steigt. Die Zusammenstellung zeigt weiter: 1. Die Geschwindigkeitskoeffizienten zweier Acetale desselben Aldehyds mit verschiedener Alkoholkomponente stehen zueinander in einem nahezu konstanten, von der Aldehydkomponente unabhängigen Verhältnis. 2. Die Geschwindigkeitskoeffizienten zweier Acetale desselben Alkohols mit verschiedener Aldehydkomponente stehen zueinander in einem nahezu konstanten, von der Alkoholkomponente unabhängigen Verhältnis. (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 305—18. Graz, Univ.) Busch.

J. F. Durand, *Über eine direkte Darstellung der gemischten Organoberylliumverbindungen.* Nach vergeblichen Verss. zur Darst. einer *gemischten Organoberylliumverb.* ist Vf. auf Grund folgender Überlegungen zum Ziel gelangt: 1. Die Elemente der ersten Horizontalreihe des period. Systems unterscheiden sich im allgemeinen stark von den ihnen entsprechenden Elementen der anderen Reihen (vgl. z. B. die Löslichkeit von AgF u. CaF_2 einerseits, AgCl u. $CaCl_2$ andererseits). Es wäre also denkbar, daß die gemischten Organoberylliumverbb. im Gegensatz zu den Organomagnesiumverbb. in Ä. unl. sind. 2. Be ist dem Al ähnlich. Letzteres überzieht sich z. B. in feuchtem O mit einer festen Schicht, welche den weiteren Angriff verhindert, wird aber durch eine Spur Mercurisalz wieder wirksam. Als Vf. daraufhin 0,312 g Be (feines krystallin. Pulver), 4,922 g CH_3J u. 50 ccm Ä. (App. u. Reagenzien absol. trocken!) zum Kochen brachte, das Kochen unterbrach u. einen Krystall (ca. 0,1 g) $HgCl_2$ zugab, geriet die Fl. wieder zum Kochen, u. nach 40 Min. langem Erhitzen war alles Be verschwunden u. in eine graue, an den Wänden haftende M. übergegangen.

Diese wurde nach Waschen mit Ä. im CO_2-Strom mit HCl zerlegt u. 769 ccm CH_4 erhalten. Im Rückstand wurden 4,349 g J gefunden. Es war demnach *CH_3BeJ* entstanden; berechnet: 776,5 ccm CH_4 u. 4,402 g J. Analog wurde *C_2H_5BeJ* als graue M. u. daraus mit HCl die berechnete Menge C_2H_6 erhalten. Ein aus größeren Krystallen bestehendes Be reagierte nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1162 bis 1164.) LINDENBAUM.

K. Krassuski und **F. Schenderowitsch**, *Über die Wirkung des Natriumacetats auf Isobutylendibromid und Trimethyläthylendibromid.* Beim Erhitzen von Na-Acetat mit $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2Br$ oder mit $(CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ entstehen statt der erwarteten Oxyde die *Acetate* von *Isobutenol*, $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$, u. *2-Methylbuten-(2)-ol-(3)*, $(CH_3)_2C : C(OH) \cdot CH_3$. Das erste wurde in ca. 33%ig. Ausbeute bei 3-std. Kochen von 115 ccm Eg., 41 g geschm. Na-Acetat u. 52 g Isobutylendibromid erhalten, aber in unreinem Zustande; Kp. 120—123°; entfärbt Br u. $KMnO_4$. Das zweite Acetat (9 g) wurde bei 3-std. Kochen von 72 g Trimethyläthylendibromid mit 50 g Na-Acetat u. 158 ccm Eg. gebildet; es enthielt wohl auch eine gewisse Menge des Acetats *$CH_2 : C(CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$*. Kp. des ungereinigten Acetats 133—139°. Es isomerisiert sich bei Einw. von Zn u. verd. H_2SO_4 zu *Methyl-i-propylketon.* (Journ. Chimique de l'Ukraine **1**. Wissenschaftl. Teil. 633—37. 1925. Charkow, Univ.) BIKERMAN.

G. T. Morgan und **E. Holmes**, *Röntgenstrahlenidentifizierung der höheren Fettsäuren.* (Vgl. MORGAN u. BOWEN, Journ. Soc. Chem. Ind. **43**. T 364; C. **1925**. I. 482; MORGAN u. HOLMES, Journ. Soc. Chem. Ind. **44**. T 108. 219; C. **1925**. I. 2215. II. 407.) Vff. haben aus *Arachisöl* eine Säure mit F. 77° isoliert, die sich nach der Röntgenstrahlenunters. als C_{26}-Säure erwies, die ziemlich sicher eine unverzweigte C-Kette enthält. Dieser Befund bestätigt eine Beobachtung von HOLDE u. GODBOLE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 36; C. **1926**. I. 1795). (Nature **117**. 624. Teddington, Middlesex.) JOSEPHY.

P. A. Levene und **Ida P. Rolf**, *Bromlecithine.* II. *Bromlecithine der Leber und des Eidotters.* (I. vgl. Journ. Biol. Chem. **65**. 545; C. **1926**. I. 1208.) Aus der Leber (vom Rind) wurden 2 Bromlecithinfraktionen gewonnen, von denen eine nach der Analyse ein *Octa-*, die andere ein *Hexabromderiv.* war. Derivv. mit niedrigerem Br-Gehalt wurden nicht in reinem Zustande gewonnen. Aus der Octabromfraktion wurden 2 gesätt. Fettsäuren, *Palmitin-* u. *Stearinsäure*, gewonnen, aus der Hexabromfraktion dieselben. — Aus Eilecithin wurden ein *Di-* u. ein *Tetrabromlecithin* isoliert, von denen das letztere der Hydrolyse unterworfen wurde u. dabei ebenfalls 2 gesätt. Fettsäuren ergab. So weit sie analysiert sind, scheint jede ungesätt. Säure in Verb. mit jeder der beiden gesätt. Säuren aufzutreten, also in 2 Lecithinen vorzukommen. Wenn das Gleiche für die anderen ungesätt. Fettsäuren gilt, müßte man Ggw. von 8 Lecithinen in der Leber u. vielleicht ebenso vielen in anderen Organen u. im Eidotter annehmen. — Die Methoden zur Trennung der Bromlecithine müssen vielleicht für jedes Organ modifiziert werden u. können hier nicht im einzelnen beschrieben werden. Von allgemeinerer Anwendbarkeit erscheint das zur Trennung der gesätt. Fettsäuren von den ungesätt. benutzte Verf. Die l. Fraktion des bromierten Materials, welche die bromierten Säuren von niedrigerem Br-Gehalt u. die gesätt. Fettsäuren enthält, wird verestert. Da die Ester der gesätt. Säuren bei niedrigerer Temp. sieden als diejenigen der gebromten Säuren, lassen sie sich durch Fraktionieren leicht abtrennen; sie finden sich in der Fraktion vom $Kp._1 < 180°$. (Journ. Biol. Chem. **67**. 659—66. New York, ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

A. González, *Über die Stereoisomerie der Äthylensäuren. Hydrierung der Sterarol- und Behenolsäure.* In Fortsetzung der Unterss. über die partielle Red. der Acetylensäuren (vgl. Anales soc. espanola Fis. Quim. **23**. 100; C. **1925**. I. 2547) wurde gefunden, daß die Einw. von nascierendem H Äthylensäuren von höherem, katalyt. Red. solche von niedrigerem F. liefert. Es scheint berechtigt, auf Grund der thermochem. Gesetze

anzunehmen, daß die partielle katalyt. Hydrierung der Acetylenbindung ohne sek. Rkk. vor sich geht u. das Prod. vorwiegend die *cis*-Form darstellt. Aus Stearolsäure entsteht nun katalyt. *Ölsäure*, aus Behenolsäure *Erucasäure*, während nascierender H (Zn + Essigsäure) *Elaidinsäure* bezw. *Brassidinsäure* liefert. Daher wird für die beiden ersten die *cis*- u. für die letzten die *trans*-Form abgeleitet. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 156—64. Madrid, Junta para amplicaión de Estudios.) Spiegel.

L. Leers, *Über einige neue Pinakoline.* (Fortsetzung von Locquin u. Leers, Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 433; C. **1926**. I. 3216.) Nachzutragen ist: Die Dehydratisierung des Trimethyl-n-butylglykols wurde mit ca. 20%ig. H_3PO_4 im Autoklaven (150—160°, 12 Stdn.) bewirkt. — Die bei der Oxydation des 5,5-Dimethylheptanons-(6) in geringer Menge erhaltene Oxysäure $C_9H_{18}O_3$ ist *Dimethyl-n-butylmilchsäure*, $(C_4H_9)(CH_3)_2C\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 651—55.) Lindenbaum.

R. Locquin und **L. Leers**, *Schlußfolgerungen bezüglich der Dehydratisierung einiger neuer Pinakone.* (Vgl. vorst. Ref.) Nimmt man nach Tiffeneau für die Pinakolinumlagerung eine hypothet. Zwischenstufe an, so sind von den Pinakonen $R(CH_3)C(OH)\cdot(OH)C(CH_3)_2$ aus zwei derartige Stufen denkbar:

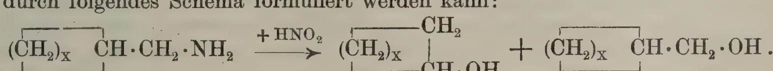
I. $R(CH_3)C$——$C(CH_3)_2$ (mit —O— am zweiten C) und II. $R(CH_3)C$—$C(CH_3)_2$ (mit —O am ersten C)

Aus I. kann nur das Pinakolin $—CO\cdot CH_3$, aus II. sowohl dieses als auch das Pinakolin $—CO\cdot R$ hervorgehen. Es wäre daher wohl verständlich, daß man prakt. so gut wie ausschließlich die Pinakoline $—CO\cdot CH_3$ erhält, weil für diese zwei Bildungsmöglichkeiten, für die anderen nur eine bestehen. Aber man darf diesem Argument keine tiefere Bedeutung beimessen, da der Verlauf der Rk. wahrscheinlich von mehreren anderen Faktoren bestimmt wird: Valenzbeanspruchung u. Wanderungsfähigkeit der verschiedenen Radikale, Stabilität der beiden theoret. möglichen Pinakoline u. a. (vgl. auch die Ausführungen im kurzen Ref., C. **1924**. II. 1173). (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 655—57. Lyon, Faculté des Sciences.) Lindenbaum.

L. Ruzicka und **W. Brugger**, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.* IV. *Über die Gewinnung des cyclo-Nonanons aus Sebacinsäure.* (III. vgl. Helv. chim. Acta **9**. 339; C. **1926**. I. 3031.) Eine Verb. mit einem C_9-Ring ist bisher weder in der Natur gefunden, noch synthetisiert worden. Das von Zelinsky (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3277 [1907]) aus sebacinsaurem Ca erhaltene u. als *cyclo-Nonanon* (**I**) beschriebene Prod. kann nach den angegebenen Konstanten höchstens eine kleine Menge **I** enthalten haben (vgl. auch Willstätter u. Kametaka, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3876 [1907]). Nachdem es Vffn. gelungen war, reines **I** auf anderem Wege zu gewinnen (nachst. Ref.), haben sie es auch durch Cyclisierung der *Sebacinsäure* darzustellen versucht. Zuvor wurde die Säure in derselben Weise wie die Azelainsäure (3. Mitt.) auf Reinheit untersucht u. festgestellt, daß sich weniger als 1% Korksäureester gut nachweisen lassen würden. Darauf wurde *sebacinsaures Thorium* dargestellt u. in der l. c. angegebenen Weise der Zers. unterworfen, der erhaltene Teer zweimal fraktioniert u. das zwischen 40 u. 115° (12 mm) sd. Prod. in das Semicarbazongemisch übergeführt. Nach Waschen mit PAe. u. W. Ausbeute ca. 30 g aus 1 kg Sebacinsäure, entsprechend nur ca. 3% Ketongemisch. Der F. des Rohsemicarbazons steigt durch Umkrystallisieren aus Bzl. oder Essigester-PAe., dann CH_3OH von 60—90° auf 100—105°, d. h. auf den von früheren Bearbeitern für das Semicarbazon von **I** angegebenen F. Krystallisiert man jedoch noch mehrmals aus ziemlich viel Bzl. um, so steigt der F. schnell weiter u. bleibt bei 178—179° konstant. Nun liegt reines *cyclo-Nonanonsemicarbazon*, $C_{10}H_{19}ON_3$, Blättchen (vgl. nachst. Ref.), vor, allerdings in sehr geringer Menge. — Darauf wurde das aus einem Semicarbazonpräparat vom F. ca. 120° regenerierte Ketongemisch fraktioniert u. zwei Anteile (Kpp.$_{12}$ 74—79 u. 85—95°, D.D.$^{17}_{4}$ 0,9220 u. 0,9224, n_D^{17} =

1,4567 u. 1, 4633) mit CrO_3 u. verd. H_2SO_4 oxydiert. Der erste Anteil lieferte *Pimelinsäure,* entstanden aus *Suberon,* der zweite *Azelainsäure,* entstanden aus I. Außerdem trat bei beiden Oxydationen ein capronsäureartiger Geruch auf. — Die Zerlegung des ursprünglichen Ketongemisches ($Kp._{12}$ 65—120°) gelang — wie in der 3. Mitt. — mit wss.-alkoh. Bisulfitlsg. (hergestellt aus 50 ccm gesätt. $NaHSO_3$-Lsg. + 35 ccm A. + W. bis zur klaren Lsg.). Das Gemisch der erhaltenen Bisulfitverbb. lieferte *Suberon* (Semicarbazon, $C_8H_{15}ON_3$, F. 159—160°; Oxydation zu Pimelinsäure) u. *Methyloctylketon,* $C_{10}H_{20}O$, $Kp._{12}$ 95—97°, $D.^{22}{}_4$ 0,8230, $n_D{}^{22} = 1,4263$, nach Reinigung über das *Semicarbazon,* $C_{11}H_{23}ON_3$, F. 120°. Dieses Keton wurde zum Vergleich durch Ketonspaltung [mit wss.-alkoh. $Ba(OH)_2$-Lsg.] des Heptylacetessigsters dargestellt. Die nicht mit Bisulfit reagierenden Ketone lieferten hauptsächlich I u. wenig eines *höher sd. Ketons* mit einem *Semicarbazon* vom F. 173—175° (aus CH_3OH), dessen Natur wegen zu geringer Menge nicht ermittelt werden konnte. — Die Zers. des sebacinsauren Th zeigt also dasselbe Bild wie die der azelainsauren Salze: 1. Normale B. von I. 2. Verlust von 2 C-Atomen (wahrscheinlich als CH_3CO_2H) unter B. von Korksäure u. Suberon. 3. Zerfall in CO_2 u. Octancarbonsäure, B. von Methyloctylketon aus letzterer u. CH_3CO_2H. Die Menge der „Begleitketone" ist hier allerdings viel stärker als bei den azelainsauren Salzen. Das Mengenverhältnis der aus sebacinsaurem Th entstehenden Ketone kann ungefähr wie folgt geschätzt werden: ca. 0,5% Suberon, 0,7% Methyloctylketon, 1,2—1,5% I, höchstens 0,5% unbekanntes Keton. Sebacinsaures Ca dürfte ein ähnliches Resultat ergeben. — Das von ZELINSKY erhaltene Ketongemisch muß nach der D. zu ca. ²/₃ aus Methyloctylketon bestanden haben. (Helv. chim. Acta **9**. 389—98.) LINDENBAUM.

L. Ruzicka und **W. Brugger**, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.* V. *Über die Ringerweiterung vom acht- zum neungliedrigen Kohlenstoffring.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Um von dem verhältnismäßig leicht zugänglichen *cyclo-Octanon* (3. Mitt.) zur C_9-Ringreihe zu gelangen, haben sich Vff. des Ringerweiterungsverf. von DEMJANOW bedient, das durch folgendes Schema formuliert werden kann:



Zur näheren Orientierung u. zu Vergleichszwecken wurden zunächst die vom *cyclo-Hexanon* ausgehenden Umsetzungen studiert. Dem Cyanhydrin des Ketons wird H_2O entzogen, das gebildete *cyclo-Hexenylcyanid* zu *cyclo-Hexylmethylamin* hydriert. Dieses liefert mit HNO_2, wie sich mittels des Phthalestersäureverf. zeigen ließ, keinen Hexahydrobenzylalkohol, sondern nur *cyclo-Heptanol,* außerdem *cyclo-Hepten.* Verhältnis von KW-stoff: Alkohol = ca. 1:3. — Analog wurde cyclo-Octanon in *cyclo-Octylmethylamin* übergeführt. Dieses liefert mit HNO_2 KW-stoff u. Alkohol im Verhältnis ca. 2:3. Der KW-stoff besteht wesentlich aus *1-Methyl-cyclo-octen-(1)* (I.), denn er wird von $KMnO_4$ oxydiert zu *Korksäure* u. einer Ketosäure, die zwar weder selbst noch als Deriv. rein isoliert werden konnte, aber als *Nonanon-(8)-säure-(1)* (II.) aufzufassen ist, da sie von Bromlauge zu $CHBr_3$ u. Korksäure abgebaut wird. Bei der Ozonisierung von I. entstehen dieselben Säuren, außerdem eine Diketoverb., wahrscheinlich *Nonanon-(8)-aldehyd-(1).* Es ist jedoch möglich, daß I. durch *cyclo-Nonen* verunreinigt ist, da ein ungesätt. cycl. KW-stoff mit ungerader C-Zahl zur nächst niederen Dicarbonsäure oxydiert werden kann (vgl. RUZICKA, 1. Mitt.). — Das Alkoholgemisch besteht aus ca. 60% *cyclo-Octylcarbinol* u. 40% *cyclo-Nonanol,* die mittels des Phthalestersäureverf. getrennt werden können. Ersteres wird zu *cyclo-Octylcarbonsäure* (diese weiter zu Korksäure), letzteres zu *cyclo-Nonanon* oxydiert. — Der Übergang des C_6-Ringes in den C_7-Ring verläuft also glatter wie der des C_8-Ringes in den C_9-Ring. Jedoch darf man daraus keine bestimmten Schlüsse ziehen, da auch der C_4-Ring unvollständig in den C_5-Ring übergeht.

Versuche. *cyclo-Hexenylcyanid*, C_7H_9N. Äth. Lsg. von cyclo-Hexanon mit 4 Moll. KCN-Lsg. versetzen, unter Eiskühlung konz. HCl zutropfen lassen, am nächsten Tag mit W. schütteln, Ä. im Vakuum verdunsten, zum Rückstand in Bzl. unter starker Kühlung $SOCl_2$ tropfen lassen, am nächsten Tag einige Stdn. kochen, dann auf Eis. $Kp._{12}$ 77—87° (Hauptfraktion 81°). — *cyclo-Hexylmethylamin*, $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot NH_2$. Aus dem vorigen mit Na in sd. Amylalkohol. $Kp._{12}$ 56—58°. *Benzoylderiv.*, aus verd. CH_3OH, F. 105—106°. *Harnstoffderiv.*, aus W., F. 170—171°. — Das Amin wird in verd. Essigsäure mit $NaNO_2$ auf dem Wasserbad erwärmt, Öl in Ä. aufgenommen u. fraktioniert. Fraktion $Kp._{720}$ bis 165° absorbiert Br u. gibt mit $KMnO_4$ *Pimelinsäure*, enthält also *cyclo-Hepten*. Fraktion $Kp._{720}$ 165—190° gibt mit Phthalsäureanhydrid in sd. Bzl. eine Phthalestersäure u. diese *cyclo-Heptanol*, $Kp._{12}$ 78—82° (Phenylurethan, F. 84°; Oxydation zu cyclo-Heptanon). — *cyclo-Octenylcyanid*, $C_9H_{13}N$. Aus cyclo-Octanon. Ein Prod. von $Kp._{12}$ 100—115° enthält ca. 90%. — *cyclo-Octylmethylamin*, $C_9H_{19}N$. Mit Na in sd. A. $Kp._{12}$ 85—98° (Hauptfraktion 92—94°). — *Benzoylderiv.*, $C_{16}H_{23}ON$, aus CH_3OH, F. 70°. — Einw. von HNO_2 liefert: 1. Fraktion $Kp._{12}$ 60—90°. Daraus nach Dest. über Na *1-Methyl-cyclo-octen-(1)*, C_9H_{16} (I.), $Kp._{730}$ 165—169°, $D.^{20}{}_4$ 0,8487,

I. $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH$ / $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_3$ (Ring geschlossen, Doppelbindung CH=C)

II. $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$

$n_D{}^{20} = 1{,}4691$. — *Nonanon-(8)-aldehyd-(1)-disemicarbazon*, $C_{11}H_{22}O_2N_6$, aus CH_3OH, F. 182—183° (nicht ganz rein erhalten). — 2. Fraktion $Kp._{12}$ 90—120°. Ein Teil derselben gibt eine Phthalestersäure u. diese *cyclo-Octylcarbinol*, $Kp._{22}$ 114—116°. Der Rest ist fast reines *cyclo-Nonanol*, $Kp._{12}$ 100—102°. — *cyclo-Nonanon*, $C_9H_{16}O$. Aus letzterem oder auch aus dem Alkoholgemisch mit CrO_3 u. verd. H_2SO_4 bei ca. 80° als neutrales Oxydationsprod. Nach Reinigung über das *Semicarbazon* (aus CH_3OH, F. 179°, vgl. vorst. Ref.) campherartig riechende Fl., $Kp._{12}$ 93—95°, erstarrt bei 0°, $D.^{17}{}_4$ 0,9587, $n_D{}^{17} = 1{,}4730$. Wird von CrO_3 zu Azelainsäure oxydiert. — *cyclo-Octylcarbonsäure*. Durch gleiche Oxydation des cyclo-Octylcarbinols oder des Alkoholgemisches als saures Oxydationsprod. Trennung von gleichzeitig entstandener Korksäure durch Dest. Die Fraktion $Kp._{12}$ 140—160° gibt mit $SOCl_2$, dann NH_4OH das *Amid*, $C_9H_{17}ON$, aus A., F. 191—191,5°. (Helv. chim. Acta **9**. 399—408.) Lindenb.

L. Ruzicka, **W. Brugger**, **M. Pfeiffer**, **H. Schinz** und **M. Stoll**, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. VI. Über die relative Bildungsleichtigkeit, die relative Beständigkeit und den räumlichen Bau der gesättigten Kohlenstoffringe.* (V. vgl. vorst. Ref.) Der gegenwärtige Stand des Problems der gesätt. C-Ringe wird dargestellt, die Baeyersche Spannungstheorie u. die Schwierigkeiten, die sich ihrer Anwendung auf höhergliedrige C-Ringsysteme entgegenstellen, werden besprochen. Als Maß für die Beurteilung der relativen Ringbeständigkeit hat man das Verh. gegen Br, HJ, H usw. benutzt. 3- u. 4-Ringe addieren diese Agenzien wie die C-Doppelbindung, obwohl weniger leicht, unter Ringaufspaltung, während 6- u. 7-Ringe nie von ihnen aufgespalten werden, sondern höchstens Ringverengerung erleiden. Höhere als 7-gliedrige Ringsysteme hat man diesen Rkk. bisher nicht unterzogen. Dies ist jedoch zur Lsg. des Problems notwendig. Vergleicht man nämlich die sich aus der Baeyerschen Spannungstheorie ergebenden Ablenkungen der C-Valenz, so sollte im 7-Ring (—9° 33′) etwa die gleiche Spannung herrschen wie im 4-Ring (+9° 44′), u. die Spannung des 3-Ringes (+24° 44′) sollte erst wieder im 17-Ring (—24° 41′) erreicht werden. — Folgende Verss. wurden ausgeführt: 1. *cyclo-Pentadecan* u. *cyclo-Heptadecan* wurden mit HJ (D. 1,96) u. rotem P 7 Stdn. auf 250° erhitzt, ohne im geringsten verändert zu werden. 2. Die *Ringketone* von C_7—C_9 u. C_{12}—C_{18} wurden mit konz. HCl 5 Stdn. auf 180—190° erhitzt. Ein Teil verkohlt dabei, doch nimmt die Kohlebildung mit steigendem Mol.-Gew. wesentlich ab. Der Rest bleibt unverändert. 3. *cyclo-Heptadecanon* wurde bei 400—420° über ThO_2 geleitet u. blieb, abgesehen von geringer Verkohlung, unverändert. Aus

den Verss. folgt, daß hochgliedrige C-Ringe (bis C_{18}) ebenso beständig sind wie die 5- oder 6-Ringe. Es ist bisher nicht gelungen, Ringsysteme von C_5 aufwärts nach einem derjenigen Verff. aufzuspalten, die zur Öffnung von C_3- u. C_4-Ringen führen. — Vergleicht man die Ausbeuten an Ringketonen aus den Ca-, Th- u. Pb-Salzen der Dicarbonsäuren von der Adipinsäure aufwärts (soweit nicht aus der Literatur bekannt, neu bestimmt), so ergibt sich ein auffallender Unterschied bei den Ca- u. Th-Salzen. Während die Ca-Salze der Adipin- u. Pimelinsäure fast gleiche Ausbeuten (ca. 45%) liefern, beträgt die Ausbeute aus adipinsaurem Th nur 15, aus pimelinsaurem Th dagegen 70%. Bei den höheren Säuren sind die Ausbeuten aus den Th-Salzen mehrfach größer als aus den Ca- u. Pb-Salzen. Neu ist, daß durch Variierung des Hilfsreagens das Verhältnis der Ausbeuten bei der Cyclisierung direkt umgekehrt werden kann. u. daß die Ausbeute nicht immer der Ringgliederzahl proportional ist. — Da die D.D. cycl. Verbb. immer höher sind als die der um 2 H reicheren aliphat. Verbb. u. daher mit dem verschiedenen räumlichen Bau beider Verbindungsarten im Zusammenhang stehen müssen, wurden die D.D. u. Mol.-Voll. der n. aliphat. KW-stoffe u. Ketone sowie der entsprechenden cycl. Verbb. auf 20° umgerechnet u. graph. dargestellt. Während die D.D. der aliphat. Verbb. mit steigendem Mol.-Gew. fortlaufend zunehmen, ist dies bei den cycl. Verbb. nur anfangs der Fall, es wird ein Maximum durchlaufen, u. dann tritt Abnahme ein. Der Unterschied zwischen KW-stoffen u. Ketonen ist nur quantitativer Art u. verschwindet prakt. bei den Mol.-Voll. Letztere bestätigen die bekannte Tatsache, daß das Mol.-Vol. einer cycl. Verb. kleiner ist als das der entsprechenden aliphat. Die graph. Darst. der Mol.-Voll. ergibt fast gerade Linien. Der durchschnittliche Unterschied der Mol.-Voll. zweier benachbarter Glieder (= Mol.-Vol. der CH_2-Gruppe) ist bei den aliphat. Verbb. recht gleichmäßig ca. 16,1, variiert dagegen bei den cycl. Verbb. (Mittel ca. 15), so daß die Mol.-Voll. der niederen Glieder relativ (d. h. pro CH_2) größer sind als die der höheren. Daraus ist auf einen Unterschied im räumlichen Aufbauprinzip zwischen niederen u. höheren Ringen zu schließen.

Nimmt man als Bedingung für die Beständigkeit einer C-Verb. als selbstverständlich an, daß die Valenzen der Ringglieder eine n., d. h. die gleiche Lage wie bei den aliphat. Verbb. einnehmen, so steht fest, daß vom 6-Ring an aufwärts die Ringglieder auf mehr als eine Ebene verteilt sein müssen, während für den C_3- bis C_5-Ring die Lagerung in einer Ebene die n. Bauart darstellt. Diese zuerst von Sachse (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 1363 [1890]) vertretene Anschauung darf also als erwiesen angesehen werden. Auch das ungleichmäßige Ansteigen der Mol.-Voll. der cycl. Verbb. spricht dafür. — Was nun die „relative Bildungsleichtigkeit“ von Ringsystemen betrifft, so fällt auf, daß sich die unbeständigen 3- u. 4-Ringe nach zahlreichen Verff. gewinnen lassen, während für Ringe von C_7 aufwärts bisher nur die Cyclisierung von Dicarbonsäuren zur Verfügung steht. Die Bildungsleichtigkeit ist also der Beständigkeit nicht proportional, was man fälschlich so oft aus der Baeyerschen Spannungstheorie abgeleitet hat. Nach abnehmender Bildungsleichtigkeit ergeben sich 3 Gruppen: 5- u. 6-Ring; 3-, 4- u. 7-Ring; 8- u. höhergliedrige Ringe. Die C-Doppelbindung (2-Ring) bildet sich leichter als alle Ringverbb. Die relative Leichtigkeit der Ringbildung (= intramolekulare C-C-Bindung) stellt sich (bis zum 10-Ring) als Resultante zweier Komponenten dar: 1. Ein Ring bildet sich um so leichter, je näher die sich neu bindenden C-Atome in der Kette der Ausgangsverb. zueinander stehen (Hauptkomponente; B. kleiner Ringe). 2. Ringe mit n. Verteilung der Valenzen der Ringglieder bilden sich leichter als andere (Nebenkomponente; B. spannungsfreier Ringe). In Einzelfällen spielt auch die Art der zur Darst. benutzten Rk. eine Rolle.

Versuche. *cyclo-Pentadecan*, $C_{15}H_{30}$. Aus cyclo-Pentadecanonsemicarbazon mit $NaOC_2H_5$-Lsg. (180—190°, 30 Stdn.). Kp.$_1$ 110—115°, campherähnliche M., Nädelchen aus CH_3OH, F. 60—61°, D.$_4^{61,5}$ 0,8364, $n_D^{61,5}$ = 1,4592. — *cyclo-Heptadecan*, $C_{17}H_{34}$. Aus Dihydrozibetonsemicarbazon. Nädelchen aus CH_3OH oder Aceton, F. 64

bis 65°, D.$^{73,5}_{4}$ 0,8239, $n_D^{73,5}$ = 1,4540. — *cyclo-Dodecanon*, D.$^{66}_{4}$ 0,9059, n_D^{66} = 1,4571. — *cyclo-Pentadecanon*, D.$^{66}_{4}$ 0,8973, n_D^{66} = 1,4637. — *cyclo-Hexadecanon*, D.$^{60}_{4}$ 0,8962, n_D^{60} = 1,4648. — *cyclo-Heptadecanon*, D.$^{70}_{4}$ 0,8830, n_D^{70} = 1,4602. — *cyclo-Octadecanon*, D.$^{74,5}_{4}$ 0,8747, $n_D^{74,5}$ = 1,4578. — Sämtliche Mol.-Refrr. weisen eine geringe Depression auf, dagegen die Werte für $M \times n_D^{20}$ Inkremente von ca. + 2. — *cyclo-Octanon*, D.$^{74}_{4}$ 0,9162, D.$^{20}_{4}$ 0,9584. Daraus folgt ein mittlerer Ausdehnungskoeffizient von 0,00078 für 1°. (Helv. chim. Acta **9**. 499—520. Zürich, Techn. Hochsch. u. Genf, Lab. der Firma M. Naef & Co.) Lindenbaum.

David A. Fairweather, *Elektrosynthesen in der Reihe der normalen zweibasischen Säuren.* (Vgl. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **45**. 283; C. **1926**. I. 1391.) Decandicarbonsäure vom F. 129° (korr.) (aus ω-Bromundecensäure über die Cyanverb.) liefert esterifiziert *Decandicarbonsäurediäthylester*, $C_{16}H_{30}O_4$, F. 15°, Kp.$_{15}$ 204—205°. Die Elektrolyse in verd. A. bei 50—55° des Na-Salzes des Monoesters, erhalten durch partielle Verseifung, führt zu *Eikosandicarbonsäurediäthylester*, $C_{26}H_{50}O_4$, freie *Eikosandicarbonsäure*, $C_{22}H_{42}O_4$, aus Chlf., F. 123, 75° (korr.), *K-Salz.* Dodecandicarbonsäure vom F. 126,5° (korr.), hergestellt durch Elektrolyse des Na-Äthylsuberates, liefert wie oben *Tetrakosandicarbonsäurediäthylester*, $C_{30}H_{58}O_4$, aus PAe. F. 66°,freie *Tetrakosandicarbonsäure*, $C_{26}H_{50}O_4$, aus Chlf. F. 123,5° (korr.). Tetradecandicarbonsäure vom F. 125° (korr.), durch Elektrolyse des Na-Salzes des Azelainsäuremonoäthylesters hergestellt, liefert wie oben bei 60—65° elektrolysiert *Oktakosandicarbonsäurediäthylester*, $C_{34}H_{66}O_4$, aus PAe. F. 74°, freie *Oktakosandicarbonsäure*, $C_{30}H_{58}O_4$, F. 123,25°. Als Nebenprodd. entstehen: Bei der Elektrosynthese des Eikosandicarbonsäureesters Undecensäure u. *n-Heptencarbonsäure*, $C_8H_{14}O_2$, Kp.$_{15}$ 123—125°. Bei der Elektrolyse des Na-Äthylsuberats *n-Hexencarbonsäure*, $C_7H_{12}O_2$, F. 224—226°, *Äthylester*, Kp. 190°. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh **46**. 71—75. Edinburgh, Univ.) Taube.

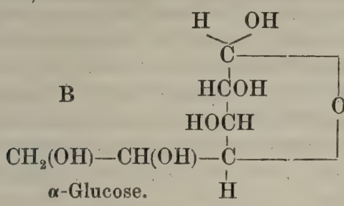
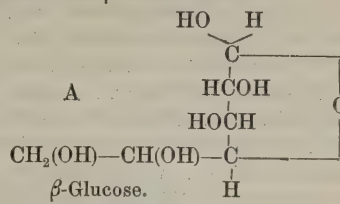
Hans v. Euler und **Karl Josephson**, *Über Reaktionen zwischen Zuckerarten und Aminen.* I. *Eine Reaktion zwischen Glucose und Glykokoll.* Die Rk. der Aldosen u. Ketosen mit Aminosäuren u. Aminen erweist sich abhängig von der Acidität des Rk.-Gemisches, indem sich nicht bloß die Rk.-Fähigkeit der Zucker mit der [H˙] ändert, sondern auch das Gleichgewicht der Rk.:

$$HOOC\cdot R\cdot NH_2 + OHC\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CH_2OH \rightleftharpoons$$
$$HOOC\cdot R\cdot N:HC\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CH_2OH + H_2O.$$

Die Rk. zwischen *Glucose* u. *Glykokoll* tritt beim isoelektr. Punkt der Aminosäure nur in geringem Maße ein. Schon bei schwacher Alkalinität der Lsg. p_H = 8—9 wird der Fortschritt der Rk. durch eine Drehungsänderung der Lsg. deutlich bemerkbar. Es wird vermutet, daß eine analoge Aciditätsfunktion zwischen Hexosen u. Proteinen besteht, welche für das biochem. Verh. der Glucose von wesentlicher Bedeutung ist. Mit Anilin tritt bei Zimmertemp. Drehungsänderung ein, infolge B. von *Glucoseanilid.* (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 1—9. Stockholm, Hochsch.) Guggenheim.

P. A. Levene und **Harry Sobotka**, *Acetylmonosen.* I. u. II. Mitt. I. Vff. untersuchen bei vollständig acetylierten Monosen, 1-Methyltetracetylderivv. u. Acetohalogenzuckern den Zusammenhang zwischen physikal. Eigenschaften u. der Ringstruktur. Aus den nach der Hudsonschen Regel berechneten molekularen Drehungswerten für das C-Atom 1 der Pentacetate der Glucose, Galaktose u. Mannose folgt für die α- u. β-Pentacetate der Galaktose u. Mannose die amylenoxyd. Struktur. Ferner ergibt sich aus diesen Betrachtungen, daß die isomeren 1-Methyl- u. 1-Äthyltetracetylmannosen verschiedene Ringstrukturen besitzen. Diejenigen Verbb., die sich von den Methyl- oder Äthylmannosiden ableiten, weisen eine amylenoxyd. Ringstruktur auf, während diejenigen, die genet. mit der Acetobrommannose im Zusammenhang stehen, einen anderen Ring besitzen. — Je nachdem, ob die Hydroxylgruppe des C-Atoms 1 u. der außerhalb der O-Brücke befindliche Zuckerrest auf derselben oder auf verschiedenen Seiten des Kohlenstoffgerüstes stehen, unterscheidet man

cis- (A) u. *trans-* (B) Formen. Liegt der O-Ring rechts (für die d-Reihen) ,so sind die α-Formen die trans-Formen, liegt er links, so ist die β-Form die trans-Form. — Entgegen der Annahme von HUDSON (Journ. Americ. Chem. Soc. **66**. 462; C. **1924**. II. 2100) schreiben Vff. den Acetohalogenzuckern die β-Struktur zu.

B  A 

α-Glucose. β-Glucose.

II. Vff. beschreiben die Darst. einer krystallinen *Acetobrommannose*, aus der ein *Tetracetylmethylmannosid* vom F. 105° u. $[\alpha]_D = -24{,}7^0$ gebildet wird, das mit der von DALE beschriebenen γ-Form ident. ist. Die alkal. Verseifung führt zu einem Monoacetylmethylmannosid. Dagegen gibt α-Methylmannosid ein *zweites Tetracetylmethylmannosid* vom F. 62—63° u. $[\alpha]_D = +49^0$, das mit der α-Form von DALE ident. ist. Dieses Prod. liefert bei der Verseifung wieder α-Methylmannosid. — Aus sirupösem Äthylmannosid entsteht bei der Acetylierung wenig *krystallines Prod. I* vom F. 110—113° u. $[\alpha]_D = +1{,}80$ ($CHCl_3$) u. ein *Sirup II*, dessen spezif. Drehung +42,5° betrug. Beide Formen ergeben nach der Verseifung das Ausgangsmaterial. Von der Acetobrommannose ausgehend wurde eine dritte Form III vom F. 81—82° u. $[\alpha]_D = -28^0$ isoliert. Bei der Verseifung verhält sie sich wie das analog dargestellte Methylderiv. Daraus folgt, daß die Verbb. I u. II β- u. α-Formen desselben Ringsystems sind, das verschieden ist von der im Prod. III vorliegenden Ringstruktur. Dieses Prod. u. das linksdrehende Methylderiv. besitzen augenscheinlich den gleichen O-Ring. — Aus den Drehungswerten der Prodd. I u. II berechnet sich die spezif. Drehung des Tetracetyl-β-methylmannosids zu ca. —3°. — α-Methylgalaktosid liefert ein sirupöses *Tetracetyl-α-methylgalaktosid* von $[\alpha]_D = +69{,}3^0$. Die entsprechende β-Verb. entsteht aus Acetobromgalaktose u. zeigt den F. 94° u. $[\alpha]_D = -10{,}5^0$ ($CHCl_3$). Beide Verbb. ergeben nach der alkal. Hydrolyse das Ausgangsmaterial. — Die Darst. von β-Methylmannosid aus β-Methyldiacetonmannose gelang nicht.

Versuche. Eine Lsg. von Mannose-β-pentacetat in HBr-Eg. wurde 2 Stdn. bei Zimmertemp. aufbewahrt u. darauf mit dem 3-fachen Vol. $CHCl_3$ versetzt. Beim Einengen resultierte *Acetobrommannose*, $C_{14}H_{19}O_9Br$, als Sirup, der nach 2 Tagen im Hochvakuum zu rhomb. Plättchen erstarrte, die jedoch von noch vorhandenem Sirup nicht getrennt werden konnten. $[\alpha]_D = +122{,}1^0$ (Chlf.). — Daraus *Tetracetylmethylmannosid*, $C_{15}H_{22}O_{10}$, aus CH_3OH Nadeln. F. 105°. $[\alpha]_D^{25} = -33{,}4^0$ (CH_3OH; $c = 1{,}5$) u. analog dargestellt *Tetracetyläthylmannosid*, $C_{16}H_{24}O_{10}$, aus der hundertfachen Menge PAe. Nadeln, F. 81—82°. $[\alpha]_D = -46{,}5^0$ (A.; $c = 1{,}205$). — *Tetracetyl-β-methylgalaktosid*, $C_{15}H_{22}O_{10}$, aus Acetobromgalaktose, Prismen, F. 94°. Ident. mit dem aus Acetonitrogalaktose erhaltenen Prod. $[\alpha]_D = -4{,}5^0$ (CH_3OH, $c = 5{,}32$). — *Tetracetyl-α-methylmannosid*, $C_{15}H_{22}O_{10}$, aus α-Methylmannosid, F. 62—63°. $[\alpha]_D = +65{,}2^0$ (CH_3OH; $c = 3{,}575$). — *Tetracetyl-α-methylgalaktosid*, $C_{15}H_{22}O_{10}$, aus α-Methylgalaktosid, Sirup. $Kp._{0,8}$ 190°. $[\alpha]_D = +88{,}4^0$ (CH_3OH; $c = 1{,}90$). — Alkoh. HCl u. Mannose lieferten *Äthylmannosid* als Sirup. Dieser ergab bei der Acetylierung ein sirupöses Gemisch von Tetracetyläthylmannosiden. Unter PAe. kristallisierte die *β-Form* in sehr geringer Ausbeute. Aus Chlf. F. 110—113° (korr.). $[\alpha]_D = +1{,}80$ (Chlf.; $c = 4{,}888$). Das zurückbleibende sirupöse *Tetracetyl-α-äthylmannosid* zeigte +42,5° (Chlf.; $c = 5{,}325$). — *Monoacetylmethylmannosid*, $C_9H_{16}O_7$, aus dem linksdrehenden Tetracetylmethylmannosid durch Verseifung. (Journ. Biol. Chem. **67**. 759—70. 771—79. New York, Rockefeller Inst.) BEREND.

C. G. Schwalbe und **Werner Lange**, *Guignetcellulose aus Holzzellstoffen und Holz.* Vff. stellen auf gleiche Weise wie SCHWALBE früher aus Baumwolle (Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 499; C. **1913**. II. 2034) Guignetcellulose aus Holzzellstoff dar. Es genügen aber schon 7 ccm H_2SO_4 für 1 g Cellulose. Das Prod. zeigt die ähnlichen Eigenschaften wie die Guignetbaumwollcellulose. Die Cu-Zahl ist mit 8,8 etwas niedriger als bei der letzteren (10,7) u. nähert sich nach dem Umfällen der Cu-Zahl des Ausgangsmaterials, woraus Vff. den Schluß ziehen, daß Guignetholzzellstoff vielleicht ident. ist mit der Cellulose *A* von HESS (Ztschr. f. angew. Ch. **37**. 994; C. **1924**. I. 1289). Dagegen ist die Hydrolysierzahl mit 14,5 wesentlich höher als bei dem Prod. aus Baumwolle mit 7,2. Der Pentosangehalt (0,56%) ist bedeutend geringer im Vergleich mit dem des Sulfitzellstoffs (5,2%). Guignetcellulose läßt sich auch aus Holz direkt darstellen. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 606—08. Eberswalde.) BRAUNS.

Kurt Hess, *Neue Ergebnisse der Celluloseforschung im Lichte der Nägelischen Micellartheorie.* Vf. betrachtet auf Grund seiner Versuchsergebnisse, daß Cellulose sich in Kupferamminlsg. zu Moll. von der Größe eines Glucoseanhydrids löst, die Cellulose vom Standpunkt der Nägelischen Micellartheorie. Dabei ergibt sich, daß die gewöhnlichen Lösungsmm. nicht ausreichen, um den Molekülverband zu lockern u. in Einzelmoll. aufzulösen. Die Di- u. Triacetylcellulose zerfallen in 0,05—0,6%ig. Lsg. in Eg. in monomolekulare Teilchen, die jedoch bald in hochmolekulare Micellargebilde übergehen. Da weder bei der Trennung noch bei der Wiedervereinigung eine stöchiometr. Beziehung untereinander besteht, fehlt auch hier jeder Anhalt für eine Molekülverb. im Sinne WERNERS, wie sie PRINGSHEIM annimmt. (Naturwissenschaften **14**. 435—36. Berlin-Dahlem.) BRAUNS.

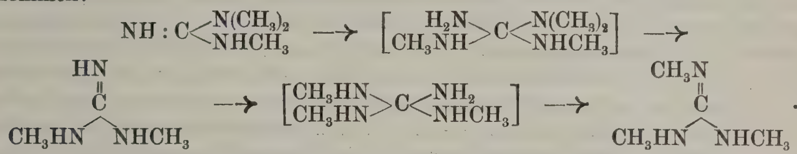
Herbert Schotte und **Hans Priewe**, *Synthese des N-Methyl-N-[β-guanidinoäthyl]-guanidins* (*Kutschers Vitiatin?*). 1. Mitt. *Über Studien in der Guanidinreihe.* Zur Synthese der von KUTSCHER (Zentralblatt f. Physiol. **21**. 33; C. **1907**. I. 1593) aus Harn u. Fleischextrakt isolierten Base *Vitiatin* $C_5H_{14}N_6 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ (vgl. auch ENGELAND, Ztschr. f. physiol. Ch. **57**. 49; C. **1909**. I. 566; Ztschr. f. Unters. Nahrgs- u. Genußmittel **16**. 658; C. **1909**. I. 566), welche als N-Methyl-N-(β-guanidinoäthyl)-guanidin, $H_2N \cdot C(:NH)N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH)NH_2$, angesprochen wurde, setzten Vff. Monomethyläthylendiamin, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, mit Isothioharnstoff-S-äthylätherhydrobromid um, wobei das erwähnte Diguanylmethyläthylendiamin entstand. Die Fällungsrkk. dieser Base, sowie die Eigenschaften des Chloraurates stimmen mit Ausnahme des F. ziemlich gut mit denen des Vitiatins überein. Doch bleibt es unentschieden, ob das Vitiatin mit der synthetisierten Substanz ident. ist oder ob es einer isomeren Verb. oder einem Gemisch entspricht. — *Monomethyläthylendiamin*, B. aus *Kreatinol* nach folgendem Schema:

$$HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)C(:NH)NH_2 \xrightarrow{-H_2O} \underline{NH \cdot C(:NH)N(CH_3)CH_2 \cdot CH_2} \xrightarrow[-NH_3]{+H_2O}$$

$$\underline{NH \cdot CO \cdot N(CH_3)CH_2CH_2} \xrightarrow[-CO_2]{+H_2O} CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 .$$

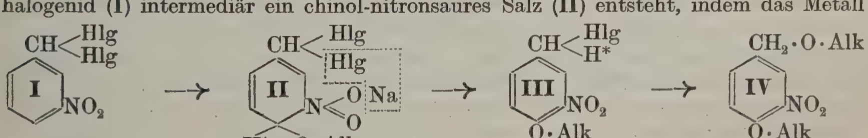
Dichlorhydrat, $C_3H_{12}N_2Cl_2$, F. 130—132°, ident. mit dem von JOHNSON u. BAILY (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 2135; C. **1917**. I. 484), jedoch frei von Krystallwasser. *Diguanylmethyläthylendiamin*, B. bei der Einw. von $CH_3NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ auf $HN{=}C(SC_2H_5) \cdot NH_2$, HBr. Dipikrat, $C_{17}H_{20}O_{14}N_{12}$, wl., F. 241°. Dipikrolonat, $C_{25}H_{30}O_{10}N_{14}$, dünne, glitzernde Prismen, swl., F. 283—284°. Dichlorhydrat, 6-kantige Blättchen. Chloraurat, $C_5H_{16}N_6Cl_8Au_2$, gelbrote, schief abgeschnittene Prismen mit glänzenden Flächen, F. 240—241°. Leichtes Sintern bei 236°, F. des Vitiatin-Chloraurates unscharf bei 167°. Wss. $HgCl_2$ fällt erst auf Zusatz von Na-Acetat, alkoh. $HgCl_2$ fällt sofort. Mit alkoh. $PtCl_4$ derbe Krystalle, in der Wärme l., Phosphorwolframsäure fällt in salzsaurer Lsg. (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 67—73. Berlin, Chem. Fabrik a. Actien, vorm. SCHERING.) GUGGENH.

Martin Schenck und **Henry Kirchhof**, *Einige Versuche mit N,N,S-Trimethylpseudothioharnstoff. Zu den Bildungsweisen methylierter Guanidine.* (Vgl. SCHENCK u. v. GRAEVENITZ, Ztschr. f. physiol. Ch. **141**, 132; C. **1925**. I. 643.) Bei der Einw. von NH_3 auf N,N,S-Trimethyl-ψ-thioharnstoff, $(CH_3)_2N \cdot C(:NH)(SCH_3)$, entsteht *as-Dimethylguanidin* in guter Ausbeute, bei der Einw. von CH_3NH_2 *as-Trimethylguanidin,* $(CH_3)_2N \cdot C(:NH)NHCH_3$, ident. mit der früher (Ztschr. f. physiol. Ch. **77**. 328; C. **1912**. I. 1819) nach anderem Verf. dargestellten Verb., wobei angenommen wird, daß die andere as. Form $CH_3 \cdot N:C[N(CH_3)_2]NH_2$ eine unbeständige labile Form darstellt. Erhöht man die Rk.-Temp. auf 130°, so bildet sich unter Umaminierung *s-Trimethylguanidin,* $CH_3N:C(NHCN_3)_2$, dabei wird nachstehende Rk.-Folge angenommen:



da bei einem bei 100° angestellten Vers. entsprechend der Voraussetzung *s-Dimethylguanidin* isoliert werden konnte. Man erhält also aus dem N,N,S-Trimethyl-ψ-thioharnstoff bei gewöhnlicher Temp. as-Trimethylguanidin, bei 100° s-Dimethylguanidin, bei 130° s-Trimethylguanidin. Chloraurat des N,N,S-Trimethyl-ψ-thioharnstoffs, $C_4H_{10}N_2S \cdot HAuCl_4$, Nadeln, F. 145—149°, unscharf nach vorherigem Sintern. Hydrochlorid, hygroskop. Chloroplatinat, derbe Krystalle, ll. in W. — *symm. Trimethylguanidin,* Chloraurat, $C_4H_{11}N_3HAuCl_4$, Nadeln, F. unscharf bei 156°. Chloroplatinat, $(C_4H_{11}N_3)_2H_2PtCl_6$, Nadeln u. derbe Prismen, F. 226 bis 227°. Pikrat, $C_4H_{11}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, Nadeln, Sintern bei 211°, F. 216°. Pikrolonat, zl. in W., F. 232°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 150—65. Leipzig, Univ.) GU.

A. Kliegl und **Willy Hölle**, *Über die Einwirkung von alkoholischem Alkali auf m-Nitrobenzalhalogenide.* m-Nitrobenzylchlorid bildet unter dem Einfluß von alkoh. Alkali ausschließlich m-Nitrobenzyläthyläther. Dagegen entsteht unter den gleichen Bedingungen aus *m-Nitrobenzalchlorid* (neben m-Nitrobenzalacetal) [*3-Nitro-4-äthoxybenzyl*]- u. [*3-Nitro-6-äthoxybenzyl*]*-äthyläther.* Zur Ortsbest. der Äthoxygruppe wurden die beiden Äther durch Eg.-Bromwasserstoffsäure in die entsprechenden Benzylbromide übergeführt, diese durch Natriumacetat in Essigsäureester verwandelt, die nach der Verseifung u. Oxydation mit Permanganat 3-Nitro-4-äthoxy- bezw. 3-Nitro-6-äthoxybenzoesäure ergaben. Die Ausbeute an Benzyläthern läßt sich durch Anwendung von *m-Nitrobenzalbromid* an Stelle des Chlorids verdoppeln. Methyl- u. n-Propylalkohol geben die analogen Äther. Die B. der Äther wird, entsprechend der Isopurpuratrk. der Di- u. Trinitrophenole, so erklärt, daß aus Alkoholat u. m-Nitrobenzalhalogenid (I) intermediär ein chinol-nitronsaures Salz (II) entsteht, indem das Metall



an die Nitrogruppe u. die Alkoxylgruppe an das zur Nitrogruppe in o- oder p-Stellung befindliche C-Atom tritt. Unter Abspaltung von Alkalihalogenid u. Wanderung des Kernwasserstoffs (H*) an das aliphat. C-Atom bildet sich die stabile benzoide Form (III), in der schließlich das verbliebene Halogen gegen Alkoxyl ausgetauscht wird.

Versuche. [*3-Nitro-4-äthoxybenzyl*]*-äthyläther,* $C_{11}H_{15}O_4N$, $Kp._{11}$ 183—184°, B. aus m-Nitrobenzalchlorid u. alkoh. Natron; daneben entsteht [*3-Nitro-6-äthoxybenzyl*]*-äthyläther,* F. 93°, schwach gelbstichig, rhomb. Prismen, ll. in Chlf., Bzl., Aceton,

wl. in A. u. Eg. Trennung der beiden Isomeren durch Überführen mittels Eg. + HBr in *3-Nitro-4-äthoxybenzylbromid,* $C_9H_{10}O_3NBr$, F. 97—98°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmm., bezw. *3-Nitro-6-äthoxybenzylbromid,* F. 85,5°, Rhomboeder aus A. u. Eg., längliche Prismen aus Lg. Durch alkoh. Alkali geben beide Isomeren die vorher genannten Äthyläther. — *3-Nitro-4-äthoxybenzylacetat,* $C_{11}H_{13}O_5N$, F. 46—46,5°, B. aus dem vorhergehenden Bromid, Schuppen aus A., gelbe Prismen aus PAe. + CH_3OH. Analog *3-Nitro-6-äthoxybenzylacetat,* F. 54°, monokline Prismen aus A. — Daraus durch Verseifung *3-Nitro-4-äthoxybenzylalkohol,* $C_9H_{11}O_4N$, F. 66°, ll. in A., Eg., Chlf., wl. in Bzn., Bzl., bezw. *3-Nitro-6-äthoxybenzylalkohol,* F. 103°, Krystalle aus CCl_4 oder Bzl.-Bzn. — Oxydation der beiden Isomeren ergibt: *3-Nitro-4-äthoxybenzoesäure,* $C_9H_9O_5N$, F. 197°, Nadeln aus Toluol, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmm., wl. in W., identifiziert durch Entalkylierung u. F.-Mischprobe mit aus p-Oxybenzoesäure dargestellter *3-Nitro-4-oxybenzoesäure,* F. 181,5°. — *3-Nitro-6-äthoxybenzoesäure,* F. 159—160°, flache Nadeln aus W. — *[3-Nitro-6 (?)-methoxybenzyl]-methyläther,* $C_9H_{11}O_4N$, F. 71°, B. aus m-Nitrobenzalchlorid u. methylalkoh. Natron, neben *[3-Nitro-4-methoxybenzyl]-methyläther,* ölig. — *3-Nitro-4-methoxybenzylbromid,* $C_8H_8O_3NBr$, F. 108°, aus vorstehendem Methyläther u. Eg. + HBr. — *Dipropyläther des 3-Nitro-6-oxybenzylalkohols* (?), F. 69°, B. aus m-Nitrobenzalchlorid u. *n*-propylalkoh. Natron, neben einem Öl, das durch Eg. + HBr in den *Propyläther des 3-Nitro-4(?)-oxybenzylbromids,* F. 59,5—60°, Nadeln aus Bzn. oder CH_3OH, übergeführt wird. — *m-Nitrobenzalbromid,* F. 102—102,5°, B. aus m-Nitrobenzaldehyd u. PBr_5, reagiert mit alkoh. Natron analog dem Chlorid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 901—09. Tübingen, Univ.) Ra.

Erwin Ott, *Zur Kenntnis der Adrenalinsynthese.* Vf. versucht, die erste Phase der Adrenalinsynthese wegen der geringen Ausbeute an Monochloracetobrenzcatechin u. der B. von Brenzcatechin-mono- u. -di-chloracetat neben harzigen Prodd. aufzuklären. Auf Grund der Arbeiten von Nencki u. Dziergowski (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. Ref. 589 [1893]) faßt er die B. des Ketons als Umlagerung des primär entstehenden Esters unter dem Einfluß eines Katalysators auf. Da nur bei der Kondensation von Brenzcatechin mit Chloressigsäure u. $POCl_3$ bezw. mit Chloracetylchlorid, das aus Chloressigsäure u. PCl_3 dargestellt ist, das Keton entsteht, schreibt Vf. den Phosphorchloriden die umlagernde Wrkg. zu. Durch Erhitzen des Monoesters mit reinem Phosphoroxychlorid ist es Vf. gelungen, das Keton in 90%ig. Ausbeute zu erhalten. Die Schmierenbildung läßt sich durch Anwendung eines Verdünnungsmittels (Bzl. oder Toluol) vermeiden.

Versuche. *Monochloracetat des Brenzcatechins,* $C_8H_7O_3Cl$, F. 81°, Kp.$_{15}$ 174°, B. aus Brenzcatechin u. Chloracetylchlorid in benzol. Lsg., ll. in Bzl., stark lichtempfindlich unter B. eines grünen Farbstoffes, Trennung von Brenzcatechin u. dessen *Dichloracetat,* F. 57,5—58°, Kp.$_{11}$ 194—196°, durch fraktionierte Dest. — *Chloracetobrenzcatechin,* B.: a) durch 24—36-std. Kochen von Brenzcatechin u. Chloracetylchlorid (Ausbeute 37%), b) durch 24-std. Kochen von Brenzcatechin, Chloressigsäure u. $POCl_3$ (berechnete Menge!) unter Zusatz von Bzl. (Ausbeute 52%), c) durch 2-tägiges Erhitzen von reinem $POCl_3$ mit Brenzcatechinmonochloracetat unter Zusatz des gleichen Vol. Bzl. (Ausbeute 90%). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1068—72. Münster i. W., Univ.) Rakow.

C. J. Enklaar, *Über den Phenylacetaldehyd.* Vf. untersuchte die Polymerisationsgeschwindigkeit von *Phenylacetaldehyd* (Schimmel & Co.). Phenylacetaldehyd wird, bei Anwesenheit von W. krystallisiert, als monomere Form vom F. 33—34° erhalten. Reiner Phenylacetaldehyd polymerisiert sich bei Zimmertemp. in 6 Monaten etwa zur Hälfte. Es wurde ferner das *p-Nitrophenylhydrazon des Phenylacetaldehyds* dargestellt, durch Mischen einer Lsg. von 0,5 g p-Nitrophenylhydrazin in verd. Essigsäure mit der berechneten Menge Phenylacetaldehyd. Es bildete sich ein schnell

erstarrendes gelbes Hydrazon. Es gelang nicht, die theoret. Analysenzahlen zu erhalten. (Chem. Weekblad **23**. 174—75. Den Haag.) K. WOLF.

Herbert Henry Hodgson und **Herbert Greensmith Beard**, *Der Mechanismus der Bildung von o- und m-Oxybenzaldehyden aus dem Nitrierungsprodukt des Benzaldehyds.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **1926**. 147; C. **1926**. I. 2573.) Das bei der Nitrierung des Benzaldehyds entstehende Gemisch der o- u. m-Derivv. läßt sich vorteilhaft mit Na-Hyposulfit zu den Aminoverbb. reduzieren. Wird die Red. durch einmalige Zugabe des Hyposulfits ausgeführt, so entstehen aus dem o-Nitrobenzaldehyd erhebliche Mengen *Anthranil*, welche durch kontinuierliche Zugabe des Reduktionsmittels stark zurückgehen. Die Amine müssen, weil leicht zersetzlich, sofort diazotiert werden. Um B. von Oximen u. Hydrazinen zu vermeiden, ist ein Überschuß an H_2SO_4 anzuwenden (HCl führt leicht zu chlorierten Aldehyden). Die Ausbeute an den Oxyaldehyden beträgt 70% der Theorie, das Nitrierungsverhältnis finden Vff. in Übereinstimmung mit BRADY u. HARRIS (Journ. Chem. Soc. London **123**. 484; C. **1923**. I. 1574) zu o : m = 1 : 4. Die Trennung des *o-Oxybenzaldehyds* vom *m-Oxybenzaldehyd* erfolgt auf Grund seiner Flüchtigkeit mit Wasserdampf. Im Laufe der Unterss. wurden an Derivv. hergestellt: *o-Aminobenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{12}O_2N_4$, ziegelrote Nadeln vom F. 218—220°; *m-Aminobenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, F. 225 bis 226°; *m-Oxybenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{11}O_3N_3$, aus verd. Eg., F. 221 bis 222°; *o-Chlorbenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, F. 249°; *m-Chlorbenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}O_2N_3Cl$, aus verd. Eg. F. 216°; *m-Brombenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}O_2N_3Br$, F. 220° u. *m-Jodbenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}O_2N_3J$, F. 212—213°. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T. 91—93. Huddersfield, Techn. Coll.) TAUBE.

Pauline Ramart, *Über die Alkylierung der aliphatischen Nitrile. Darstellung von Di- und Trialkylacetonitrilen.* Die Alkylierung *aliphat. Nitrile* ist bisher daran gescheitert, daß diese Nitrile von Alkalimetallen oder -alkoholaten leicht polymerisiert werden. Wie Vf. fand, wird letzterer Übelstand bei Verwendung von NH_2Na vermieden. Zu einer äth. Suspension von NH_2Na gibt man allmählich das Nitril, kocht ca. 2 Stdn., bis die Na-Verb. sich gebildet hat, setzt das Alkylhalogenid zu u. kocht noch einige Stdn. Bisher wurden mittels $C_6H_5CH_2Cl$ die folgenden Nitrile dargestellt: *n-Butylbenzylacetonitril*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_4H_9) \cdot CN$. Aus n-Capronsäurenitril. Kp.$_{20}$ 157—159°. — *n-Butylbenzylacetamid*, $C_{13}H_{19}ON$. Aus dem vorigen mit alkoh. KOH. Nadeln aus Lg., F. 100—101°. — *n-Hexylbenzylacetonitril*, $C_{15}H_{21}N$. Aus Caprylsäurenitril. Kp.$_{15}$ 170—172°. — *n-Hexylbenzylacetamid*, $C_{15}H_{23}ON$, F. 90°. — *Diäthylbenzylacetonitril*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$. Aus Diäthylacetonitril. Kp.$_{35}$ 175°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1226—27.) LINDENBAUM.

K. Krassuski und **A. Plissow**, *Über die Ester des Dinitrobenzylalkohols.* Es wurden aus *2,4-Dinitrobenzylchlorid*, $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot CH_2Cl$, u. einigen K-Salzen entsprechende Ester des *2,4-Dinitrobenzylalkohols* dargestellt. Beim Alkalizusatz zu einer Alkohol- oder Acetonlsg. dieser Ester färbt sich die Lsg. erst hellgrün, dann rot. Beim Ansäuern der roten Lsg. wird sie citronengelb u. scheidet einen weißen oder gelben, nicht näher untersuchten Nd. aus. Die Färbung soll von einem chinoiden Körper herrühren, der aus 2,4-Dinitrobenzylalkohol durch Alkalien erzeugt wird, u. der als Zwischenprod. bei Darst. des *Tetranitrostilbens* aus 2,4-Dinitrobenzylalkohol anzusprechen ist. (Vgl. KRASSUSKI, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **27**. 336 [1895], PLISSOW, Journ. Chimique de l'Ukraine **1**. 422; C. **1926**. I. 646). — *Benzoat des 2,4-Dinitrobenzylalkohols*: gelbe Nadeln (aus Eg.) F. 141°. L. in Äthylacetat, Pyridin, unl. in W., A., Bzl. — *Salicylat*, $C_{14}H_{10}O_7N_2$, gelbe Tafeln (aus Eg.) F. 168°. L. in Äthylacetat, wl. in A., unl. in W., Bzl. — [*p-Nitrophenyl*]-[*2,4-dinitrobenzyl*]-*äther*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, B. beim Eintragen von 2,4-Dinitrobenzylchlorid in eine neutrale Lsg. von p-Nitrophenol u. K_2CO_3 in A. Schwach gelbliche Nadeln (aus Nitrobenzol) F. 202—204°. Ll. in h. Toluol,

wl. in Aceton u. Eg., unl. in W. u. A. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **1**. Wissenschaftl. Teil. 638—42. 1925. Charkow, Univ.) BIKERMAN.

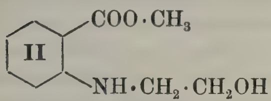
W. Ipatjew, N. Orlow und **A. Petrow**, *Über die Einwirkung von hoher Temperatur und Druck auf einige Derivate der Benzoesäure.* (Vgl. IPATJEW, ORLOW u. RAZUBAJEW, Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1576; C. **1926**. I. 1971.) Vor langer Zeit haben CAHOURS u. BALY gefunden, daß die *Methyl-* u. *Äthylester der Salicylsäure* beim Erhitzen mit BaO Anisol u. Phenetol liefern. Um festzustellen, ob das BaO für die Abspaltung des CO_2 notwendig ist, haben Vff. dieselben Ester für sich in der Ipatjewschen Bombe 2—3 Stdn. auf 340—350° erhitzt u. *Anisol* u. *Phenetol* mit 60—70% Ausbeute erhalten. Außerdem bilden sich ca. 15% *Phenol* u. harzige Substanzen. Die Gase enthalten 64% CO_2, 33% C_2H_4 u. 1% *CO*. Das BaO ist demnach nicht notwendig; bei den Verss. von CAHOURS u. BALY bildet sich nicht flüchtiges Ba-Phenolat, wodurch die Erhöhung der Temp. ermöglicht wird. — *Methylsalicylsäuremethylester* bleibt bei 400—430° (4 Stdn.) unverändert. — *p-Methoxybenzoesäuremethylester* wird bei derselben Temp. (2 Stdn.) tiefgreifend zers. unter B. von viel C_2H_4, Kohle u. Harz, aus denen wenig *Anisol* extrahiert werden konnte. — *Salol* liefert unter denselben Bedingungen *Xanthon, Phenol* u. wenig *Diphenyläther.* Letzterer entsteht übrigens auch bei der Dest. von Salol unter at-Druck. — *o-Nitrobenzoesäure* u. ihr *Ba-Salz,* erstere mit W. u. Al_2O_3, letzteres nur mit W. 2 Stdn. auf ca. 310° erhitzt, liefern außer 2—3% *Nitrobenzol* nur kohlige u. harzige Zers.-Prodd. — *p-Nitrobenzoesäure* gibt unter denselben Bedingungen außer kohligen Prodd. nur Spuren Nitrobenzol. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 664—66.) LINDENBAUM.

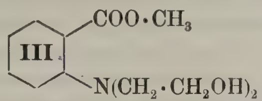
Walter Dulière, *Über die Hydrate des Methyläthers des Methylaminoäthylphenylcarbinols (synthetischen Ephedrins).* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 285; C. **1926**. I. 2909.) Erhitzt man 47 g Methyl-[α-phenyl-γ-chlorpropyl]-äther mit 35 g NH_2CH_3 im Rohr 10 Stdn. auf ca. 70°, so erhält man außer NH_2CH_3, HCl zwei fl., stark bas. Schichten, die jede für sich im Vakuum dest. werden. Hauptprod. ist die *tertiäre Base* $[C_6H_5\cdot CH(OCH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2]_2NCH_3$, dickes Öl, $Kp._{15}$ ca. 270°, $D.^{20}$ 1,0181; gibt ein krystallisiertes, in W. ll. *Hydrochlorid.* — Als Nebenprod., meist sogar nur spurenweise, entsteht *Methyl-[α-phenyl-γ-methylamino-n-propyl]-äther (Ephedrinmethyläther),* $C_6H_5\cdot CH(OCH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NHCH_3$, viscose, goldgelbe Fl., $Kp._{15}$ 155°, $D.^{15}$ 0,993, unl. in W. Erstarrt in fl. Luft u. schm. dann erst bei 7°. *Hydrochlorid,* krystallin., F. 117° (bloc), ll. in W., A. Wenn man das freie Amin mit W. oder nur feuchter Luft in Berührung bringt, so bilden sich sofort krystallin., in W. unl. Blättchen, die sich im Exsiccator über KOH oder P_2O_5 wieder verflüssigen. Es handelt sich um Hydratbildung, u. zwar entstehen mehrere *Hydrate,* von denen solche mit ½, 1, 1½ u. 2 H_2O bisher sicher festgestellt wurden. Die Existenz der verschiedenen Hydrate hängt von der Temp. u. der Luftfeuchtigkeit ab. Das Hydrat mit 2 H_2O wurde in einer bei 4° mit W. gesätt. Atmosphäre erhalten. Das H_2O ist nur sehr locker gebunden u. wird in trockener Luft unter vermindertem Druck oder bei über 25° vollständig abgegeben. Vf. hat die Tensionen der verschiedenen Hydrate bestimmt u. folgendes gefunden:

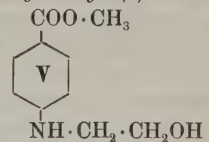
Temperatur	½ H_2O	1 H_2O	1½ H_2O
14,5°	8,13	9,7	12,19 mm Hg
17°	11,76	13,44	— „ „

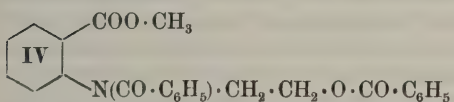
Die Tension des Hydrats mit 2 H_2O konnte nicht bestimmt werden, da es sich bei zu tiefen Tempp. bildet. Mittels obiger Werte wurde auch die Bildungswärme der Hydrate berechnet, d. h. die Wärmemenge, welche bei der Bindung von 1 g-Mol. H_2O durch das Amin oder das nächst niedere Hydrat entwickelt wird. Die Bildungswärmen der Hydrate mit ½ bezw. 1 H_2O betragen 13,96 bezw. 11 cal. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 658—64. Löwen, Univ.) LINDENBAUM.

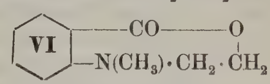
A. Kiprianow, *Wechselwirkung der α-Oxyde mit Aminosäureestern.* (Vgl. Gabel, Journ. Chimique de l'Ukraïne **1**. 403; C. **1926**. I. 626.) α-Oxyde kondensieren sich auch mit Estern aromat. Aminosäuren, wobei die NH_2-Gruppe der letzteren in —NH·CH_2·CH_2·OH u. —N(CH_2·CH_2OH)$_2$ (im Falle des Äthylenoxydes) übergeht. Die Rk. verläuft aber träger, als die Kondensation mit stärkeren Aminen: man ist genötigt, höhere Tempp. anzuwenden. Dabei entstehen bisweilen (vgl. **VI**) Lactone statt Oxysäuren. In der vorliegenden Unters. wurde als α-Oxyd das *Äthylenoxyd* (**I**) benutzt.











V e r s u c h e. 1. **I** u. *Anthranilsäuremethylester.* Man erhitzt 6 g **I** u. 19,2 g Methylester im Einschmelzrohr bei 125—130°, bis das Gemisch zähfl. geworden ist (ca. 8 Stdn.), destilliert mit Wasserdampf ab u. krystallisiert den Rückstand mehrfach aus verd. A.: es scheidet sich **II** (13 g) aus; aus dem Filtrat wird mit HCl das Hydrochlorid von **III** (6,5 g) isoliert. — *o-Oxäthylaminobenzoesäuremethylester*, $C_{10}H_{13}O_3N$ (**II**), asbestähnliche Krystalle (aus verd. A.), F. 70,5—71,5°, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in W.; die W.-A.-Lsg. ist neutral gegen Lackmus, alkal. gegen Methylorange. — *o-Dioxdiäthylaminobenzoesäuremethylester* (**III**), Hydrochlorid, $C_{12}H_{17}O_4N + HCl$, F. 160° (Zers.); die freie Base konnte nicht dargestellt werden. — *Hydrochlorid* von **II**, $C_{10}H_{13}O_3N + HCl$, Krystalle (aus A.), F. gegen 100° (Zers.). *Pikrat*, $C_{10}H_{13}O_3N + C_6H_3O_7N_3$, rote Krystalldrusen, F. 97—98°. *Chloroplatinat*, gelb, F. gegen 180° (Zers.), wl. in W., unl. in A. *Dibenzoylderiv.*, $C_{24}H_{21}O_5N$ (**IV**), B. nach Schotten-Baumann, Krystalle (aus A.), F. 145—146°, unl. in Ä., Bzl. Bei Verseifung von **II** mittels sd. wss. KOH entstand *o-Oxäthylaminobenzoesäure*, $C_9H_{11}O_3N$, Schuppen oder Nadeln (aus W.), F. 145° (Zers.), l. in A., wl. in Ä., Bzl.; das Cu-Salz ist in W. l. (Trennung von der Anthranilsäure). — 2. **I** u. *p-Aminobenzoesäuremethylester* (F. 112°) ergaben beim Erhitzen (125°, 8 Stdn.) äquimolekularer Mengen hauptsächlich **V**, welcher durch Krystallisation aus A. isoliert wurde. *p-Oxäthylaminobenzoesäuremethylester*, $C_{10}H_{13}O_3N$ (**V**), gelbliche verzweigte Nadeln, F. 120°, unl. in W., wl. in Ä., ll. in A., neutral gegen Lackmus, alkal. gegen Methylorange. *Pikrat*, $C_{10}H_{13}O_3N + C_6H_3O_7N_3$, dunkelrote Nadeln, F. 79°, wl. in k. W., ll. in A. *Nitrosoverb.*, $C_{10}H_{12}O_4N_2$, gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 89°. *Dibenzoylderiv.*, $C_{24}H_{21}O_5N$, Nadeln (aus A.), F. 104—105°, unl. in W., hat eine schwache anästesierende Wrkg. *p-Oxäthylaminobenzoesäure*, $C_9H_{11}O_3N$, Schuppen, F. 197° (Zers.), l. in A. u. h. W. — **I** u. *N-Methylanthranilsäuremethylester* (Kp.$_{15}$ 131°) ergaben bei 2-tägigem Erhitzen bei 125° u. 4-std. bei 150° u. nach dem Abdestillieren im Vakuum die Verb. **VI**, *Lacton* der *o-[Methyloxyäthylamino]-benzoesäure*, $C_{10}H_{11}O_2N$, Krystalle (aus A.), F. 81—82°, unl. in W., l. in A., besitzt in Campher das n. Mol.-Gew. *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{11}O_2N + HCl$. *Chloroplatinat*, F. 160°, fast unl. in W. *Pikrat*, F. 120°. Mit wss. HCl gekocht, geht **VI** über in das *Hydrochlorid* der *o-[Methyloxäthylamino]-benzoesäure*, $C_{10}H_{13}O_3N + HCl$, Rhomboeder (aus W.). (Journ. Chimique de l'Ukraïne **1**. Wissenschaftl. Teil. 644—54. 1925. Charkow.) Bikerman.

S. van Woerden, *Refraktometrische Untersuchung der Methylhexahydroacetophenone.* Vf. erörtert von neuem die Frage, ob die Refraktion eine rein additive, wie heute fast ausschließlich angenommen wird, oder mindestens zum Teil eine konstitutive Eigenschaft ist, zu welcher Auffassung bekanntlich Eykman auf Grund seiner Unterss. gelangt ist. Das allgemein geübte Verf., die Mol.-Refr. als Summe von Atomrefrr.

zu berechnen, d. h. von Mittelwerten, die aus Verbb. verschiedenster Konst. abgeleitet worden sind, bezeichnet Vf. als „spekulative Refraktometrie“ im Gegensatz zur „vergleichenden Refraktometrie“ Eykmans, welche den Atomen keinen unveränderlichen, sondern einen je nach der Stellung im Mol. wechselnden Wert beilegt, so daß das Mol. als Ganzes für die Refraktion verantwortlich ist u. eine unbekannte Mol.-Refr. nur auf Grund bekannter konstitutiver Beziehungen berechnet werden kann. Letzteres Verf. hält Vf. für das einzig korrekte. — Die von v. Auwers vertretene Anschauung bzgl. der Refraktometrie der Benzolderivv. wird einer Kritik unterzogen. Zunächst ist die aus der Unters. der Reihe Benzaldehyd-Phenylalkylketone gezogene Folgerung, daß die Abnahme der spezif. Exaltation von der Größe des Alkyls — nur CH_3 ausgenommen — unabhängig ist, nicht richtig. Wenn man nämlich die v. Auwersschen Werte für Undecylphenylketon durch die Eykmanschen ersetzt u. noch des letzteren Autors Werte für Pentadecylphenylketon hinzunimmt, so zeigt sich im Gegenteil, daß sich die $E\Sigma$-Werte mit wachsendem Alkyl regelmäßig vermindern. — Das wesentlichste Ergebnis der Eykmanschen Unterss. ist, daß sich für die CH_2-Gruppe ein je nach ihrer Stellung im Mol. verschiedenes Refraktions- u. Dispersionsäquivalent ergibt. Aus den M_α- u. $M_{\beta-\alpha}$-Werten (Lorentz-Formel) der Phenylalkylketone, aliphat. Aldehyde u. Methylalkylketone einerseits, o-, m- u. p-Tolylalkylketone andererseits folgen — nach Schwankungen in den ersten 4—5 Gliedern — für das CH_2 der homologen aliphat. Reihen die Werte $\alpha = 4,60$ u. $\beta-\alpha = 0,07$ (n. Werte), für o-, m- u. p-ständiges CH_3 dagegen höhere Werte; die für o-ständiges sind am wenigsten, die für p-ständiges am meisten erhöht. Die Größe des CH_2-Äquivalents hängt also von der Stellung des CH_3 zum CO ab. v. Auwers hat dies mit dem Einfluß der im Ring befindlichen Doppelbindungen erklärt. Diese Erklärung ist jedoch hinfällig, da Eykman dieselben Differenzen bei den stellungsisomeren Dimethyl-cyclo-hexanen, welche keine Doppelbindungen enthalten, festgestellt hat. Vf. hat *Hexahydroacetophenon* u. die *Methylhexahydroacetophenone* untersucht u. ganz analoge Verhältnisse aufgefunden. Die folgende Tabelle enthält die Mol.-Refrr. für 25°, die mittleren Mol.-Dispersionen, die Differenzen in diesen Werten zwischen jedem Methylhexahydroacetophenon u. Hexahydroacetophenon, ferner zum Vergleich die n. u. die von Eykman für Methyl-cyclohexan, p- u. m-Dimethyl-cyclo-hexan gefundenen exaltierten CH_2-Werte, alles bezogen auf die Lorentz-Formel (im Original sind auch die Formeln von Gladstone-Dale u. Eykman herangezogen). Die p-Verb. besitzt wieder die höchsten, die o-Verb. die

	M_α	$M_{\beta-\alpha}$		M_α	$M_{\beta-\alpha}$
I. $C_6H_{11}\cdot CO\cdot CH_3$. . .	36,91	0,582	II.—I.	4,74	0,08
II. (p) $CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot CH_3$	41,65	0,660	III.—I.	4,68	0,08
III. (m) $CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot CH_3$	41,59	0,663	IV.—I.	4,57	0,07
IV. (o) $CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot CH_3$	41,48	0,654	Normale Werte für CH_2 .	4,60	0,07
			Exaltierte Werte für CH_2 .	4,76	0,08

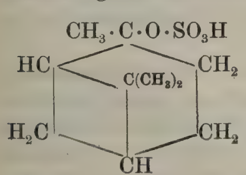
niedrigsten Werte, während die m-Verb. der p-Verb. sehr nahe steht. Die Werte für p-CH_2 stimmen fast überein mit den exaltierten Werten, ebenso der Dispersionswert für m-CH_2, während der Refr.-Wert sich nicht sehr über den n. erhebt. Für o-CH_2 ist der Dispersionswert fast n., der Refr.-Wert etwas kleiner. — Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: Bei den Xylolen u. Dimethyl-cyclo-hexanen, Methylacetophenonen u. Methylhexahydroacetophenonen besitzen die p-Verbb. die höchsten, die o-Verbb. die niedrigsten refraktometr. Werte. Daraus folgt erstens, daß die Differenzen bei stellungsisomeren exocycl. Ketonen nichts mit den Doppelbindungen des Ringes zu tun haben, sondern von der relativen Stellung der Gruppen CH_3 u. $COCH_3$ zueinander abhängen, zweitens, daß wahrscheinlich allgemein p-Verbb. höhere Werte besitzen als o-Verbb. Damit dürfte der konstitutionelle Charakter der Refraktion erwiesen sein. Mol.-Refr. u. Mol.-Disp. sind die einzig brauchbaren Werte in der Refraktometrie, da nur deren vergleichendes Studium konstitutionelle Wrkgg. wie die besprochenen

erkennen läßt, während die Einführung des Begriffes der spezif. Exaltation jeder Begründung entbehrt.

Versuche. *Chlor-cyclo-hexan.* Aus cyclo-Hexanol u. 5 Voll. HCl (D. 1,19) im Rohr (100°, 2 Stdn.). $Kp._{760}$ 142,9°, $Kp._{21}$ 42°. — *cyclo-Hexylmethylcarbinol.* Aus $C_6H_{11}MgCl$ u. Acetaldehyd in Ä. $Kp._{743}$ 186—190°. Eine Beimengung von Di-cyclo-hexyl stört nicht. — *Hexahydroacetophenon.* Aus dem vorigen mit $Na_2Cr_2O_7$ u. verd. H_2SO_4 (Zimmertemp.). $Kp._{767}$ 182,5—184,5°, nach Reinigung über die Bisulfitverb. $Kp._{18}$ 72°, $D.^{25,9}$ 0,91325, $n_D^{25,9} = 1{,}44955$. — Das Keton wurde auch durch Hydrierung von Acetophenon in Eg. (+ Pt) darzustellen versucht. Letzteres wurde dest., mittels eines Krystalls zum Erstarren gebracht, abgepreßt, wieder dest. u. aus Ä. umkrystallisiert. Nur ein solches Präparat ist für die Hydrierung geeignet, da das nicht gereinigte Prod. Spuren Acetothienon enthält, welches das Pt vergiftet. Man erhält bei der Hydrierung hauptsächlich *Äthyl-cyclo-hexan*, C_8H_{16}, $Kp._{767}$ 132,3—132,4°, $D.^{14,45}$ 0,7921, $n_D^{14,45}$ 1,43576. Außerdem entsteht *cyclo-Hexylmethylcarbinol*, verunreinigt durch sein Acetat. Das daraus wie oben gewonnene *Hexahydroacetophenon* besaß D. ^{15,05} 0,9223, $n_\alpha^{15,05} =$ 1,45138. — Die homologen Ketone wurden nach dem ersten Verf. aus den Methylcyclo-hexanolen dargestellt. — *4-Methyl-1-chlor-cyclo-hexan*, $C_7H_{13}Cl$, $Kp._{13,5}$ 47,0—47,5°. Als Nebenprodd. scheinen zwei isomere *4,4'-Dimethyldi-cyclo-hexyläther*, $C_{14}H_{26}O$, $Kpp._{10}$ 150—160° u. 230—240°, zu entstehen, die jedoch nicht rein erhalten werden konnten. — *4-Methyl-cyclo-hexylmethylcarbinol*, $Kp._{15,5}$ 92,5—99,5° (unrein). — *p-Methylhexahydroacetophenon*, $Kp._{12}$ 74,6°, $D.^{25,05}$ 0,8937, $n_D^{25,05} = 1{,}44634$. — *3-Methyl-1-chlor-cyclo-hexan*, $Kp._{16}$ 48,0—48,5°. — *3-Methyl-cyclo-hexylmethylcarbinol*, $Kp._{13}$ 89,5 bis 94° (unrein). — *m-Methylhexahydroacetophenon*, $Kp._{13}$ 76—77°, $D.^{22,0}$ 0,8983, $n_D^{22,0} = 1{,}44805$. — *2-Methyl-1-chlor-cyclo-hexan*, $Kp._{13}$ 43,5—44°. — *2-Methyl-cyclo-hexylmethylcarbinol.* Die Mg-Verb. konnte nur durch Erhitzen unter Druck (33 cm, Temp. der Dämpfe 52°) erhalten werden. Die Fraktion vom $Kp._{18}$ 90—110° wurde weiter verarbeitet. — *o-Methylhexahydroacetophenon.* Ein Nebenprod. wird mit Bisulfit entfernt, zeigt $D._4^{26,2}$ 0,918, $n_D^{26,2} = 1{,}4453$ u. gibt ein Semicarbazon vom F. 172,5 bis 173,5° mit 25,2% N. Das Hauptprod. reagiert nicht mit Bisulfit. *Semicarbazon*, $C_{10}H_{19}ON_3$, aus verd. A., F. 150—151°. Das Keton daraus zeigte $Kp._{18}$ 75—80°, $D.^{30,4}$ 0,89725, $n_D^{30,4} = 1{,}44646$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 124—50. Leiden, Univ.) LINDENBAUM.

C. J. Enklaar, *Über das Alloocimen.* (Vgl. Chem. Weekblad **21**. 101; C. **1924**. II. 466.) Es wurde Dihydroalloocimen (F. 167—168°) nach der Vorschrift von SCHIMMEL & Co. bromiert; dabei wurde kein Dihydroocimentetrabromid erhalten, es enthält also kein Dihydromyrcen. Vf. stellt ferner fest, daß Alloocimen sich nur ganz langsam polymerisiert. Vf. hält seine früher diskutierte Strukturformel von Alloocimen mit nur zwei konjugierten Doppelbindungen für unhaltbar. Sind die ungesätt. C-Atome durch eine CH_2-Gruppe getrennt, so kann die Konjugierung nicht stattfinden, in Übereinstimmung mit der Theorie von v. AUWERS u. EISENLOHR. Es kommt häufiger vor, daß das erste Glied einer Reihe polymerisiert, während die höheren Homologen ziemlich stabil sind. (Chem. Weekblad **23**. 175. Den Haag.) K. W.

G. Austerweil, *Einige Mitteilungen über die Hydratisierung des Nopinens.* (Vgl. Chem.-Ztg. **50**. 5; C. **1926**. I. 2050.) Die Hydratisierung des *Nopinens* verläuft verschieden, je nachdem man dieselbe mit Mineralsäuren in der Kälte oder mit organ. Säuren bezw. genügend sauer reagierenden Phenolen in der Wärme bewirkt. — Rührt man Nopinen ca. 5 Stdn. mit 45%ig. H_2SO_4 bei 15—20° u. gibt dann Eiswasser zu, so fällt *Terpinhydrat* aus. Die saure Fl. enthält ca. 2‰ *sauren Schwefelsäureester des Pinenhydrats* (nebenst.), der mit NaCl oder Na_2SO_4 ausgefällt u. aus A. krystallisiert erhalten werden kann. Das *Na-* u. *K-Salz* wurde



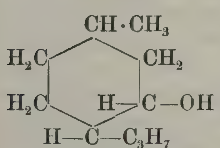
ebenfalls isoliert. Beim Erhitzen mit NaOH entsteht *Pinenhydrat* (Homonopinol), F. 62°. — Kocht man Nopinen mit Salicylsäure, so werden 35—36% in *Bornylester*, ca. 50% in *Terpene* (Pinen, Limonen, Terpinen) übergeführt. Bei Anwendung schwächerer Säuren oder von sauren Phenolen tritt die B. der Bornylester ganz in den Hintergrund, u. als einziges Terpen entsteht *Pinen*. Dieses bildet sich fast quantitativ beim Erhitzen mit Abietinsäure auf 175—180° (20 Stdn.) oder mit Trichlorphenol auf 145° (30 Stdn.). Jede Spur W. ist auszuschließen. — Die B. von Bornylestern kann durch Katalysatoren begünstigt werden. Erhitzt man z. B. Nopinen mit absol. Eg. unter Zusatz von etwas *Boressigsäureanhydrid* auf dem Wasserbad, so sind schon nach 3—4 Stdn. ca. 45% in *Bornylacetat* übergegangen, ohne Katalysator nur ca. 30%. Ist W. zugegen oder steigt die Temp. über 120°, so bilden sich auch *Terpinylester*. — Vf. versucht, die so verschiedenartig verlaufenden Rkk. zu erklären. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 690—98.) Lindenbaum.

G. Vavon, *Über ein Verfahren zur Bestimmung der cis-trans-Isomerie cyclischer Verbindungen.* Für die Lsg. des genannten Problems stehen zurzeit nur wenige allgemein brauchbare Verff. zur Verfügung. Besonders hervorzuheben ist das Verf. von v. Auwers (Liebigs Ann. **420**. 92; C. **1920**. I. 631). Vf. hat schon vor einiger Zeit in einem Vortrag (Rev. gén. des sciences pures et appl. **35**. 505; C. **1924**. II. 2328) darauf hingewiesen, daß die Theorie der ster. Hinderung einen beachtenswerten Beitrag zur Lsg. des Problems liefern kann. Ein in die Nachbarschaft einer funktionellen Gruppe tretendes Radikal übt auf jene nicht nur eine ster., sondern auch eine chem. Wrkg. aus. Während die ster. Wrkg. sich auf alle Rkk. jener Gruppe, obwohl nicht gleich stark, so doch in gleichem Sinne bemerkbar machen wird, kann die chem. Wrkg. eine erschwerende oder erleichternde sein, so daß die Resultante beider Wrkgg., d. h. das Ergebnis des Vers., gegebenenfalls der ster. Wrkg. entgegen gerichtet sein kann. Bei chem. schwachen Radikalen, z. B. Alkylen, wird die ster. Wrkg. überwiegen. In der Tat hat die Theorie der ster. Hinderung beim Vergleich homologer oder isomerer Verbb. bzgl. zahlreicher Rkk. (Veresterung der Alkohole mit organ. Säuren, Verseifung der Ester usw.) gute Erfolge gezeitigt. Überträgt man die Theorie auf cis-trans-Isomere u. hält man sich an die Rkk., in denen sie sich bewährt hat, so sind gute Erfolge zu erwarten, da die chem. Wrkg. des Radikals bei beiden Isomeren ziemlich gleich, die ster. Wrkg. aber sehr verschieden sein muß. Letzteres wird besonders für α-Derivv. cycl. Verbb. gelten, bei denen im cis-Fall Radikal u. Gruppe benachbart, im trans-Fall durch die Ringebene getrennt sind. Die Rkk. der cis-Formen müssen langsamer verlaufen als die der trans-Formen, u. zwar um so mehr, je verzweigter, d. h. umfangreicher das Radikal ist. — Diese Ansichten haben bereits eine Bestätigung gefunden in dem Verlauf der katalyt. Hydrierung (+ Pt) von Äthylenderivv. u. Ketonen (Vavon u. Mitarbeiter, C. r. de l'Acad. des sciences **176**. 989. **177**. 401. 453; C. **1923**. III. 102. 1515. 1149, ferner Lebedew, Koblianski u. Yakubchick, Journ. Chem. Soc. London **127**. 417; C. **1925**. I. 1971). Da in allen Fällen die ster. Wrkg. vorherrscht, läßt sich der Verlauf der Hydrierung eines substituierten cycl. Ketons voraussehen. Bei einem o-Alkyl-cyclo-hexanon liegen die beiden Valenzen des O in einer zum Ring senkrechten Ebene, die eine in cis-, die andere in trans-Stellung zum Alkyl. Da die cis-Valenz vom Alkyl geschützt wird, so muß sich bei der Hydrierung mehr cis-Alkohol bilden. Ferner müssen sich die cis-Alkohole schwerer verestern, die Ester der cis-Alkohole schwerer verseifen lassen als die trans-Isomeren.

Versuche. (Mit **Anziani**.) *o-Propyl-cyclo-hexanole.* Durch Hydrierung von o-Propylphenol oder o-Propyl-cyclo-hexanon. Der in größerer Menge gebildete Alkohol wird nach obigem als cis-Form angesehen. Die trans-Form entsteht aus o-Propyl-cyclo-hexanon mit Na u. A. oder aus der Na-Verb. der cis-Form bei 160°. Reinigung beider über die sauren Phthalsäureester. — (Mit **Anziani** u. **Herynk**.) *o-cyclo-Hexyl-cyclo-hexanole.* Aus o-cyclo-Hexyl-cyclo-hexanon in Eg. entsteht ein an cis-Alkohol

sehr reiches Gemisch. Der trans-Alkohol wird aus demselben Keton mit Na u. A dargestellt. Reinigung beider über die sauren Bernsteinsäureester. — *Menthole.* Schon referiert nach VAVON u. COUDERC (C. r. de l'Acad. des sciences **179**. 405; C. **1924**. II. 1790). — *Borneol* u. *i-Borneol.* Schon referiert nach VAVON u. PEIGNIER (C. r. de l'Acad. des sciences **181**. 183; C. **1925**. II. 2143). — Sämtliche cis-Alkohole werden langsamer verestert u. ihre Ester langsamer verseift als die trans-Alkohole u. ihre Ester, u. zwar wirken die Radikale i-C_3H_7 u. C_6H_{11} stärker verlangsamend als C_3H_7, wie die Theorie es verlangt. D. u. *n* sind fast durchweg bei den cis-Alkoholen u. ihren Estern größer als bei den trans-Alkoholen u. ihren Estern, in Übereinstimmung mit v. AUWERS (l. c.). Nur der i-Valeriansäureester des Neomenthols hat dieselbe D. u. einen etwas kleineren *n* als der des Menthols. Das rührt daher, daß beide Alkohole wegen der 3 vorhandenen Substituenten zugleich cis- u. trans-Verbb. sind, wodurch die v. Auwerssche Regel eine Ablenkung erfährt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 666—73. Nancy, Faculté des Sciences.) LINDENBAUM.

Pierre Bedos, *Beitrag zur Kenntnis der geometrischen Stereoisomerie in der cyclo-Hexanreihe.* VI. *Über Menthole und Menthon.* (V. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 473; C. **1926**. I. 3224.) Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. **1925**. II. 1962. Nachzutragen ist: Da die beiden Menthole bei der Oxydation dasselbe Menthon liefern, so können sie sich — analog den Dimethyl-cyclo-hexanolen (GODCHOT u. BEDOS, 2. Mitt.) — konfigurativ nur durch die verschiedene Anordnung des OH unterscheiden. Dem Menthol aus Δ^3-Methyl-cyclo-hexenoxyd wird man mit einer gewissen Berechtigung wieder diejenige Formel (nebenst.) zuschreiben, in welcher sich OH u. i-C_3H_7 in der cis-Stellung zueinander befinden. Mit diesem Menthol ist auch hier das aus dem höher sd. Chlormethyl-cyclo-hexanol ident. In dem anderen Menthol befinden sich dieselben Gruppen in trans zueinander. Die räumliche Anordnung des CH_3 ist unbekannt, aber in beiden Verbb. dieselbe. — Die B. ein u. desselben Urethans aus beiden Allophanaten ist wahrscheinlich auf Umlagerung während der Zers. der Allophanate zurückzuführen, aus der schließlich nur das stabilere Urethan hervorgeht. — Es ist nicht ausgeschlossen, daß das neue Menthon mit einem von EINHORN u. KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3793 [1901]) neben dem bekannten Menthon erhaltenen Prod. ident. ist, in dem genannte Autoren ein 3-Methyl-2-i-propyl-cyclo-hexanon vermutet haben. — Das Menthonoxim wird mit Na u. A. reduziert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 674—90. Fac. des Sciences de Montpellier.) LB.



E. Fonrobert und **F. Pallauf**, *Über ein krystallisiertes Abietinsäuretriglycerid und über ein Abietinsäureanhydrid.* Vff. beschreiben die Darst. krystallisierter *Abietinsäure*derivv. aus Kolophonium. *Abietinsäure* ($C_{20}H_{30}O_2$) **I.** Durch Umkrystallisieren von 1000 T. Colophonium aus 1000 T. Aceton, weiße Nadeln, F. 165°. — *Abietinsäuretriglycerid* [$(C_{20}H_{29}O_2)_3C_3H_5$]. Krystalle aus Aceton. Sintert bei 150°, wird bei 162° klar. Verseifung gibt *Abietinsäure* vom F. 164°. — *Abietinsäureanhydrid* ($C_{40}H_{58}O_3$) aus **I** mit Essigsäureanhydrid. Unl. in A., Krystalle aus PAe., F. 151°. (Farben-Ztg. **31**. 1848—50. Wiesbaden.) BRAUNS.

A. Plissow, *Über die Wirkung des Sonnenlichts auf Tetranitrostilben.* (Vgl. Journ. Chimique de l'Ukraïne **1**. 417; C. **1926**. I. 646.) Bei kurzer Sonnenbestrahlung einer Pyridinlsg. von Tetranitrostilben wird die Lsg. grün; bei Abdampfung findet man Krystalle vom F. 219°. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **1**. Wissenschaftl. Teil. 643. 1925.) BIKERMAN.

Shozo Yamaguchi, *Über die katalytische Wirkung von reduziertem Kupfer auf Pinakone.* (Vgl. Bull. Chem. Soc. Japan **1**. 54; C. **1926**. I. 3538.) 10 g *Benzpinakon* wurden über auf 200° erhitztes reduziertes Cu geleitet. Flüchtige Prodd. entstehen nicht. Extraktion mit Chlf. liefert 7 g reines *β-Benzpinakolin* (F. 177—179°). —

symm. Diphenyldimethylglykol (aus Acetophenon) liefert, ebenso bei 130—140, 180 u. 200° behandelt, nur etwas *Acetophenon*, bleibt aber im übrigen unverändert. (Bull. Chem. Soc. Japan **1**. 64—66. Kyoto, Univ.) LINDENBAUM.

Bennosuke Kubota und **Taro Hayashi**, *Über die katalytische Hydrierung der Carbonylgruppe in aromatischen Verbindungen unter Druck in Gegenwart von Kupfer.* II. (I. vgl. Bull. Chem. Soc. Japan **1**. 14; C. **1926**. I. 2911.) Die Verss. mit *Acetophenon*, *Benzophenon* u. *Campher* werden beschrieben. Die Resultate wurden im wesentlichen schon in der 1. Mitt. angegeben. — Acetophenon liefert bei 160° u. 66 at auch *symm. Dimethyldiphenyläthan* (F. 123—124°). — Campher liefert um so mehr Borneol, je niedriger die Vers.-Temp. ist. Bei 120°: 70,9% i-Borneol u. 29,1% Borneol; bei 150°: 78,8% i-Borneol u. 21,2% Borneol. Das entspricht ungefähr den Verss. von IPATJEW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 81 [1906]), der bei 200° u. 129 at in Ggw. von Ni fast nur i-Borneol erhielt. Allerdings wurde hier der Campher im geschm., bei den Verss. der Vff. im festen Zustand hydriert. (Bull. Chem. Soc. Japan **1**. 67—70. Hongo [Tokio], Inst. of phys. and chem. Res.) LINDENBAUM.

F. M. Jaeger, *Krystallformen einiger Abkömmlinge von Äthoxy- und Trimethylbenzophenon.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**. 848; C. **1926**. I. 1528.) 1. *4-Äthoxybenzophenon*, $C_6H_4(OC_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Aus Bzl. + Lg. wurde die Verb. in großen, flachen Krystallen erhalten, mit F. 42—46,5°; trotzdem sind alle Krystalle ident. — Monoklin-sphenoid.: $a:b:c = 0{,}7427:1:1{,}6049$. $\beta = 87°58'$. 2. *3-Brom-4-äthoxybenzophenon*, $C_6H_3Br(OC_2H_5)CO\cdot C_6H_5$. F. 102,2°. Aus Bzl. + Lg. wurde die Verb. in rechteckig begrenzten, flachen, schön gebildeten u. farblosen Krystallen erhalten, die vollkommen durchsichtig, stark glänzend u. gut gebaut sind. Rhomb.-bipyramidal; $a:b:c = 0{,}7935:1:0{,}2691$. — 3. *3-5-Dibrom-4-äthoxybenzophenon*, $C_6H_2Br_2(OC_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. F. 83,5°. Aus Lg. in großen, farblosen, stark glänzenden u. lichtbrechenden Krystallen. Monoklin.-prismat.: $a:b:c = 1{,}0901:1:0{,}8561$. $\beta = 59°41'$. — 4. *4-Nitro-2',4',6'-trimethylbenzophenon*, $C_6H_4(NO_2)CO\cdot C_6H_2\cdot(CH_3)_3$. Die hier mitgeteilte Formel ist die wahrscheinlichste. Die Verb. wird aus Äthylacetat in großen, hellgelben, stark glänzenden Krystallen erhalten. Triklin-pinakoidal; $a:b:c = 1{,}6303:1:0{,}6347$. — 5. *3,5-Dibrom-2',4',6'-trimethylbenzophenon*, $C_6H_3Br_2\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. Aus Lg. wurden große, stark glänzende, fast farblose Krystalle erhalten, deren Habitus stark variiert. Monoklin-prismat.; $a:b:c = 0{,}5291:1:0{,}5873$. $\beta = 70°\,14{,}5'$. — 6. *4,4',4'',4'''-Tetrabrombenzpinakon*, $(C_6H_4Br)_2C\cdot OH\cdot C\cdot OH\cdot(C_6H_4Br)_2$ + 1 Äthylacetat. Aus Äthylacetat krystallisiert die Verb. mit 1 Mol. des Lösungsm. in dicken, farblosen, prismat. Krystallen, die jedoch bei geringer Temp.-Steigerung bald matt werden durch Verlust von Äthylacetat. Monoklin-prismat.; $a:b:c = 1{,}7540:1:0{,}4636$. $\beta = 81°41'$. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 54—60.) K. WOLF.

F. M. Jaeger, *Die Krystallformen einiger organischer Stickstoffverbindungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. beschreibt die Krystallformen folgender 15 Stickstoffverbb. u. außerdem die von Triäthylphosphincarbodisulfid. — *p-Aminoacetophenon*, $CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot(NH_2)$. F. 106°. Aus Bzl. in großen, flachen, hellgelben u. durchsichtigen Krystallen, aus A. + Chlf. in rechteckig begrenzten Plättchen, die entweder nach der *b*- oder der *a*-Achse gestreckt sind. Monoklin-prismat.; $a:b:c = 1{,}7447:1:1{,}6662$. $\beta = 73°16'$. — *N-Acetylphenylurethan*, $C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)CO\cdot OC_2H_5$. F. 59°. Aus Lg. in farblosen, gut ausgebildeten Krystallen. Rhomb.-bipyramidal; $a:b:c = 1{,}2323:1:1{,}5141$. — *N-Acetyl-α-aminopyridin*, $C_5H_4N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. F. 71°. Aus Bzl. + Lg. in farblosen, gut glänzenden Krystallen. Monoklin-prismat.; $a:b:c = 1{,}4939:1:2{,}0719$. $\beta = 89°\,14{,}5'$. — *α-Aminopyridinurethan*, $C_5H_4N\cdot NH\cdot CO\cdot OC_2H_5$. F. 105,5°. Aus Ä. wird diese Verb. in gut ausgebildeten, jedoch sehr weichen Krystallen erhalten, die farblos sind u. gewöhnlich prismat. oder parallelopiped. Habitus aufweisen. Mono-

klin-prismat.; $a:b:c = 0{,}7946:1:1{,}3552$. $\beta = 73^0\ 21'$. — *Acetylchinin*, $C_{20}H_{23}\cdot(CO\cdot CH_3)\cdot N_2O_2$. F. 116°. Aus Ä. bei Zimmertemp. schöne, farblose u. durchsichtige Krystalle, die starken Glanz besitzen u. des öfteren verschiedene cm lang sind. Rhomb.-bisphenoid.; $a:b:c = 1{,}1142:1:0{,}6119$. — *Tartronaminsäure*, $NH_2\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot COOH$. F. 160°, Zers. (Vgl. Menschutkin, Liebigs Ann. **182**. 82 [1876].) Aus W. krystallisiert dieser Körper meistens in farblosen, zu Rosetten vereinigten flachen Nadeln, zuweilen auch in großen, farblosen u. prismat. Krystallen; letztere gestatten eine genaue Messung. Monoklin-prismat.; $a:b:c = 3{,}0003:1:2{,}4063$. $\beta = 64^0\ 19'$. — *d-Tartramidsäure*, $COOH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CO\cdot NH_2$. F. 172°. Aus W. wurden farblose, stark glänzende Krystalle erhalten. Rhomb.-bisphenoid. (pseudotetragonal); $a:b:c = 0{,}7352:1:0{,}7393$. — *Triäthylphosphincarbodisulfid*, $P(C_2H_5)_3\cdot CS_2$. F. 122°. Aus A. flache, blutrote, sehr zerbrechliche Krystalle. Monoklin-prismat. (pseudorhomb.); $a:b:c = 0{,}6306:1:0{,}9716$. $\beta = 89^0\ 51{,}5'$. — *Tricarballylsäuretrihydrazidhydrochlorid*, $C_3H_5(CO\cdot NH\cdot NH_2)_3,3HCl$. (Vgl. Curtius u. Hesse, Journ. f. prakt. Ch. **62**. 236 [1900].) Aus A. wurden bei langsamem Verdampfen in vacuo schöne farblose Krystalle erhalten. Regulär-hexakisoktaedr. — *Amidosulfonsäure*, $NH_2\cdot SO_3H$. Aus W. wurden große, farblose, schön ausgebildete u. glashelle Krystalle erhalten. Rhomb.-bipyramidal; $a:b:c = 0{,}8720:1:0{,}8774$. — *Phthalimidin*. F. 150°. Aus einem Gemisch von Chlf. u. CS_2 wurden flache, parallelogrammat. Krystalle erhalten. Monoklin-prismat.; $b:c = 1:0{,}4913$. $\beta = 79^0\ 20^2/_3{}'$. — *Phthalimidinessigsaures Ammonium* (I). Dieses Salz wurde aus W. in großen, farblosen Krystallen erhalten.

$$\text{I}\quad C_6H_4{<}{}^{CO}_{CH_2}{>}N{-}CH_2{-}COO(NH_4) + 2H_2O$$

Monoklin-prismat.; $a:b:c = 0{,}8837:1:1{,}4301$. $\beta = 77^0\ 46'$. — *Äthylendiamindihydrochlorid*. Aus W. bei Zimmertemp. in schönen farblosen, vollkommen durchsichtigen u. stark lichtbrechenden Krystallen. Monoklin-prismat.; $a:b:c = 1{,}4496:1:0{,}6597$. $\beta = 88^0\ 26^3/_4{}'$. — *p-Nitro-N-propylanilin*, $C_6H_4(NO_2)\cdot NH(C_3H_7)$. Aus A. langgestreckte, hochgelbe, flache Prismen mit schiefen Endflächen. Sie sind stark glänzend, haben eine leichtlila Oberflächenfarbe. Triklin-pinakoidal; $a:b:c = 0{,}6135:1:0{,}2992$. — *Benzoylcyanessigsäuremethylester*, $(CN)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot OCH_3$. F. 75,2°. Die Verb. wurde aus Benzoylchlorid u. Na-Cyansäuremethylester bei niedriger Temp. dargestellt. (Vgl. Barthe, C. r. d. l'Acad. des sciences **106**. 1416 [1888]). Aus absol. A. krystallisiert die Verb. bei 60° in schönen hellgelben, sehr glänzenden Prismen, die öfters nach zwei parallelen Flächen von *m* abgeplattet sind. Rhomb.-bipyramidal; $a:b:c = 1{,}1433:1:0{,}7052$. — *[m-Nitrobenzoyl]-cyanessigsäuremethylester*, $C_6H_4(NO_2)CO\cdot CH(CN)\cdot COOCH_3$. Aus einer warmen äther. Lsg. oder aus einem Gemisch von Ä. u. Aceton wurden kleine, fast farblose, stark glänzende Kryställchen erhalten. Monoklin-prismat.; $a:b:c = 0{,}7958:1:0{,}8067$. $\beta = 82^0\ 9'$. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 61—74. Groningen, Univ.) K. Wolf.

S. Danilow und **E. Venus-Danilowa**, *Die Isomerisation der disubstituierten Acetaldehyde zu Ketonen*. Wie die trisubstituierten Acetaldehyde (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 377; C. **1926**. I. 2793) so lassen sich auch die disubstituierten durch Behandlung mit H_2SO_4 in Ketone überführen. Der aus Hydrobenzoin gewonnene *Diphenylacetaldehyd* (I) lieferte mit konz. H_2SO_4 bei —12 bis —8° 80% der theoret. Ausbeute an *Desoxybenzoin* (IV), mit sd. 65%ig. H_2SO_4 in CO_2-Strom (4 Stdn.) ein zu $^2/_3$ aus Desoxybenzoin u. zu $^1/_3$ aus der Ausgangssubstanz bestehendes Gemisch; der aus dem *β-Äthyläther des as. α,α-Diphenyläthylenglykols* (III) erhaltene I ergab mit konz. H_2SO_4 bei —5 bis +15° infolge der mangelhaften Abkühlung nur 30% **IV** u. viel Harz, mit sd. 55%ig. H_2SO_4 (5,5 Stdn.) 64% **IV** neben wenig Ausgangssubstanz. — 1,3 g *Diphenylacetaldoxim* wurde durch 75 ccm sd. 50%ig. H_2SO_4 in CO_2-Strom (2,5 Stdn.) zu 60% isomerisiert. — *Di-p-tolylacetaldehyd* (V) lieferte bei —15 bis —8° mit konz. H_2SO_4

84%, mit sd. 60%ig. H_2SO_4 im CO_2-Strom (3,5 Stdn.) 74%, mit sd. 55—60%ig. H_2SO_4 in CO_2-Strom (9 Stdn.) 80% *Desoxy-p-toluoin* (VII). 1,5 g *Semicarbazon* des Di-p-tolylacetaldehyds wurden durch sd. 50%ig. H_2SO_4 (2 Stdn.) zu 73% in VII umgewandelt. — Die starke Abhängigkeit der Ausbeute von den Reaktionsbedingungen macht wahrscheinlich, daß man auch für die Dehydration des Hydrobenzoins, die hauptsächlich Diphenylacetaldehyd liefert, Bedingungen auffinden kann, bei welchen sie ausschließlich zu IV führen wird. — Die Darst. von I bezw. V u. ihre Isomerisation wird durch folgende Schemen veranschaulicht:

1. $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2CH\cdot CHO$ (I)

2. $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (II) $+ 2C_6H_5\cdot MgBr \longrightarrow$

$C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ (III) $\longrightarrow (C_6H_5)_2CH\cdot CHO$

$(C_6H_5)_2CH\cdot CHO \longrightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (IV)

$C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + 2CH_3\cdot C_6H_4\cdot MgBr \longrightarrow$

$(CH_3\cdot C_6H_4)_2C(O\cdot MgBr)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5 \longrightarrow$

$(CH_3\cdot C_6H_4)_2C{:}CH(O\cdot C_2H_5)$ (VI) $\longrightarrow (CH_3\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CHO$ (V)

$(CH_3\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CHO \longrightarrow CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (VII)

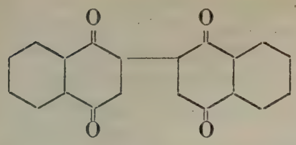
Versuche. I, aus 20 g Hydrobenzoin u. 100 g krystallin. Oxalsäure bei 156° neben dem Dimeren von F. 132° (vgl. BREUER u. ZINCKE, LIEBIGS Ann. **198**. 177 [1879]), Ausbeute 60%; $D._0^0$ 1,1171, $D.^{20}_4$ 1,1022, $n_D = 1,59369$, $Kp._{24}$ 188—188,5°. I, aus III bei Erhitzen mit krystallin. Oxalsäure auf 120° oder mit 20%ig. H_2SO_4 bis zum Sieden (vgl. BÉHAL u. SOMMELET, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 300; C. **1904**. I. 1133), Reinigung durch Dest. mit Wasserdampf, $D._0^0$ 1,1160, $D.^{20}_4$ 1,1010, $n_D =$ 1,59624, $Kp._{23}$ 185—186°. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Rückstand enthält eine bei 159—168° schm. Substanz, die daraus mit Ä. ausgezogen werden kann u. die sich auch beim Aufbewahren des I daraus ausscheidet (vgl. BREUER u. ZINCKE, l. c.) *Oxim* von I: F. 120°. *Semicarbazon*: F. 160,5°. — III, aus 100 g II u. 302 g $C_6H_5\cdot MgBr$ in 53%ig. Ausbeute, $Kp._{20}$ 189—191°. — Aus II u. p-Tolyl-MgBr entstehen nach Zers. mit Eis neben viel VI auch *Di-p-tolyl* u. VII, welches durch Zers. des intermediären Prod. $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot CH_3)_2 \longrightarrow CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3 + C_2H_5OH$ oder wahrscheinlicher nach dem Schema:

$C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + 2CH_3\cdot C_6H_4\cdot MgBr \longrightarrow$

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(O\cdot C_2H_5)(O\cdot MgBr)C_6H_4\cdot CH_3 \longrightarrow CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

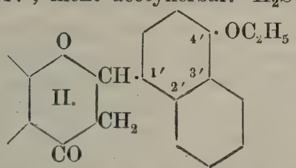
gebildet wird; auf die Austauschbarkeit der Äthoxygruppe gegen R- bei Einw. von RMgX haben bereits TSCHITSCHIBABIN u. JELGASIN, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 39; C. **1914**. I. 2003) hingewiesen. — VI, $Kp._{13}$ 199°, $Kp._{20}$209°, wurde durch Erwärmung mit verd. HCl beim lebhaften Umrühren ins V umgewandelt; Ausbeute 73%. — V, $Kp._{17}$ 199,5—200°; *Oxim*, F. 126,5°; *Semicarbazon*, F. 186°. Bei Oxydation von V mit Ag_2O in 96%ig. A. (auf dem Wasserbade im zugeschmolzenen Rohr) entstand in 50%ig. Ausbeute Di-p-tolylessigsäure, $(CH_3\cdot C_6H_4)_2CH\cdot COOH$. — VII: Krystalle (aus Ä. + PAe.); F. 102°, zll. in h. A. u. Bzl., l. in Ä., unl. in PAe.; kryoskop. Mol.-Gew. in Bzl.: 211—216; wurde beim Erhitzen (138°, Rohr, 4 Stdn.) mit konz. alkoh. KOH in p-Tolylessigsäure u. Toluol gespalten. *Oxim*: Krystalle (aus A.), F. 128°. — Bei Erwärmung von V mit einem Gemisch aus W., H_2SO_4 u. A. (1 : 1,5 : 2) auf 145° wurden *Di-p-tolyläthylen*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, vom F. 176,5° u. viel Öl erhalten, welches VII enthalten sollte, weil es mit alkoh. KOH (1 g KOH auf 3 ccm 96%ig. A.) p-Tolylessigsäure u. Toluol (neben Spuren von Ameisensäure) ergab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1032—43. Leningrad, Univ.) BIKERMAN.

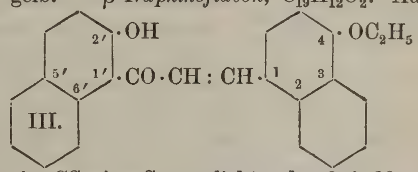
Fritz Ullmann, *Über die Oxydation des 4-Acetamino-1-naphthols. 4-Acetamino-1-naphthol* wird in essigsaurer Lsg. von verschiedenen Oxydationsmitteln zu dem von WITT u. DEDICHEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 2663 [1897]) entdeckten *Bi-α-naphthochinon*, $C_{20}H_{10}O_4$ (umstehend), oxydiert. α-Naphthochinon entsteht nur in sehr geringer

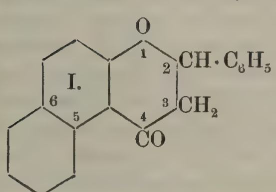


Menge. Das reinste Präparat erhält man, wenn man in die sd. Eg.-Lsg. von 2 g Acetaminonaphthol allmählich 3 g $Na_2Cr_2O_7$ einträgt. Die Lsg. wird braun, dann violett u. erstarrt schließlich zu einer gelben Krystallmasse. Nach Waschen mit Eg. u. A. ist das Prod. rein u. zers. sich bei 260—265°. Es krystallisiert aus o-Dichlorbenzol in langen gelben Nadeln. Ausbeute 60%. Arbeitet man in 50%ig. Essigsäure, so erzielt man 74% Ausbeute, aber das Prod. ist weniger rein. Ähnliche Ausbeuten u. Prodd. erhält man mit $FeCl_3$ u. HNO_3 von 42° Bé. in 50%ig. Essigsäure. (Helv. chim. Acta **9**. 442—43. Genf, Univ.) LINDENBAUM.

J. Tambor, **Gottfried Plattner** und **Clemens Zäch**, *Zur Kenntnis des 1-Aceto-2-naphthols.* Während sich 2-Aceto-1-naphthol mit Benzaldehyd zu einem Chalkon kondensiert, liefert *1-Aceto-2-naphthol* das *β-Naphthoflavanon* oder *5,6-Benzolo-β-flavanon*, $C_{19}H_{14}O_2$ (I.). Aus molekularen Mengen in A. mit 50%ig. NaOH (Wasserbad, 1 Stde.), in Eiswasser gießen, mit Essigsäure ansäuern. Blättchen aus A. + W., F. 117°, nicht acetylierbar. H_2SO_4-Lsg. gelb. — *β-Naphthoflavon*, $C_{19}H_{12}O_2$. Aus I.







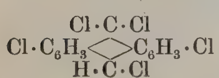
mit Br in CS_2 im Sonnenlicht oder bei 30—35°, Rohprod. in h. A. mit starker NaOH versetzen. Nadeln aus A., F. 164°. H_2SO_4-Lsg. farblos mit blauer Fluorescenz. — *4'-Äthoxy-5,6,2',3'-dibenzolo-β-flavanon*, $C_{25}H_{20}O_3$ (II.). Aus 1-Aceto-2-naphthol u. α-Naphtholaldehydäthyläther wie oben. Aus Chlf.-A. erhält man weiße Nädelchen, die von wenig roten Nadeln (folgende Verb.) begleitet sind. Letztere werden mit sd. A. entfernt. F. 213°, nicht acetylierbar. H_2SO_4-Lsg. smaragdgrün mit grüner Fluorescenz. Kann weder durch Br noch PCl_5 (LÖWENBEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1516; C. **1924**. II. 2155) in das Flavon übergeführt werden. — *2'-Oxy-4-äthoxy-2,3,5',6'-dibenzolochalkon*, $C_{25}H_{20}O_3$ (III.). Aus denselben Komponenten in absol. A. mit 4 Moll. festem NaOH (Wasserbad, 1 Stde.), in HCl gießen. Ziegelrote Nadeln aus Chlf.-A., F. 144°, unl. in wss., l. in alkoh. KOH (rot). H_2SO_4-Lsg. wie bei II. Versetzt man nach LÖWENBEIN (l. c.) die h. alkoh. Lsg. mit der 10-fachen Menge 1,5%ig. NaOH, so gehen die erst orangeroten Flocken bei längerem Stehen völlig in das farblose II. über. (Helv. chim. Acta **9**. 463—66. Bern, Univ.) LB.

R. Marquis, *Über die Oxydation des Acenaphthens.* Nach v. BRAUN u. BAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 920; C. **1926**. I. 3543) bildet sich bei der Hydrierung des Acenaphthenchinons eine sehr kleine Menge *Acenaphthenol*, $C_{10}H_6\left<\begin{matrix}CH_2\\ \vert \\ CH(OH)\end{matrix}\right.$. Vf. hat gefunden, daß man diese Verb. bequemer u. mit etwas besserer Ausbeute wie folgt darstellen kann: Zur Lsg. von *Acenaphthen* in 5 Teilen Eg. gibt man allmählich 1 Mol. PbO_2. Je nach der Beschaffenheit des letzteren beginnt die Oxydation schon bei Zimmertemp. oder erst bei ca. 80°; am besten wirkt ein aus Pb-Acetat u. Hypochlorit gewonnenes u. bei tiefer Temp. getrocknetes Präparat. Nach beendeter Rk. wird mit W. verd., das Prod. zur Verseifung gebildeten Acetats mit alkoh. NaOH aufgekocht, mit W. gefällt, aus Bzl., dann A. umkrystallisiert. Ausbeute 27—30%. Prismen, F. 148° (bloc). *Phenylurethan*, Blättchen aus A., F. 137°. Verss., das OH

nach den üblichen Verff. durch Halogen zu ersetzen, führten zu harzigen Prodd. Bei der Einw. von $SOCl_2$ in Pyridin entstand *Acenaphthylen.* Von CrO_3 in Eg. wird Acenaphthenol glatt zu *Acenaphthenon* (Prismen aus Ä., F. 121°) oxydiert. — Die Oxydation des Acenaphthens zu Acenaphthenol verdient deshalb hervorgehoben zu werden, weil hier der seltene Fall der direkten Umwandlung von CH_2 in CH(OH) vorliegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1227—29.) Lindenbaum.

Edward de Barry Barnett, James Wilfred Cook und **Marcus Aurelius Matthews**, *Über den Mechanismus von Substitutionsreaktionen im aromatischen Kern.* V. (IV. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**. 818; C. **1925**. II. 1964.) In vorliegender Arbeit wird das Verh. des *1,5,9-Trichloranthracendichlorids* (I.) mitgeteilt, in welchem die geometr. Isomerie aufgehoben ist. Es ist leicht zugänglich, während das Dibromid nicht erhalten werden konnte. Die Einw. des Br auf 1,5,9-Trichloranthracen verläuft sehr unsicher u. hängt von zufällig anwesenden, katalyt. wirkenden Verunreinigungen ab. Nur bei einem Vers. wurde *1,5,9-Trichlor-10-bromanthracen* erhalten, später nicht wieder. — Die Rkk. von I. sind im wesentlichen von zweierlei Art. Da die beiden gem. Cl-Atome am reaktionsfähigsten sind, so werden sie bei Einw. zahlreicher Agenzien (W., A., Na-Acetat, starke sekundäre Amine) durch O, daß dritte meso-Cl-Atom durch den Rest des Agens ersezt unter B. von meso-substituierten Anthronen. Andere Agenzien (Anilin u. seine N-Derivv., Pyridin) stellen unter HCl-Abspaltung die Brückenbindung wieder her u. ersetzen die beiden verbleibenden Cl-Atome unter B. von 9,10-disubstituierten Anthracenen. — Mit sd. alkoh. KOH geht I. glatt in *1,5,9,10-Tetrachloranthracen* über. Dieses bildet sich auch als Hauptprod. mit Tripropylamin (Wasserbad), ist aber so schwer rein zu erhalten. Dagegen konnte es nicht aus 1,5-Dichlor- oder 1,5,9-Trichloranthracen u. SO_2Cl_2 gewonnen werden, während Anthracen selbst damit leicht chloriert wird (vgl. Barnett, Cook u. Grainger, Journ. Chem. Soc. London **121**. 2059; C. **1923**. I. 756). Hier macht sich der Einfluß der Kern-Cl-Atome geltend. — Unerwartet verläuft die therm. Zers. von I. mit sd. Cymol (Xylol wirkt zu schwach), indem nicht HCl, sondern 2Cl abgespalten werden unter Rückbildung von 1,5,9-Trichloranthracen. Das inerte Lösungsm. scheint dabei eine wesentliche Rolle zu spielen.

I.

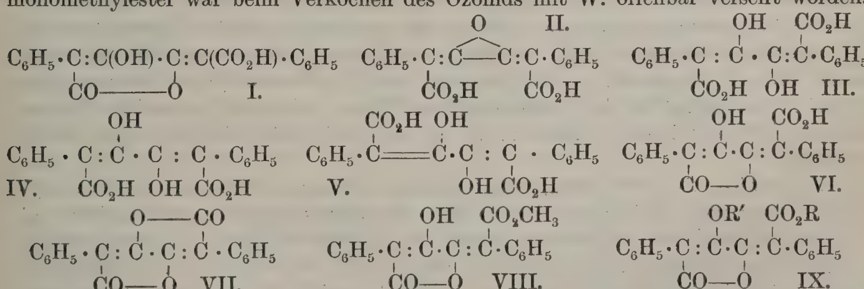


V e r s u c h e. *1,5,9-Trichloranthracendichlorid,* $C_{14}H_7Cl_5$ (I.). Aus 1,5,9-Trichloranthracen u. Cl in CCl_4 (Zimmertemp.), mit Ä. waschen. Krystalle aus wss. Aceton, F. 162° unter Gasentw. — *1,5,9,10-Tetrachloranthracen,* $C_{14}H_6Cl_4$, gelbe Nadeln aus Pyridin, dann Methyläthylketon, F. 195°. Wird von CrO_3 zu 1,5-Dichloranthrachinon oxydiert, von Cl in k. CCl_4 nicht angegriffen. — *1,5,9-Trichlor-10-bromanthracen,* $C_{14}H_6Cl_3Br$. Wie bei I. mit Br. Aus Pyridin, dann Toluol, gelb, krystallin., F. 224°. — Beim Bromieren von 1,5,9-Trichloranthracen in sd. Eg. entsteht hauptsächlich *1,5-Dichlor-9-bromanthron.* — *1,5,9-Trichloranthron* u. *1,5-Dichlor-9-oxyanthron.* Aus I. mit sd. wss. Aceton + $CaCO_3$ (1 bezw. 3 Stdn.). — *1,5-Dichloranthronyläthyläther,* $C_{16}H_{12}O_2Cl_2$. Mit sd. A. Platten aus Bzl.-PAe., dann Aceton-A., F. 159°. H_2SO_4-Lsg. rot. Wird von h. alkoh. HCl in 1,5,9-Trichloranthron übergeführt, von wss. Lauge nicht angegriffen, von alkoh. Lauge orangerot gel. — *1,5-Dichloranthronylacetat.* Mit Na-Acetat in sd. Eg. Aus Eg., F. 177°. Wird in sd. wss. NaOH von Luft zu 1,5-Dichloranthrachinon oxydiert. — *1,5-Dichlor-9-diäthylaminoanthron,* $C_{18}H_{17}ONCl_2$. Mit $NH(C_2H_5)_2$ in Bzl. (Zimmertemp.), mit W., dann verd. HCl ausschütteln, mit NH_4OH fällen. Gelbe Prismen aus Methyläthylketon, F. 194°. — *1,5-Dichlor-9-piperidinoanthron,* $C_{19}H_{17}ONCl_2$. Darst. analog. Aus Toluol, dann Amylalkohol, gelb, krystallin., F. 239°. — *1,5-Dichlor-9,10-dianilinoanthracen,* $C_{26}H_{18}N_2Cl_2$. Mit Anilin (Wasserbad). Nach Umkrystallisieren aus Pyridin u. Waschen mit h. verd. HCl (wegen Krystallpyridin) orangerote Nadeln aus Methyläthylketon, F. 254°. — *1,5-Dichlor-9,10-di-*[*methylanilino*]*-anthracen,* $C_{28}H_{22}\cdot N_2Cl_2$. Mit Methylanilin. Orangefarbige Platten aus Pyridin, dann A., schm. nicht

bei 310°. — *1,5-Dichlor-9,10-di-[dimethylaminophenyl]-anthracen*, $C_{30}H_{26}N_2Cl_2$. Mit Dimethylanilin. Aus Nitrobenzol, hellorangefarbig, krystallin., schm. nicht bei 300°. — *1,5,9-Trichloranthranyl-10-pyridiniumchlorid*, $C_{19}H_{11}NCl_4$. Mit Pyridin (Wasserbad). Gelbe Nadeln aus W. ohne F., sehr hygroskop., wl. in k. W. — *Pikrat*, $C_{25}H_{13}O_7N_4Cl_3$, aus A., F. 253°, fast unl. in W., wl. in A. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**. 894—99. 1925. London, Sir JOHN CASS Techn. Inst.) LINDENBAUM.

Itizo Kasiwagi, *Über die Einwirkung von Natriumamid auf organische Verbindungen.* (Vgl. HALLER, Bull. Soc. Chim. de France [4] **31**. 1141; C. **1923**. III. 1350.) Erhitzt man 1 Mol. *Benzil* mit 1 Mol. *NH_2Na* in Toluol einige Stdn., schüttelt mit W. u. zerlegt die wss. Schicht mit Säure, so erhält man mit fast quantitativer Ausbeute *Benzilsäure*. NH_2Na wirkt also auf Benzil wie Ätzalkali. — *Furfurol* u. *Benzaldehyd* liefern, ebenso behandelt, ungefähr gleiche Moll. *Brenzschleimsäure* u. *Furfuralkohol* bezw. *Benzoesäure* u. *Benzylalkohol*. — *Acenaphthenchinon* wird von NH_2Na auch in sd. Toluol nicht angegriffen. Erhitzt man jedoch das trockene Gemisch beider Substanzen vorsichtig, so tritt bei ca. 80° unter B. von dichten braunen Dämpfen Rk. ein, u. das Rk.-Prod. riecht stark nach *Naphthalin*. (Bull. Chem. Soc. Japan **1**. 66—67. Yokohama, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

P. Karrer, K. A. Gehrckens und **W. Heuss**, *Über die Konstitution und Konfiguration der Pulvinsäuren und Vulpinsäuren.* Der *Pulvinsäure* hat SPIEGEL Formel I. zugeschrieben, während VOLHARD auch Formel II. in Betracht gezogen hat. Eine Entscheidung läßt sich auf Grund folgender Überlegungen treffen: Pulvinsäure bildet einerseits leicht ein *Lacton*, u. dieses lagert andererseits leicht H_2O an. Für ihr hypothet. Hydrat sind die cis-trans-Formen III., IV. u. V. denkbar. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß nur III. ein Di-γ-lacton, IV. nur ein Monolacton, V. kein Lacton bilden kann. Es kommt also nur III. in Betracht, u. für die Pulvinsäure u. ihr Lacton ergeben sich die Formeln VI. u. VII. Abgesehen davon, daß Formel II. auch den Eigenschaften der Pulvinsäure nicht gerecht wird, spricht gegen sie schließlich noch der wichtige Umstand, daß, wie schon SPIEGEL u. VOLHARD zeigten u. Vff. an einem größeren Material bestätigt haben, zwei isomere Reihen von Dialkylderivv. der Pulvinsäure mit verschiedenen Alkylen existieren (IX.). Der *Vulpinsäure*, welche Vff. bei der Extraktion von Lichenin aus Evernia vulpina als Nebenprod. gewonnen haben, entspricht Formel VIII. — Bemerkenswert ist die stark saure Natur des OH in VIII. u. auf die Lage an der Doppelbindung zurückzuführen. Es bildet beständige Salze u. kann leicht alkyliert, aber auch wie ein alkoh. oder phenol. OH acyliert werden. — Der Ozonabbau des *Vulpinsäuremethyläthers* in CCl_4 ergab *Oxalsäure*, *Benzoesäure* u. *Phenylglyoxylsäure*, also dieselben Prodd. wie die $KMnO_4$-Oxydation. Der erwartete Oxalsäuremonomethylester war beim Verkochen des Ozonids mit W. offenbar verseift worden.



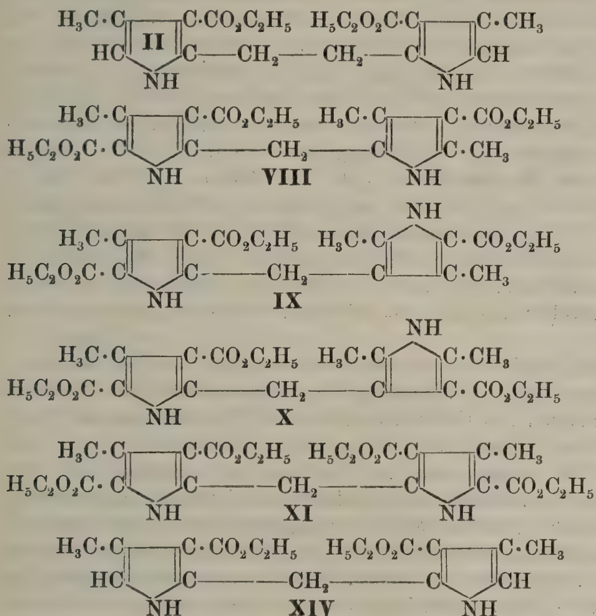
Versuche. *Di-[p-tolyl]-ketipinsäuredinitril*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Nach dem Verf. von VOLHARD aus Oxalester, p-Methylbenzylcyanid u. $NaOC_2H_5$-Lsg. (Wasserbad), in W. lösen, mit Essigsäure zerlegen. Rotgelbe Nädelchen aus A., F. ca. 257° nach Dunkelfärbung von 240° ab, fast unl. in Ä., Lg., k. Bzl., l. in

h. A., Essigester, Aceton, Eg., sll. in h. Nitrobenzol. — *Di-[p-tolyl]-ketipinsäuredilacton*, $C_{20}H_{14}O_4$ (nach VII.). Aus dem vorigen mit sd. 60%ig. H_2SO_4 (8 Stdn.), mit W. fällen. waschen, trocknen u. dasselbe ein- bis zweimal wiederholen. Aus Eg., grüngelb, Zers, gegen 275—276°, unl. in Ä., Lg., sonst wl., ll. in h. Nitrobenzol. — *p,p'-Dimethylvulpinsäure*, $C_{21}H_{18}O_5$ (nach VIII.). Durch Verreiben des vorigen mit 10%ig. methylalkoh. KOH bis zur Lsg., mit W. verd. u. mit HCl fällen. Rotbraune Blättchen aus A., F. 190°, sll. in Nitrobenzol, wl. in Lg., sonst zl. — *Methyläther*, $C_{22}H_{20}O_5$ (nach IX., R u. R' = CH_3). Aus dem vorigen mit CH_2N_2 in Ä. Schwach gelbliche Nadeln aus A., F. 172°. — *Äthyläther*, $C_{23}H_{22}O_5$ (R = CH_3, R' = C_2H_5). Mit Diazoäthan. Schwach gelbliche Nädelchen aus A., F. 171°. — *Di-[p-tolyl]-ketipinsäuremonolactonäthylester* (*p,p'-Dimethylpulvinsäureäthylester*), $C_{22}H_{20}O_5$ (nach VIII.). Aus dem Dilacton mit 20%ig. alkoh. KOH. Gelbbraune Krystalle aus A., F. 137—138°. — *Äthylestermethyläther*, $C_{23}H_{22}O_5$ (nach IX., R = C_2H_5, R' = CH_3), gelbe Nädelchen aus A., F. 157°. — *p,p'-Dimethylpulvinsäureamid*, $C_{20}H_{17}O_4N$. Aus dem Dilacton (+ wenig A.) mit konz. NH_4OH (Rohr, 100—110°, 8 Stdn.). Gelbes Krystallpulver aus A., F. 245—248°. — *Di-[p-chlorphenyl]-ketipinsäuredinitril*, $C_{18}H_{10}O_2N_2Cl_2$. Analog aus p-Chlorbenzylcyanid. Orangefarbige Nadeln aus A., Zers. bei 273° nach Dunkelfärbung von 235° ab, fast unl. in k. W., Ä., Lg., Bzl., Toluol, l. in h. A., Aceton, Eg., Nitrobenzol. — *Di-[p-chlorphenyl]-ketipinsäuredilacton*, $C_{18}H_8O_4Cl_2$. Mit sd. 60%ig. H_2SO_4 u. wenig A. (3 Stdn.). Grünlichgelbe Blättchen aus Eg., Zers. bei 236° nach Sintern bei 231°, l. außer in W., Ä., Lg. — *p,p'-Dichlorvulpinsäure*, $C_{19}H_{12}O_5Cl_2$, gelbe Krystalle aus A., Zers. bei 214—216°, swl. in W., Lg., sonst l. — *Methyläther*, $C_{20}H_{14}O_5Cl_2$, aus Eg., F. 177°. — *Äthyläther*, $C_{21}H_{16}O_5Cl_2$, aus A., F. 146—147°. — *p,p'-Dichlorpulvinsäure*, $C_{18}H_{10}O_5Cl_2$ (nach VI.). Aus dem Dilacton mit k. wss. KOH u. Aceton. Rotgelbes Krystallpulver aus Eg. — *Äthylester*, $C_{20}H_{14}O_5Cl_2$, aus Lg., F. 137—138°, meist ll. — *Äthylestermethyläther*, $C_{21}H_{16}O_5Cl_2$, aus A., F. 175° nach Sintern bei 157—158°. — *Amid*, $C_{18}H_{11}O_4NCl_2$. Wie oben (55°, 2 Stdn.). Aus A., F. 237—238° (Zers.) nach Sintern bei 230°, zl. außer in W. — *Benzoylvulpinsäure*, $C_{26}H_{18}O_6$. Aus VIII. mit C_6H_5COCl in Pyridin. Krystalle aus Eg., F. 176°. — *Acetylvulpinsäure*, $C_{21}H_{16}O_6$. Mit CH_3COCl. Nädelchen aus Eg., F. 148°. — *Phenylacetylvulpinsäure*, $C_{27}H_{20}O_6$. Mit $C_6H_5 \cdot CH_2COCl$. Nadeln aus Eg., F. 172°. — Es ist möglich, daß derartige Vulpinsäurederivv. in Flechten vorkommen. — *Pulvinsäurelacton*, $C_{18}H_{10}O_4$ (VII.). Aus VI. mit CH_3COCl oder C_6H_5COCl in Pyridin. Aus Eg., F. 124—125°. (Helv. chim. Acta **9**. 446—57. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

Hans Fischer und **Paul Halbig**, *Synthese α-freier Dipyrryl-äthane-methane, Pyrrolaldehyde und über Dialdehyde bimolekularer Pyrrole.* (3. Mitt. *über halogensubstituierte Pyrrole.*) (2. vgl. LIEBIGS Ann. **439**. 186; C. **1924**. II. 1794). Da das Kerngerüst von Blut- u. Gallenfarbstoff sehr wahrscheinlich durch Verkettung von Pyrrolen in α-Stellung aufgebaut wird, werden zur Synthese solcher Systeme wichtige Dipyrryläthane, -methane bezw. -methene mit freien α-Stellen, ebenso die Dialdehyde solcher Körper dargestellt. — Die Resistenz des *β,β'*-Dimethyldipyrryläthans gegen HJ bei 100° zeigt, daß für den *Blutfarbstoff* eine Bindung durch 2 C-Atome in α-Stellung kaum in Betracht kommen kann u. ist für die Stabilitätsverhältnisse der Pyrrole wesentlich.

Versuche. *2-Brommethyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol* (**V**), aus 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol in Eg. + Br bei 38—45° (Abänderung früherer Angaben: vgl. FISCHER u. SCHEYER, LIEBIGS Ann. **434**. 244; C. **1924**. I. 325). — *Bis-3-carbäthoxy-4-methyl-2-pyrryläthan*, $C_{18}H_{24}N_2O_4$ (**II**), aus 1 Mol. Bis-4-methyl-3,5-dicarbäthoxy-2-pyrryläthan in A. mit 2 Moll. sd. wss. NaOH + verd. H_2SO_4 bei 70° u. Behandlung der so erhaltenen Dicarbonsäure (F. 225° unter Zers.) im Vakuum mittels der Brenzrk. bei 180—200°; Plättchen, aus A., F. 171°; l. in A., Ä., unl. in W. — In geringer Menge B. von *β,β'-Methylcarbäthoxypyrrol.* — *Bis-3-carbäthoxy-4-methyl-5-formyl-2-pyrryläthan*, $C_{20}H_{24}N_2O_6$, aus **II** in Chlf. + wasserfreier HCN im HCl-Strom

u. Verkochen des salzsauren Imins mit verd. A.; Nadeln, aus A., F. 219°; ll. in Chlf., unl. in W. — *Phenylhydrazon*, prismat. Stäbchen, aus Pyridin + A., F. 248° (Zers.); fast unl. in A., Bzl., l. in Eg. — *Oxim*, aus Pyridin + A., F. 245° (Zers.); wl. — *Bis-4-methyl-2-pyrryläthan*, $C_{12}H_{16}N_2$ (III), aus Bis-4-methyl-3,5-dicarbäthoxy-2-pyrryläthan mit sd. HJ-Eg.; oder aus II durch Verseifen mit Alkali u. Dest. oder durch Verseifen mit 70%ig. H_2SO_4 u. W.-Dampfdest.; Blättchen, aus A.-W., F. 135 bis 136°; riecht nach Pilzen; l. in den meisten Lösungsmm., mit W.-Dampf flüchtig; Ehrlichsche Aldehydrk. stark positiv, dunkelviolett. — Das Br-Prod. V gibt bei der Kondensation mit α- u. β-freien Pyrrolen a. Dipyrrylmethane: mit *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol* in sd. CH_3OH mit konz. HCl *Verb.* $C_{21}H_{28}N_2O_6$ (IX); Nadeln, aus A., F. 160°. — Mit *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol Verb.* $C_{21}H_{28}N_2O_6$ (VIII); F. 157 bis 158°. — Mit dem Pyrrol von HANTZSCH *Verb.* $C_{21}H_{28}N_2O_6$ (X); F. 156—157°. — *s. Bis-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrylmethan*, $C_{23}H_{30}N_2O_8$ (XI), aus V in h. CH_3OH + sd. wss. HBr oder aus dem Äthoxyderiv. von V in CS_2 + $AlCl_3$ bei Siedetemp. u. Zers. mit W. u. HCl; die intermediär entstehende Al-Verb. $C_{24}H_{34}O_8Al_3Cl_2$ = 2 Pyrrole + 2$AlCl_3$ — 2HCl schm. bei 153°, aus A., Aceton u. Chlf.; oder aus V in sd. Bzl. + Zn; Rhomben, aus A., F. 134°; sll. in Chlf., l. in Aceton, A. — XI gibt bei der beim Blutfarbstoffabbau üblichen Red. mit HJ-Eg. u. alkal. W.-Dampfabtreibung ein Destillat, das stark nach Dimethylpyrrol riecht u. in der Kälte die Ehrlichsche Aldehydrk. gibt; der äth. Extrakt gibt mit Diazobenzolsulfosäure den typ. α-Azofarbstoff; XI wurde also im Gegensatz zum entsprechenden Äthan, wo die C-C-Brücke erhalten bleibt, gespalten. — XI gibt bei der partiellen Verseifung in sd. A. + NaOH u. Fällen mit verd. H_2SO_4 bei 70° eine Säure, aus A., vom F. 254° (Zers.), die bei 210° im Vakuum unter Abspaltung von CO_2 *Verb.* $C_{17}H_{22}N_2O_4$ (XIV) gibt; aus A., F. 173°; ll. in Chlf., l. in Ä.; bei der Dest. der Dicarbonsäure entsteht neben XIV das *β-Methyl-β′-carbäthoxypyrrol*, F. 73°. — XIV gibt intensive Ehrlichsche Aldehydrk.; mit Dimethylaminobenzaldehyd: *Verb.* $C_{34}H_{44}N_4O_6$, amorph, dunkelrot, bis 300° kein F. — *Bis-2-formyl-4-carbäthoxy-3-methylpyrrylmethan*, $C_{19}H_{22}N_2O_6$ (XV), aus XIV in Chlf. mit HCN u. HCl u. Verkochen mit 50%ig. A.; Nadeln, aus A., F. 188°; sll. in Chlf., fast unl. in W.; l. in konz. HCl unter Umwandlung in ein dunkelbraunes, amorphes Prod.; dieses gibt in Eg.-HCl-Lsg. ein deutliches Bandenspektrum im Rot, erinnernd an Porphyrinspektrum (628,2; 578,5; 487,0; E.-abs. 433,0). — *Diphenylhydrazon*, $C_{31}H_{34}N_6O_4$; Würfel, aus Eg., F. 246—247° (Dunkelfärbung); kaum l. in A. — *Dioxim*, $C_{19}H_{24}N_4O_6$, aus A.; von 215° ab Verfärbung, F. 221°.



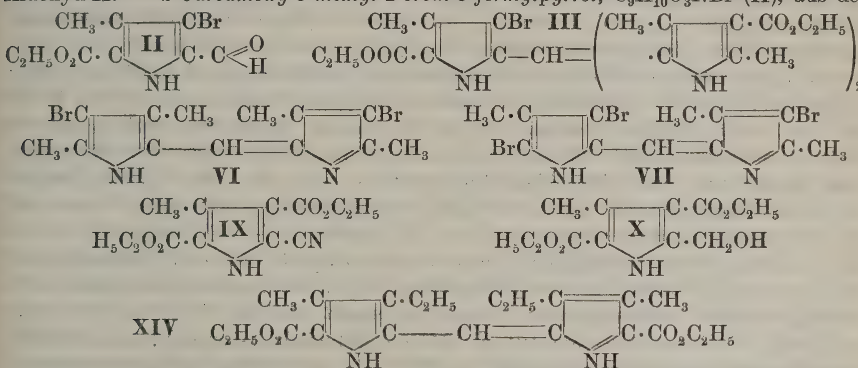
— *Bis-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy-2-methan*, $C_{21}H_{30}O_4N_2$, aus 2-Brommethyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol in CH_3OH + sd. HBr (D. 1,46); Nadeln, aus A., F. 126°; sll. in organ. Lösungsmm.; die Dehydrierung mit $FeCl_3$ zum entsprechenden Methan gelang nicht; mit Br in Eg. tritt die rote Methenfarbe auf; die durch Verseifen gewonnene Dicarbonsäure spaltet im Vakuum bei 160° CO_2 ab. — *2-Formyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol*, aus V in Eg. + CrO_3; Nadeln, F. 125°; ll. in A., Eg., wl. in h. W., sll. in verd. Alkalien, zers. sich bei längerem Stehen damit. — *Phenylhydrazon*, aus A., F. 125°. — *Oxim*, aus A., F. 139°. — *Nitril*, $C_{12}H_{14}N_2O_4$, aus dem Oxim + sd. Essigsäureanhydrid u. K-Acetat; Nadeln, aus A.-W., F. 153—154°; gut l. in Eg., A., Chlf.; l. in verd. Alkalien, swl. in HCl-haltigem W. — Der Aldehyd gibt mit 7%ig. Na-Alkoholatlsg. u. Hydrazinhydrat im Rohr bei 150° *2,4-Dimethylpyrrol*, Pikrat, F. 88°. — Bromkörper V gibt Na-Acetat u. sd. Eg. das *Acetat* $C_{14}H_{19}NO_6$; Nadeln, aus Chlf.-PAe. u. A., F. 114—115°. Gibt bei Verseifung mit 2%ig. methylalkohol. HCl den *Methyläther*, der mit starker HCl bezw. HBr des betreffende Halogenmethyl V, bei längerer Einw. das Methan **XI** gibt. — Verb. **XV** gibt mit Methan **XIV** mit Hilfe von $HClO_4$ ein amorphes Prod., das 4 Pyrrolkerne u. eine freie Aldehydgruppe besitzt; als freie Base zeigt der Körper keine Spektralerscheinung, erst bei Zusatz von HCl. (LIEBIGS Ann. **447**. 123—39.) BUSCH.

Hans Fischer und **Paul Ernst**, *Über eine neue Gewinnung von Pyrrol-α-aldehyden, sowie über stabile Tripyrrylmethane.* (*4. Mitteilung über halogensubstituierte Pyrrole.*) (3. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von Br auf trisubstituierte Pyrrole entstehen Farbstoffe, die als Dipyrrylmethene erkannt wurden; in tetrasubstituierte Pyrrole tritt das Br in eine α-ständige CH_3-Gruppe, wenn in α-Stellung ein Carbäthoxyrest enthalten ist. — Aldehyd **II** kondensiert sich mit 2 Moll. Dimethylcarbäthoxypyrrol zum Triphenylmethan **III**, das durch große Stabilität ausgezeichnet ist; ebenso wurde **IV** mit 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol u. a. kondensiert u. daraus die entsprechenden stabilen Tripyrrylmethane erhalten. Diese geben mit energ. Oxydationsmitteln Farbrkk., die nicht porphyrinähnlich sind. — Der Alkohol **X** gibt beim Erhitzen auf 140—150° die in vorst. Ref. dort mit **XI** verzeichnete Verb. — Durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. des Alkohols **X** mit 1 Mol. *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-* bezw. *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-* bezw. *2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol* wurden die in vorst. Ref. beschriebenen Methane **VIII**, **IX** u. **X** erhalten.

V e r s u c h e. *2,4-Dimethyl-3-brom-5-carbäthoxypyrrol*, $C_9H_{12}O_2NBr$, aus 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol in sd. CCl_4 + Br; aus A.-W., F. 150°. Gibt bei der Weiterbromierung mit Br in CCl_4 bei 50° *2-Brommethyl-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol* (**I**), zers. sich bei 165—167°. — *2-Methylenanilin-4-methyl-3-brom-5-carbäthoxypyrrol*, F. 129°. — *Verb.* $C_{12}H_{11}N_2Br_3$[1]) (**VII?**), aus der durch Verseifung von **I** erhaltenen 2,4-Dimethyl-3-brompyrrol-5-carbonsäure in Eg. + 3 Moll. Br; dunkelrote Nadeln mit blauem Oberflächenglanz, F. 192° (Zers.). — *2,4-Dimethyl-3-brom-5-formylpyrrol*, C_7H_8ONBr (**V**), aus *2,4-Dimethyl-3-brompyrrol-5-carbonsäure* mittels der Gattermannschen Aldehydsynthese, Einleiten von HCl + NH_3; farblose Prismen, aus W., F. 166 bis 167° (Zers.). — *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_{14}N_3Br$, aus A.-W., F. 99—100° (Zers.). — *Semicarbazon*, $C_8H_{11}ON_4Br$, Prismen, F. 223—224° (Zers.). — *Bis-2,4-dimethyl-3-brompyrrol-5-methen* (**VI**), aus **V** in A. + konz. HCl u. Überführung des Hydrochlorids, blauschillernde Krystalle, in die freie Base, F. 187° (Zers.). — Aus **I** konnte durch Verkochen mit W. der entsprechende Alkohol nicht erhalten werden; es entstanden andere krystallisierte Körper. — *2-Methylacetat-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol*, $C_{11}H_{14}O_4NBr$, aus **I** in Eg. + K-Acetat; aus A. oder Eg.-W., F. 107—109°; Ehrlichsche Rk. negativ; mit Alkali Verschmierung; sll. in A., swl. in h. W. — *2-Methylchloracetat-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol*, $C_{11}H_{13}O_4NBrCl$, aus **I** in sd. Aceton + 4 Moll. chlor-

[1]) Im Original steht wohl infolge eines Druckfehlers $C_{12}H_{11}N_2Br$.

essigsaurem K; Nadeln, F. 150—153°; Zers. bei 172°. — *2-Methylformiat-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol*, $C_{10}H_{12}O_4NBr$, F. 146—148° (Zers.). — *2-Anilinomethyl-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol*, $C_{15}H_{17}O_2N_2Br$, l. in höchst konz. HCl, fällt beim Verd. wieder aus, Blättchen, aus A., F. 128—129°. Gibt in Aceton + 1 Mol. ($^1/_3$ Mol. Überschuß) $KMnO_4$ die *Schiffsche Base* $C_{15}H_{15}O_2N_2Br$; Prismen, aus A., F. 127—128°; etwas schwerer l. als das Anilid. — Gibt bei der Hydrierung mittels Platinmohr in A. das Anilid. — Die Schiffsche Base gibt in A. + konz. HCl das *Anlagerungsprod.* $C_{15}H_{16}\cdot O_2N_2BrCl$, Krystalle, aus A. + HCl, F. 216° (Zers.); Verkochen mit W. liefert den Aldehyd II. — *2-Carbäthoxy-3-methyl-4-brom-5-formylpyrrol*, $C_9H_{10}O_3NBr$ (II), aus der

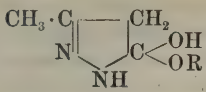


Schiffschen Base oder ihrem HCl-Anlagerungsprod. in sd. W. + HCl; Blättchen, aus A.-W., F. 134—136°; sll. in A., Eg., l. in Chlf., unl. in k., wl. in h. W.; l. mit gelber Farbe in h. wss. Alkali; Ehrlichsche Rk. in der Wärme u. Kälte negativ. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{15}O_2N_3Br$; gelbbraune Nadeln, aus A., F. 144°. — *Oxim*, $C_9H_{11}O_3N_2Br$, Nadeln, aus A., F. 155—156°. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{13}O_3N_4Br$, sechsseitige Blättchen, Zers. 260°. — *2-Formyl-3-brom-4-methyl-5-carbonsäurepyrrol*, $C_7H_6O_3NBr$, aus II mit wss. Alkali; Ehrlichsche Aldehydrk. in der Hitze positiv; mit konz. HCl bei langem Kochen Violett-Rotfärbung. — *2-Anilinomethyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol*, F. 124—125°, gibt in Aceton + $^2/_3$ Mol. $KMnO_4$ die *Schiffsche Base* $C_{18}H_{20}O_4N_2$, leicht gelb gefärbte Prismen, aus A., F. 82°, schwerer l. als das Anilid. — Gibt beim Hydrieren das Anilid zurück. — *2-Formyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol*, $C_{12}H_{15}O_5N$ (IV), aus der Schiffschen Base + konz. HCl; gelbliche Nadel, aus A.-W., F. 124°; ll. in A., Eg., l. in Chlf., wl. in CCl_4, unl. in k. W.; 1 l sd. W. l. 0,65 g; reduziert nicht Fehlingsche Lsg., dagegen ammoniakal. Ag_2O-Lsg. — *2-Formyl-3-carbäthoxy-4-methyl-5-pyrrolcarbonsäure*, $C_{10}H_{11}NO_5$, aus IV mit Na in absol. A.; farblose Nadeln, aus W., F. 195° (Zers.); 6,5 g l. in 1 l sd. W.; Ehrlichsche Rk. schwach positiv; spaltet im Hochvakuum bei 180° geringe Mengen CO_2 ab, wobei neben dem Ausgangsmaterial wahrscheinlich *3-Carbäthoxy-4-methyl-5-formylpyrrol* vom F. 118—120°, unl. in Alkali, Nadeln, aus W., entsteht. — *2-Formyl-4-methylpyrrol-3,5-dicarbonsäure*, $C_8H_7NO_5$, B. durch Verseifung mit überschüssigem Alkali; zers. sich nicht bis 250°. — Der Aldehyd IV geht mit Hydrazin u. Na-Äthylat in Dimethylpyrrol über; durch Natronkalkdest. entsteht *β-Monomethylpyrrol*, Kp. 148°, in das über die Grignardsche Verb. mit Chlorkohlensäureester ein Carbäthoxyrest eingeführt werden kann unter B. einer Verb. vom F. 56° (WIEDEMANN). — *2-Anilinomethyl-3-carbäthoxy-4-methyl-5-pyrrolcarbonsäure*, $C_{19}H_{18}O_4N_2$, B. durch Verseifung mit der theoret. Menge NaOH, Nadeln, aus A.-W., F. 186° (Zers.); l. in Alkali u. verd. Mineralsäure; unl. in Essigsäure. Trockne Dest. gibt ein Öl, das Anilinrk. u. Ehrlichsche Aldehydrk. gibt. — *2-Anilinomethyl-3-brom-4-methyl-5-carbonsäurepyrrol*, aus dem entsprechenden Carbäthoxyanilid durch Verseifung; F. 197° (Zers.); l. in Alkali u. Säure; spaltet beim Erhitzen Anilin ab. — Beim Aldehyd IV

ist die außerordentliche Stabilität auffällig; bei ihm gelang es ebensowenig wie beim Aldehyd **II**, Methene zu gewinnen; auch trat durch Einw. von Säuren keine Abspaltung des Aldehydrestes ein; beide Aldehyde sind in Alkali l. — Das Nitril **IX** ist als einbas. Säure titrierbar, während beim Aldehyd dies nicht gelingt. Durch die Umwandlung der Aldehydgruppe in den Nitrilrest wird das substituierte Pyrrol ungefähr einem bromierten Phenol vergleichbar. — *(Bis-2,4-dimethyl-3-carbäthoxy)-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrryl-2-methan*, $C_{30}H_{39}O_8N_3$ (analog **III**), aus **IV** + 2 Moll. 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol beim Zusammenschmelzen; Prismen, aus A.-W., F. 179°. — *(Bis-2,4-dimethyl-3-acetyl)-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrryl-2-methan*, $C_{28}H_{35}O_6N_3$, B. ebenso mit 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol; Prismen, F. 254—255° — *(Bis-2,4-dimethyl-5-carbäthoxy)-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrryl-2-methan*, $C_{30}H_{39}O_8N_3$, B. ebenso; Prismen, F. 199—200°. — *(Bis-2,4-dimethyl-3-carbäthoxy)-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrryl-2-methan*, $C_{27}H_{34}\cdot O_6N_3Br$ (**III**), aus **II** + 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol; Prismen, aus A.-W.; F. 227 bis 228°. — Die Tripyrrylmethane sind in allen organ. Lösungsmm. zwl. u. nehmen leicht Krystallalkohol auf; die Lsg. in Eg. reagiert mit Kaliumdichromat unter intensiver Rotfärbung, aber ohne Absorptionsspektrum. Die Rk. mit Ehrlichs Reagens ist in der Wärme positiv; trotzdem gelang eine Hydrolyse, auch unter Zusatz von H·COOH nicht; sie sind sogar gegen konz. HCl beständig. — *2-Oxymethyl-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol*, $C_{12}H_{17}O_5N$ (**X**), aus **IV** durch katalyt. Red. mit Platinmohr u. H in A.; aus W., F. 116°; ll. in allen Lösungsmm., mit Alkali Verschmierung unter Gelbfärbung; ziemlich beständig gegen Säuren. — *Acetat*, Nadeln, F. 113°. — Gibt mit CrO_3 in Eg. den Dicarbäthoxyaldehyd, F. 124°. — Gibt mit HBr-Gas in Eg. das 2-Methylbrom-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol, F. 156°. — *2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-carbäthoxypyrrol.* Gibt in Eg. + Br bei 35—40° das *2-Brommethyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol* (**XIII**), rötliche Krystallmasse, F. 128—132°, u. als Nebenprod. einen Farbstoff, rote Krystalle mit grünem Oberflächenglanz, F. 144—146° (Zers.); sll. in allen organ. Lösungsmm., deren freie, halogenfreie Base, *Verb.* $C_{21}H_{28}O_4N_2$ (**XIV?**) sll. ist u. Blättchen, aus Aceton, F. 132—134° (Zers.) bildet. — *2-Anilinomethyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol*, $C_{17}H_{22}O_2N_2$, aus **XIII** + Anilin + HCl; Nadeln, aus A., F. 144 bis 145°; zll. in A., Eg., l. in konz. HCl. — Gibt bei der Dehydrierung in Aceton + $KMnO_4$ die *Schiffsche Base* $C_{17}H_{20}O_2N_2$; gelbe Blättchen, aus A., F. 133°. — Gibt in konz. alkoh. Lsg. mit konz. HCl Anlagerungsprod. $C_{17}H_{21}O_2N_2Cl$; Krystalle aus A. + HCl, F. 196° (Zers.). Ist kein Hydrochlorid u. gibt in äther. Lsg. mit wss. Na-Acetat die Schiffsche Base nicht zurück, sondern einen neuen Körper, Nadeln, F. 119—120°; wahrscheinlich liegt das Carbinol vor, Verkochen mit W. liefert Anilin u. Aldehyd. — *2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol*, $C_{11}H_{15}O_3N$ (**XV**), aus dem HCl-Anlagerungsprod. beim Verkochen mit viel W. oder durch direkte Oxydation des Methylbromprod. mit CrO_3 in Eg.; Prismen, F. 90°; sll. in organ. Lösungsmm., swl. in h. W.; 0,2 g l. in 500 g W. — *Oxim*, $C_{11}H_{16}O_3N_2$, Nadeln, aus A.-W., F. 150°. — Der Aldehyd **XV** ist unl. in Alkali, offenbar wegen der Alkylreste in β-Stellung. Entsteht auch nach dem Etardschen Verf. aus Carbäthoxykryptopyrrol. — Bei dem Vers., das gemischte Methen aus Aldehyd **XV** u. 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol zu erhalten, wird bei Anwendung von 2 Moll. Pyrrol das *Methen des 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrols* erhalten. — Mit 1 Mol. Pyrrol wird unter Braunrotfärbung anscheinend das gemischte Methen erhalten. (Liebigs Ann. **447**. 139—62. München, Techn. Hochsch.) Busch.

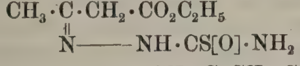
H. J. Backer und **W. Meyer**, *Über Bildung und Nitrierung von Alkoxypyrazolen.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 82; C. **1926**. I. 1807.) Vff. sind l. c. zu der Überzeugung gelangt, daß die Kondensation der Acetessigester mit Hydrazinen immer mit der B. von Hydrazonen beginnt. Vorliegende Unters. ist geeignet, Licht auf die B. des Pyrazolringes zu werfen. Wolff (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2833 [1904]) hat beobachtet, daß bei der Darst. von Pyrazolonen in saurem Medium manchmal Äthoxypyrazole als Nebenprodd. auftreten. Vff. konnten zeigen, daß die B. von *Alkoxy-*

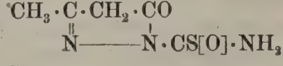
pyrazolen offenbar eine allgemeine Erscheinung ist, u. die Ausbeute an diesen Verbb. erheblich steigern. Sie nehmen an, daß sich das primär gebildete n. Hydrazon zu einem cycl. Hydrazon (nebenst.) isomerisiert. Je nachdem dieses ROH oder H_2O verliert, bildet sich ein Pyrazolon oder ein Alkoxypyrazol. — Die Alkoxypyrazole lassen sich — analog dem 3-Methylpyrazolon-(5) u. seinen Derivv. — nur nitrieren, wenn der am C-Atom 4 befindliche H nicht substituiert ist. Das NO_2 tritt zweifellos an dessen Stelle. Die Nitroderivv. besitzen auch durchaus nicht die Eigenschaften von Nitroaminen u. liefern außerdem Ag-Salze (NH-Gruppe).

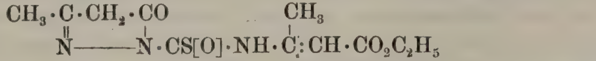


V e r s u c h e. Man erhitzt je 1 Mol. eines Acetessigesters u. N_2H_4-Hydrat mit 2 Moll. 2-n. HCl u. A. (bei Äthylestern) oder CH_3OH (bei Methylestern) 1 Stde. auf dem Wasserbad, alkalisiert, engt ein u. äthert aus. Trennung der Alkoxypyrazole von den Pyrazolonen mit Ä., in welchem letztere unl. sind. Ausbeute 20—30°/₀. Die Alkoxypyrazole bilden Nadeln aus verd. CH_3OH (Methoxyderivv.) oder verd. A. (Äthoxyderivv.) u. sind wl. in W., PAe., l. in A., Ä., Chlf., Bzl., von schwach bas. Natur. — *3-Methyl-5-methoxypyrazol*, $C_5H_8ON_2$. Aus Acetessigsäuremethylester. F. 49—50°. — *4-Nitroderiv.*, $C_5H_7O_3N_3$. Mit der 5-fachen Menge k. konz. HNO_3. Nadeln aus W., F. 167°, wl. in k. W., PAe., zl. in Bzl., ll. in A., Ä., Alkalien (gelb). — *3,4-Dimethyl-5-methoxypyrazol*, $C_6H_{10}ON_2$. Aus Methylacetessigsäuremethylester. F. 85°. Sublimiert im Vakuum bei Zimmertemp. — *3-Methyl-4-äthyl-5-methoxypyrazol*, $C_7H_{12}ON_2$. Aus Äthylacetessigsäuremethylester. F. 106—107°, bei Zimmertemp. flüchtig. — *3-Methyl-5-äthoxypyrazol*, F. 66—67° (Wolff). — *4-Nitroderiv.*, $C_6H_9O_3N_3$, Nadeln aus W. mit $1H_2O$, F. 103,5°, wasserfrei aus Chlf., F. 126°, wl. in W., PAe., ll. in A., Ä., Bzl., sll. in Aceton, Alkalien (gelb). *Ag-Salz*, $C_6H_8O_3N_3Ag$, weiß, krystallin. — *3,4-Dimethyl-5-äthoxypyrazol*, $C_7H_{12}ON_2$, F. 93° (Wolff: 98°). — *3-Methyl-4-äthyl-5-äthoxypyrazol*, $C_8H_{14}ON_2$. Aus Äthylacetessigsäureäthylester. F. 86°. — *3-Methyl-4-propyl-5-äthoxypyrazol*, $C_9H_{16}ON_2$. Aus Propylacetessigsäureäthylester. F. 80,5°. — Außerdem entsteht *3-Methyl-4-propylpyrazolon-(5)*, $C_7H_{12}ON_2$, Nadeln, F. 209—210°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 428—32. Groningen, Univ.) Lindenbaum.

Satish Chandra De, *Synthesen in der Pyrazolonreihe. Über die Einwirkung von Thiosemicarbazid und Semicarbazid auf Ketonsäureester.* I. Vf. hat eine Unters. über die Einw. von *Thiosemicarbazid* u. *Semicarbazid* auf verschiedene *β-Ketonsäureester* begonnen. Wie zu erwarten, sind die Endkondensationsprodd. denen, welche mit den Hydrazinen erhalten werden, analog. — *Acetessigester* liefert zunächst die *Semicarbazone* I. Daß tatsächlich diese u. nicht etwa Hydrazoverbb. vorliegen, folgt daraus, daß sie nicht zu Azoverbb. oxydiert werden können. — Mit k. NH_4OH gehen die Verbb. I. in die *Pyrazolone* II. über. — Beim Erhitzen für sich auf 120—125° oder beim Kochen mit W. oder A. verhalten sich die beiden Verbb. I. verschieden. Die S-Verb. geht in II. über, in welchem die $CS \cdot NH_2$-Gruppe sehr fest sitzt, dagegen die O-Verb. unter Abspaltung von C_2H_5OH, NH_3 u. CO_2 in *3-Methylpyrazolon-(5)*. Die O-Verb. I. ist also nur in der Kälte beständig. — Die Verbb. I. oder II. kondensieren sich mit einem weiteren Mol. Acetessigester in Ggw. von Soda zu den Verbb. III., die übrigens auch direkt aus den ursprünglichen Komponenten erhalten werden können u. alle Rkk. der Pyrazolone aufweisen.

I. 

II. 

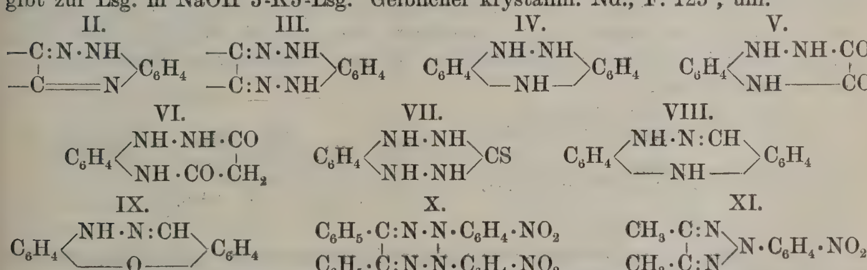
III. 

V e r s u c h e. *Acetessigesterthiosemicarbazon*, $C_7H_{13}O_2N_3S$ (I.). Aus molekularen Mengen Acetessigester, Thiosemicarbazidhydrochlorid u. Na-Acetat in W. Aus Bzl.

Gibt keine Färbung mit $FeCl_3$. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. — *3-Methylpyrazolon-(5)-1-thiocarbonamid*, $C_5H_7ON_3S$ (II.). Aus I. mit k. konz. NH_4OH, mit Säure fällen, oder durch längeres Kochen mit W. Nadeln aus W. (+ wenig A.), F. 180°, ll. in A. $FeCl_3$-Rk. purpurrot. Bei sehr langem Kochen mit W., schneller mit wss. oder alkoh. Lauge entsteht *3-Methylpyrazolon-(5)* (F. 214—216°). — *Hydrochlorid*, $C_5H_8ON_3ClS$. Mit konz. HCl eindampfen, mit A. u. Ä. waschen. F. ca. 151°, sehr hygroskop. — *4-Bromderiv.*, $C_5H_6ON_3BrS$. Mit $1Br_2$ in Eg. Hellgelbe Krystalle aus Eg., F. 220°. — *4,4-Dibromderiv.*, $C_5H_5ON_3Br_2S$. Mit überschüssigem Br in Eg., mit Soda neutralisieren. Aus Eg. + Alkali, F. 250°, unl. außer in Eg. — *4-Benzolazoderiv.*, $C_{11}H_{11}ON_5S$. Zur Eg.-Lsg. von II. gibt man $C_6H_5N_2Cl$-Lsg. Orangefarbige Krystalle aus W., F. 217° (Zers.). — *4-i-Nitrosoderiv.*, $C_5H_6O_2N_4S$. Mit $NaNO_2$ oder nitrosen Gasen in Eg. Gelbe Nadeln aus W., F. 180°, stark sauer. Ag-Salz gelb. — *3-Methylpyrazolon-(5)-1-thiocarbonyl-β-aminocrotonsäureester*, $C_{11}H_{15}O_3N_3S$ (III.). Aus 2 Moll. Acetessigester u. 1 Mol. Thiosemicarbazidhydrochlorid oder aus I. u. Acetessigester durch Schütteln mit Sodalsg., mit Säure fällen. Nadeln aus verd. A., F. 145°, fast unl. in k. W. u. A. $FeCl_3$-Rk. indigoblau. Gibt ein unl. Ag-Salz. Wird erst durch längeres Kochen mit W. in Acetessigester u. II. gespalten. — Die folgenden Verbb. werden analog vom Semicarbazid aus dargestellt. — *Acetessigestersemicarbazon*, $C_7H_{13}O_3N_3$ (I.), Nadeln aus Ä., F. 129°, ll. in h. W., A. Gibt keine Färbung mit $FeCl_3$. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. u. HgO. — *3-Methylpyrazolon-(5)-1-carbonamid*, $C_5H_7O_2N_3$ (II.), aus CH_3OH + Ä., F. 192°, zl. in W., A., unl. in Ä. $FeCl_3$-Rk. blau. Beim Erwärmen mit W. oder A. entsteht 3-Methylpyrazolon-(5). — *Hydrochlorid*, $C_5H_8O_2N_3Cl$, aus A. + Ä. als Öl, das über H_2SO_4 krystallin. wird. Sehr hygroskop. — *Ag-Salz*, aus der wss. Lsg. des NH_4-Salzes als weißer Nd., der bei längerem Kochen mit W. in *3-Methylpyrazolon-(5)-silber*, $C_4H_5ON_2Ag$, übergeht. — *4,4-Dibromderiv.*, $C_5H_5O_2N_3Br_2$, F. 225°. Liefert mit sd. W. *4,4-Dibrom-3-methylpyrazolon-(5)*, $C_4H_4ON_2Br_2$, F. 184°. — *4-Benzolazoderiv.*, $C_{11}H_{11}O_2N_5$, rotbraune Krystalle aus A., F. 235°. Geht mit sd. W. in *4-Benzolazo-3-methylpyrazolon-(5)* (F. 195—197°) über. — *4-i-Nitrosoderiv.*, $C_5H_6O_3N_4$, gelb, krystallin., F. 210°, meist unl., stark sauer. Ag-Salz gelb. Gibt mit sd. W. *4-i-Nitroso-3-methylpyrazolon-(5)*. — *3-Methylpyrazolon-(5)-1-carbonyl-β-aminocrotonsäureester*, $C_{11}H_{15}O_4N_3$ (III.), Nadeln aus der Sodalsg. mit Säure, F. 175—176° (Zers.), unl. in k. W., A., Bzl. $FeCl_3$-Rk. tiefblau. Ag-Salz hellgelb, gelatinös. Mit sd. W. erfolgt Spaltung in CO_2, NH_3, Acetessigester u. 3-Methylpyrazolon-(5). (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **3**. 30—40.) Lindenbaum.

Praphulla Ch. Guha und **Mahendra K. De**, *Über o-Aminophenylhydrazin und einige interessante heterocyclische Derivate desselben.* II. *Synthese von Azolen, Azinen, Heptazinen und Octazinen.* (I. vgl. Guha u. Ray, Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **2**. 83; C. **1926**. I. 683.) Die genannten heterocycl. Verbb. wurden teils direkt mittels *o-Aminophenylhydrazinhydrochlorids* (I), teils mittels *o-Nitrophenylhydrazins* u. nachfolgender Red. des NO_2 synthetisiert. — Mit o-Diketonen liefert I *Heptatriazine* der Formel II. — *2,3-Benzo-6,7-diphenyl-1,4,5-heptatriazin*, $C_{20}H_{15}N_3$. Aus Benzil in Eg. (Rohr, 100°, 5—6 Stdn.). Nadeln aus Aceton oder Pyridin, F. 114°, l. in HCl. Wird an der Luft gelblich. — *Verb.* $C_{10}H_7O_2N_5$. Aus Alloxan in mit HCl gesätt. absol. A. (Rohr, 100°, 4—5 Stdn.). Gelbe Platten aus NaOH + HCl, schm. nicht bei 300°, meist unl. — *Verb.* $C_{14}H_{10}N_4$. Ebenso aus Isatin. Rote Blättchen aus Pyridin, schm. nicht bei 300°, zl. in A., Aceton, unl. in Säuren u. Laugen. — *2,3-Benzo-6,7-acenaphtho-1,4,5-heptatriazin*, $C_{18}H_{11}N_3$. Aus Acenaphthenchinon. Orangebraune Nadeln aus Pyridin oder Aceton, F. 180°, unl. in Säuren u. Laugen. — *2,3-Benzo-6,7-phenanthro-1,4,5-heptatriazin*, $C_{20}H_{13}N_3$. Aus Phenanthrenchinon. Nadeln aus Pyridin, dann Aceton, F. 220°, zl. in A., unl. in Ä., Chlf., wl. in konz. HCl. — Mit o-Diketonmonoximen liefert I *Octatetrazine* der Formel III. — *Phenanthrenchinon-o-phenylendihydrazon*, $C_{20}H_{14}N_4$. Aus Phenanthrenchinonmonoxim wie die vorigen Verbb. Grüne

Nadeln aus Pyridin, F. 160°, zl. in A., Aceton, Säuren. — *Isatin-o-phenylendihydrazon*, $C_{14}H_{11}N_5$. Aus Isatinmonoxim in Eg. (Rohr, 100°, 9 Stdn.). Gelbe Nadeln aus Aceton, F. 270°, l. in HCl. — *2,3,6,7-Dibenzo-4,5-dihydro-1,4,5-heptatriazin*, $C_{12}H_{11}N_3$ (IV.), entsteht aus I u. o-Phenylendiamin (180—200°, 5 Stdn.). Nach Auskochen mit W. aus HCl + Alkali, dann Pyridin umlösen. Schm. nicht bei 300°. Daß nicht die NH-Gruppe des Hydrazinrestes in Rk. getreten ist (B. eines N-Aminodihydrophenazins), folgt daraus, daß die Verb. weder mit Benzaldehyd noch mit Senfölen reagiert. — *2,3-Benzo-6,7-methylbenzo-4,5-dihydro-1,4,5-heptatriazin*, $C_{13}H_{13}N_3$. Aus 1,3,4-Toluylendiamin. Nach Umfällen aus starker H_2SO_4 + W. schwarzes krystallin. Pulver aus Pyridin, schm. nicht bei 300°, meist unl. — *2,3-Benzo-6,7-naphtho-4,5-dihydro-1,4,5-heptatriazin*, $C_{16}H_{13}N_3$. Aus 1,2-Naphthylendiamin. Rote Krystalle aus Pyridin, F. 146—148°, meist unl. — *o-Phenylensemioxamazid*, $C_8H_7O_2N_3$ (V.). Aus o-Aminophenylhydrazin u. Oxalylchlorid in sd. Nitrobenzol (einige Min.). Braunes Prod. aus Nitrobenzol, schm. nicht bei 300°, meist unl. — *o-Phenylensemimalonamazid*, $C_9H_9O_2N_3$ (VI.). Aus I, Malonester u. Na-Acetat in wenig A. (Rohr, 180—200°, 5—6 Stdn.). Rote Platten aus Pyridin, schm. nicht bei 300°, unl. in Säuren u. Laugen. — Mit Thiosemicarbazid kann sich o-Aminophenylhydrazin in verschiedener Weise kondensieren. Da die erhaltene Verb. den Charakter eines Mercaptans besitzt, sich nicht in Säuren löst, auch mit Benzaldehyd nicht reagiert, demnach kein NH_2 enthält, ist sie aufzufassen als *o-Phenylenthiocarbohydrazid*, $C_7H_8N_4S$ (VII.). Mittels I bei 180—200°. Schwarzer Nd. aus Alkali + verd. HCl, schm. nicht bei 300°, unl. — *Disulfid*, $C_{14}H_{14}N_8S_2$. Man gibt zur Lsg. in NaOH J-KJ-Lsg. Gelblicher krystallin. Nd., F. 125°, unl.



Acetaldehyd-o-nitrophenylhydrazon, $C_8H_9O_2N_3$. Aus den Komponenten in A. Orangefarbige Nadeln aus Pyridin, F. 101°, unl. in A., Ä., Aceton, Chlf. — *2-Methylbenzimidazol*, $C_8H_8N_2$. Aus dem vorigen mit Sn u. HCl. Aus A., F. 173°. — *o-Nitrobenzaldehyd-o-nitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}O_4N_4$, orangefarbige Krystalle aus Pyridin, F. 223°, unl. in A., Ä., Chlf., Säuren u. Laugen. — *2,3,7,8-Dibenzo-1,4,5-octatriazin*, $C_{13}H_{11}N_3$ (VIII.). Aus dem vorigen mit Sn u. HCl. Platten aus A., F. 210°. — *Salicylaldehyd-o-nitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{11}O_3N_3$, nach Umfällen aus NaOH + HCl rote Krystalle aus Pyridin, F. 192°, unl. in W., l. in A. — *2,3,7,8-Dibenzo-1,4,5-octaoxdiazin* (IX.). Aus dem vorigen wie oben. Isoliert als *Hydrochlorid*, $C_{13}H_{10}ON_2$,HCl, Nadeln aus A., F. 145° (Zers.). — Die Richtigkeit der Formeln VIII. u. IX. folgt daraus, daß VIII. keine NH_2-, IX. keine OH-Rkk. gibt. — *Acenaphthenchinon-o-nitrophenylhydrazon*, $C_{18}H_{11}O_3N_3$. In sd. Eg. Rote Krystalle aus A. oder Pyridin, F. 244°, unl. in Ä., Chlf., Säuren u. Laugen. Liefert mit Sn u. HCl die oben beschriebene Verb. $C_{18}H_{11}N_3$ (nach II.). — *Anthrachinon-o-nitrophenylhydrazon*, $C_{20}H_{13}O_3N_3$, aus Pyridin, F. 206 bis 207°, l. in A., unl. in Säuren u. Laugen. — *α-Naphthochinon-o-nitrophenylhydrazon*, $C_{16}H_{11}O_3N_3$, dunkelrote Krystalle, F. 170°, unl. außer in A. u. konz. H_2SO_4. — *Phenanthrenchinon-o-nitrophenylhydrazon*, $C_{20}H_{13}O_3N_3$, rote Krystalle aus Pyridin, F. 245°, unl. in A. — Benzil liefert in sd. Eg. sofort *Benzildi-[o-nitrophenylhydrazon]*, $C_{26}H_{20}O_4N_6$, orangerote Krystalle aus Aceton, dann A., F. 136°. — *Diphenyldi-[o-nitrophenyl]-osotetrazin* (?), $C_{26}H_{18}O_4N_6$ (X.). Aus dem vorigen durch Oxydation an der Luft. Weiß,

amorph, F. 200° (Zers.), unl. in A., Aceton. — *Diacetylmonoxim-o-nitrophenylhydrazon*, $C_{10}H_{12}O_3N_4$, nach Umfällen aus NaOH + HCl orangerote Krystalle aus Pyridin, F. 221—222°. — *2-[o-Nitrophenyl]-4,5-dimethyl-1,2,3-triazol* oder *N-[o-Nitrophenyl]-dimethylosotriazol*, $C_{10}H_{10}O_2N_4$ (XI.). Aus dem vorigen in mit HCl gesätt. A. (Rohr, 100°, 12 Stdn.). Aus Pyridin, F. 285° (Zers.), wl. in A., unl. in Ä., Säuren u. Laugen. Das entsprechende NH_2-Deriv. ist diazotierbar u. gibt mit β-Naphthol einen Farbstoff. — *Oxalyl-o-nitrophenylhydrazid*, $(—CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. Aus Oxalester in sd. Eg. Ziegelrote Krystalle aus Eg., F. 265°, swl. Alkal. Lsg. blau. Die Red. lieferte kein brauchbares Prod. — *o-Nitro-o'-aminohydrazobenzol*, $C_{12}H_{12}O_2N_4$. Aus o-Phenylendiamin u. o-Nitrophenylhydrazin bei 100° ohne Lösungsm., nach Auskochen mit W. mehrmals aus verd. HCl + Alkali umfällen. Schm. nicht bei 300°. Die Lsgg. in Säuren fluorescieren rot. Wird von Sn u. HCl zu IV. reduziert. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **3**. 41—58. Dacca, Univ.) Lindenbaum.

Robert Fergus Hunter, *Über 1-m-Toluidino-4-methylbenzthiazolhexabromid.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **129**. 537; C. **1926**. I. 3232.) Ein Hydrobromid dieser Verb. wurde bereits früher (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2023; C. **1926**. I. 387) beschrieben. Unter Verwendung von etwas weniger Br erhält man genanntes Hexabromid. Vf. erteilt demselben analog anderen Hexabromiden die Formel I. Jedoch ist auch Formel II. mit der den echten Perbromiden eigenen Gruppe $NBr<^{Br}_{Br}$ nicht ausgeschlossen. Das Hydrobromid besitzt vielleicht Formel III. Vf. erörtert die Schwierigkeiten, welche einer Entscheidung auf experimentellem Wege entgegenstehen. Das im Benzthiazolkomplex befindliche CH_3 kann die Stellung 4 oder 6 einnehmen, doch ist ersteres wahrscheinlicher, da sich 4-substituierte Benzthiazole besonders leicht bilden.

I. $CH_3\cdot C_6H_3<^{SBr_4}_{NBr_2}>C\cdot NH\cdot C_7H_7$

II. $CH_3\cdot C_6H_3<^{SBr_2}_{N=}>C\cdot NH\cdot C_7H_7$ (am N: Br, Br_3)

III. $CH_3\cdot C_6H_3<^{SBr_4}_{N=}>C\cdot NH\cdot C_7H_7$ (am N: H, Br_3)

Versuche. *1-m-Toluidino-4-methylbenzthiazolhexabromid*, $C_{15}H_{14}N_2Br_6S$ (I. oder II.). 5 g symm. Di-m-tolylthioharnstoff werden mit 3 ccm Br in Chlf. 1 Min. u. nach weiterem Zusatz von 1 ccm Br noch einige Min. gekocht. Rote Prismen, F. 181—183° (Zers.) nach Dunkelfärbung u. Sinterung von 50° ab. Verliert Br an der Luft, macht J aus KJ frei, oxydiert A. zu Acetaldehyd unter Übergang in ein Bromsubstitutionsprod. Wird von SO_2 zu dem l. c. beschriebenen *1-m-Toluidino-4-methylbenzthiazol*, F. 185 bis 186°, reduziert. Das m-Toluidino-m-toluthiazol von Levi (Atti Congr. Naz. Chim. Ind. **1924**. 400; C. **1925**. I. 2307) war vielleicht ein unreines Präparat derselben Verb. In einem Fall hat Vf. auch ein Prod. vom F. 200° beobachtet. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 417—20.) Lindenbaum.

George Malcolm Dyson und **Robert Fergus Hunter**, *Über die Synthese von Alkylsenfölen und den entsprechenden Thioharnstoffen aus Thiocarbonylchlorid.* (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T. 81; C. **1926**. I. 3139.) Das l. c. beschriebene Verf. liefert auch mit aliphat. Aminen vorzügliche Resultate. Es wurden die *Senföle* mit den Radikalen CH_3, C_2H_5, C_3H_7, n-C_4H_9, i-C_4H_9, n-C_5H_{11}, i-C_5H_{11}, n-C_6H_{13}, n-C_7H_{15} dargestellt u. mit alkoh. NH_4OH in die entsprechenden *Alkylthioharnstoffe* übergeführt. Ferner wurden durch Kondensation der entsprechenden Senföle mit α-Naphthylamin dargestellt: *symm. Methyl-* u. *symm. Äthyl-α-naphthylthioharnstoff.* Der erstere Harnstoff bildet sich allerdings auf diesem Wege sehr unvollkommen, indem als Hauptprod. eine gummiartige M. entsteht. Viel leichter erhält man ihn aus α-Naphthylsenföl u. NH_2CH_3. Obwohl man es hier mit einer besonderen Wrkg. des CH_3 zu tun hat, ist

doch zu sagen, daß sich im allgemeinen Arylsenföle mit Alkylaminen leichter kondensieren als Alkylsenföle mit Arylaminen. — Sämtliche dargestellten Verbb. sind bereits in der Literatur beschrieben. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 421—23. London, Imper. Coll. of Sc. and Techn.) LINDENBAUM.

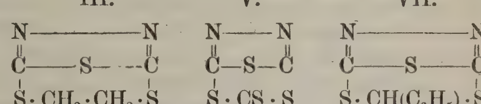
Prafulla Chandra Rây und **Bires Chandra Guha**, *Über die Synthese kondensierter heterocyclischer Systeme. Reaktion zwischen 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiodiazol und einigen organischen Dihalogeniden.* (Vgl. RÂY, GUHA u. DAS, Journ. Chem. Soc. London **115**. 1308; C. **1920**. I. 682.) Vom *2,5-Dimercapto-1,3,4-thiodiazol* (I) aus wurden neue kondensierte Ringsysteme synthetisiert. — Setzt man das Di-K-salz mit Äthylenbromid um, so entstehen drei Prodd. Das Mercaptan II. ist zweifellos die erste Stufe, bildet sich aber nur in kleiner Menge. Hauptprod. ist III., ein trotz des siebengliedrigen Ringes stabiles System. Das dritte Prod. ist hochmolekular, enthält Br, hat keine Mercaptaneigenschaften, wurde nicht rein erhalten. — Auch die Kondensation mit Thiophosgen führt zu drei Prodd., dem Dimercaptan IV., der kondensierten Verb. V. u. einer gelben, amorphen Substanz unbekannter Konst. — Mit Benzalchlorid wurde das Dimercaptan VI. u. die kondensierte Verb. VII. erhalten. — Mit Äthylidenchlorid reagiert das Di-K-Salz von **I** auch unter Druck nicht. — Bemerkenswert ist folgendes: Die zweiwertigen Mercaptane $CH_2(SH)\cdot CH_2(SH)$ u. **I** sind weniger reaktionsfähig als die einwertigen Mercaptane C_2H_5SH u. 2-Mercapto-5-thio-4-phenyl-4,5-dihydro-1,3,4-thiodiazol (l. c.), denn erstere reagieren nicht mit Chlf., $CHBr_3$, CHJ_3, $CH_3\cdot CHCl_2$, d. h. Halogeniden mit relativ festhaftendem Halogen, sondern nur mit $CH_2Br\cdot CH_2Br$, $C_6H_5\cdot CHCl_2$, $NO_2\cdot CCl_3$, während letztere sich auch mit den weniger reaktionsfähigen Halogeniden umsetzen.

II. $Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C_2N_2S\cdot SH$

IV. $CS(S\cdot C_2N_2S\cdot SH)_2$

VI. $C_6H_5\cdot CH(S\cdot C_2N_2S\cdot SH)_2$

III. V. VII.

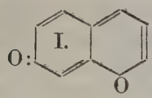


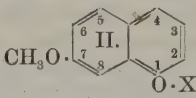
V e r s u c h e. Das Di-K-Salz von **I** wird mit überschüssigem Äthylenbromid 20 Stdn. gekocht. Der unl. Anteil liefert *Verb.* $C_4H_4N_2S_3$ (III.), aus Äthylenbromid, F. 132—133° nach Sintern bei 115°, unl. in gewöhnlichen Lösungsmm., daher vielleicht polymer. Der l. Anteil gibt nach Beseitigung des Äthylenbromids durch Auskochen mit A. ein gelbes Öl, daraus mit alkoh. Pb-Acetat das *Pb-Salz* $C_8H_8N_4Br_2S_6Pb$ (nach II.) als gelben Nd. — Mit $CSCl_2$ wird in Bzl. 15 Stdn. gekocht. Das Filtrat gibt mit wenig A. erst eine amorphe Substanz, dann Krystalle der *Verb.* $C_3N_2S_4$ (V.), Nadeln aus A. mit $1^1/_2 C_2H_5OH$, F. 110—112°, schließlich nach gänzlichem Eindampfen u. Extrahieren mit k. A. das *Mercaptan* IV. als *Pb-Salz* $C_5N_4S_7Pb$. — Mit $C_6H_5\cdot CHCl_2$ wird 18 Stdn. gekocht. Nach Dampfdest. wird das Prod. mit A., Ä., Bzl. u. Aceton behandelt. Aus der Acetonlsg. erhält man das *Mercaptan* $C_{11}H_8N_4S_6$ (VI.), F. 195—196°, l. in NaOH. Die Bzl.-Lsg. liefert *Verb.* $C_9H_6N_2S_3$ (VII.), F. 85—110°. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **3**. 23—29. Kalkutta, Univ. Coll. of Science.) LINDENBAUM.

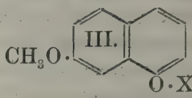
F. Kehrmann und **Maurice Rieder**, *Über einige Oxoniumsalze der Benzopyranreihe.* KEHRMANN hat vor längerer Zeit in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, daß Resorcinbenzein, Fluorescein u. ähnliche Derivv. des Fluorons mit $(CH_3)_2SO_4$ wasserbeständige Oxoniumsalze liefern. Diese Verss. haben Vff. auf Derivv. der einfacher gebauten Sauerstoffbase I., welche nach dem Verf. von v. BÜLOW leicht zugänglich sind, ausgedehnt. Die neuen Methylsulfate, welche sich von der Formel II. oder III. ($X = SO_4CH_3$) ableiten, sind um so unbeständiger, je weniger Substituenten sie enthalten. Durch Alkyle, Aryle u. besonders Methoxyle wird die Beständigkeit erhöht.

V e r s u c h e. *2,4-Dimethyl-7-methoxybenzopyroniumsalze.* Die Base aus Resorcin u. Acetylaceton wird mit $(CH_3)_2SO_4$ 5—6 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, das Prod. in h. W. gel., mit Na-Acetat gefällt, Nd. nach Trocknen nochmals mit $(CH_3)_2SO_4$ be-

handelt. Die dann erhaltene bräunlichgelbe, blau fluorescierende, schwach bitter schmeckende wss. Lsg. des *Methylsulfats* gibt mit Na-Acetat die hellgelbe *ps-Base.* Das einzige in W. wl. Salz ist das *Chloroaurat,* $(C_{12}H_{13}O_2)AuCl_4$, hellgelbe Nädelchen; die hellgelbe wss. Lsg. fluoresciert blau u. zers. sich beim Erhitzen unter Au-Abscheidung. H_2SO_4-Lsg. gelb, stark violett fluorescierend. — *2,4-Dimethyl-5,7-dimethoxybenzopyroniumsalze.* Ausgehend von Phloroglucin u. Acetylaceton. Wss. Lsg. des *Methylsulfats* bräunlich orangefarbig. *Chloroaurat,* $(C_{13}H_{15}O_3)AuCl_4$, hellgelb, krystallin.; die



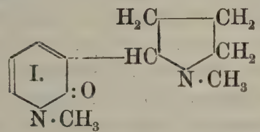


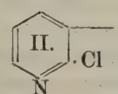


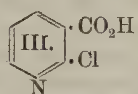
schwachgelben Lsgg. in W., A. u. konz. H_2SO_4 fluorescieren nicht. — *2,3,4-Trimethyl-7-methoxybenzopyroniumsalze.* Ausgehend von Resorcin u. Methylacetylaceton. Die hellgelbe, blaugrün fluorescierende Lsg. des *Methylsulfats* wird durch Schütteln mit etwas Filtrierpapier von einem violetten Nebenprod. befreit. *Chloroaurat,* $(C_{13}H_{15}O_2)\cdot AuCl_4$, gelbe krystallin. Flocken, die sich am Licht schnell grünlich färben, fast unl. in W., l. in A., konz. H_2SO_4 mit starker blauer Fluorescenz. — *2-Methyl-4-phenyl-7-methoxybenzopyroniumsalze.* Ausgehend von Resorcin u. Benzoylaceton. Mit $(CH_3)_2SO_4$ bis auf 180° erhitzen, blaugrünes Nebenprod. wie vorst. entfernen. Lsg. des *Methylsulfats* gelb, grün fluorescierend, von bitterem Geschmack. *Perchlorat,* citronengelb, krystallin., swl. in k. W. H_2SO_4-Lsg. gelb, grün fluorescierend. *Nitrat* u. *Bromid,* hellgelbe Nadeln. *Chloroplatinat,* $(C_{17}H_{15}O_2)_2PtCl_6$, orangefarbig, krystallin., unl. in W. — *2-Methyl-4-phenyl-7,8-dimethoxybenzopyroniumsalze.* Ausgehend von Pyrogallol u. Benzoylaceton. Lsg. des *Methylsulfats* rotbraun. *Perchlorat,* dunkelbraune Krystalle aus A. (+ Tropfen $HClO_4$), wl. in k. W. orangerot ohne Fluorescenz. H_2SO_4-Lsg. orangefarbig. *Nitrat* u. *Bromid,* dunkelbraun. *Dichromat,* dunkelrotbraun, unl. in W. *ps-Base,* weiß. *Chloroplatinat,* $(C_{18}H_{17}O_3)_2PtCl_6$, dunkelrotbraun, krystallin. — *2-Methyl-4-phenyl-5,7-dimethoxybenzopyroniumsalze.* Ausgehend von Phloroglucin u. Benzoylaceton. Lsg. des *Methylsulfats* orangefarbig. *Perchlorat,* orangegelb, krystallin., wl. in k. W. H_2SO_4-Lsg. goldgelb. Die Lsgg. fluorescieren nicht. *Chloroplatinat,* $(C_{18}H_{17}O_3)_2PtCl_6$, orangefarbig, krystallin., fast unl. in k. W. — *Base* $C_{16}H_{12}O_3$ (2-Methyl-4-phenyl-6-oxyderiv. von I.). Durch Einleiten von HCl in die Eg.-Lsg. von Oxyhydrochinon u. Benzoylaceton über das *2-Methyl-4-phenyl-6,7-dioxybenzopyroniumchlorid* (hellbraune, grünlich metallglänzende Krystalle aus A., wl. in W.), das mit Na-Acetat zerlegt wird. Erst ziegelrote Flocken, nach einigen Stdn. Nadeln, Zers. bei 210—220°, l. außer in W. (orangefarbig). H_2SO_4-Lsg. hellgelb, schwach grün fluorescierend. — *2-Methyl-4-phenyl-6,7-dimethoxybenzopyroniumsalze.* Aus dem vorigen. Lsg. des *Methylsulfats* nach Entfernung von blaugrünem Nebenprod. hellgelb, von bitterem Geschmack. *Perchlorat,* hellgelb, fast unl. in W. H_2SO_4-Lsg. goldgelb, schwach grün fluorescierend. *Bromid,* ll. in W. *Nitrat,* wl. in W. Mit Na-Acetat erst rote Lsg., dann weiße *ps-Base.* *Chloroplatinat,* $(C_{18}H_{17}O_3)_2PtCl_6$, gelbbraun, krystallin., unl. in W. — *Base* $C_{21}H_{14}O_2$ (2,4-Diphenylderiv. von I.). Aus Resorcin u. Dibenzoylmethan über das orangefarbige *2,4-Diphenyl-7-oxybenzopyroniumchlorid.* Granatrote, grün metallglänzende Blättchen aus Bzl. H_2SO_4-Lsg. gelb, stark grün fluorescierend. Alkal. Lsgg. ponceaurot. — *2,4-Diphenyl-7-methoxybenzopyroniumsalze.* Aus dem vorigen. *Methylsulfat,* nach Einengen der citronengelben, bläulichgrün fluorescierenden u. bitter schmeckenden Lsg. orangefarbige Nadeln. H_2SO_4-Lsg. gelb, stark bläulichgrün fluorescierend. *Perchlorat,* gelb, krystallin., fast unl. in k. W. *Bromid* u. *Nitrat,* l. in W. *Chloroplatinat,* $(C_{22}H_{17}O_2)_2\cdot PtCl_6$, orangefarbig, krystallin. *ps-Base,* weiße Flocken. Die Salze geben mit h. Anilin ein violettes *Anilid.* — *2,4-Diphenyl-7,8-dimethoxybenzopyroniumsalze.* Ausgehend von Pyrogallol u. Dibenzoylmethan. *Methylsulfat,* dunkelbraune, violett metallglänzende Blättchen; wss. Lsg. orangerot. H_2SO_4-Lsg. orangegelb. *Perchlorat,* rotbraun, krystallin.,

wl. in k. W. *ps-Base*, weiße Flocken. *Chloroplatinat*, $(C_{23}H_{19}O_3)_2PtCl_6$, schokoladenbraun, krystallin., sehr zersetzlich. — *2,4-Diphenyl-5,7-dimethoxybenzopyroniumsalze.* Die Base aus Phloroglucin u. Dibenzoylmethan bildet violettrote Krystalle; alkal. Lsgg. braun. *Methylsulfat*, granatrote Nadeln; wss. Lsg. hellorangefarbig. *Bromid* u. *Nitrat*, hellrote Nädelchen, l. in W. *Perchlorat*, dunkelorangefarbig, wl. in W. *ps-Base*, weiße Flocken. *Chloroplatinat*, $(C_{23}H_{19}O_3)_2PtCl_6$, rote Krystalle, unl. in W. (Helv. chim. Acta **9**. 491—99. Lausanne, Univ.) LINDENBAUM.

P. Karrer und **T. Takahashi**, *Über Nicotone.* (Vgl. KARRER u. WIDMER, Helv. chim. Acta **8**. 364; C. **1925**. II. 1360.) Vff. haben bewiesen, daß dem l. c. beschriebenen *N-Methylnicoton* Formel I. zukommt, denn es konnte in ein *Chlornicotin* (II.; der zweite Ring ist fortgelassen) übergeführt werden, welches von h. 2%ig. $KMnO_4$-Lsg. zur *α-Chlornicotinsäure* (III.) vom F. 192° (vgl. TSCHITSCHIBABIN u. KIRSSANOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1163; C. **1924**. II. 982) oxydiert wurde. — Nach dem l. c. angegebenen Verf. wurden noch einige andere *N-Alkylnicotone* dargestellt, die vermutlich das CO an derselben Stelle wie I. enthalten. Nach Verss. von **Cloëtta** sind die N-Alkylnicotone weit weniger tox. als Nicotin, auch wirken sie nicht blutdrucksteigernd.

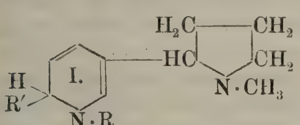


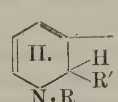




Versuche. *N-Methylnicoton* (I.), nach öfterem Umkrystallisieren F. 85°. — *α-Chlornicotin*, $C_{10}H_{13}N_2Cl$ (II.). Aus I. u. PCl_5 (150°, 4—5 Stdn.), in h. A. lösen, mit KOH u. Ä. schütteln. $Kp._{0,5}$ 108—112°, $Kp._{75}$ 140—145°, $D.^{20}$ 1,15, $[\alpha]_D^{20} = -129,7°$ (ohne Lösungsm.), —119,2° (in A.). — *Nicotin-Py-jodäthylathydrojodid*, $C_{12}H_{20}N_2J_2$, hellgelbliche Krystalle, F. 166°, sll. in W., wl. in A., Ä., Lg. — *N-Äthylnicoton*, $C_{12}H_{18}ON_2$, $Kp._4$ 155—160°, Krystalle aus PAe., F. 110°, sll. in W., A., Bzl., wl. in Lg. $[\alpha]_D^{20} = -54,35°$ (in W.). — *Nicotin-Py-jodpropylathydrojodid*, $C_{13}H_{22}N_2J_2$, gelbliche Krystalle, F. 104—105°, ll. in W., A. — *N-Propylnicoton*, $C_{13}H_{20}ON_2$, $Kp._3$ 140—145°, Krystalle aus PAe., F. 95—96°, ll. in W., A., Bzl., wl. in PAe. $[\alpha]_D^{20} = -48,5°$ (in W.). — *Nicotin-Py-jodbutylathydrojodid*, $C_{14}H_{24}N_2J_2$, gelbes Krystallpulver, F. 92—93°. — *N-Butylnicoton*, $C_{14}H_{22}ON_2$, $Kp._2$ 155—160°, bisher nicht krystallisierend, ll. $[\alpha]_D^{20} = -50,78°$ (in W.). (Helv. chim. Acta **9**. 458—61.) LINDENBAUM.

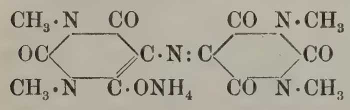
P. Karrer und **Angela Widmer**, *Über einige Derivate des Dihydronicotins.* Nicotin-Py-jodalkylate reagieren mit Alkylmagnesiumsalzen unter B. von *N-Alkylalkyldihydronicotinen*, für welche Formel I. oder II. in Frage kommt. Die Ausbeuten sind allerdings sehr gering. Die neuen Verbb. sind unbeständig, frisch dest. schwach gelb, dunkeln an der Luft in wenigen Min. u. zers. sich in einigen Stdn. unter Schwarzfärbung. Im zugeschm. evakuierten Gefäß scheinen sie dagegen unbegrenzt haltbar zu





sein. Sie sind wl. in W., zl. in Ä., ll. in A., Bzl. Nach Verss. von **Cloëtta** verursachen sie Lähmung des Atemzentrums u. Blutdrucksenkung. — *N-Methylmethyldihydronicotin*, $C_{12}H_{20}N_2$. Man trägt festes Nicotin-Py-jodmethylat in CH_3MgJ-Lsg. (geringer Überschuß) ein, kocht 2 Stdn. u. zerlegt mit W. $Kp._2$ 99—100°. — *N-Methyläthyldihydronicotin*, $C_{13}H_{22}N_2$, $Kp._2$ 102—103°. — *N-Methylpropyldihydronicotin*, $C_{14}H_{24}N_2$, $Kp._1$ 112—113°. — *N-Methylbutyldihydronicotin*, $C_{15}H_{26}N_2$, $Kp._2$ 121—122°. (Helv. chim. Acta **9**. 461—63. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

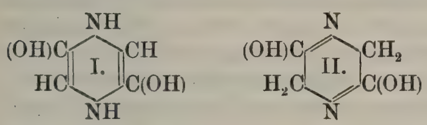
Fr. Fichter und **Walter Kern**, *Elektrochemische Oxydationen in der Puringruppe.* (Vgl. FICHTER u. ADLER, Helv. chim. Acta **9**. 279; C. **1926**. I. 3037.) Harnsäure. Wird in Li_2CO_3-Lsg. an PbO_2-Anode, ohne Diaphragma, mit der 1 O entsprechenden Strommenge zu *Allantoin* oxydiert. Stoffausbeute 68,5, Stromausbeute 80,9%. Günstigste Stromdichten 0,01—0,05 Amp./qcm. Ni- u. Pt-Anoden sind ebenso brauchbar. Mit der dreifachen Strommenge entsteht *Carbonyldiharnstoff*, $CO(NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$, Zers. bei 232 bis 234°. Dieses bildet sich auch durch anod. Oxydation von Allantoin. Letzteres ist also als Zwischenprod. anzunehmen. Außerdem tritt bei allen Oxydationen, besonders wenn sie bis zur B. von Carbonyldiharnstoff getrieben werden, reichlich *Harnstoff* auf. — In 75%ig. H_2SO_4 liefert Harnsäure an PbO_2-Anode, mit 0,006 Amp./qcm u. 4 Farad/Mol., mit Diaphragma als Hauptprod. *Harnstoff*; außerdem wurden *Alloxan* u. *Parabansäure* nachgewiesen. — Theobromin. In 4-n. H_2SO_4 an PbO_2-Anode, mit 0,012 Amp./qcm u. 4 Farad/Mol., mit Diaphragma, bei 25° entsteht hauptsächlich *Methylalloxan*, isoliert als *K-Bisulfitverb.*, $C_5H_5O_7N_2SK + H_2O$. Ausbeute 60,5%. Nebenprodd.: Bei kürzerer Versuchsdauer *3,7-Dimethylharnsäureglykol*, $C_7H_{10}O_5N_4$, aus W., Zers. bei 200—205°. Bei längerer Versuchsdauer *Methylparabansäure*, $C_4H_4O_3N_2$, aus W., F. 150°. Ferner wurden nachgewiesen: *Harnstoff*, NH_3, NH_2CH_3, HCO_2H. Im Gegensatz zu anderen Oxydationsverff. bilden sich nicht: Apotheobromin, Methylharnstoff, 3- u. 7-Methylxanthin. — Desoxytheobromin (vgl. S. 3050). In n. H_2SO_4 an PbO_2-Anode, mit 0,007 Amp./qcm u. 8 Farad/Mol., mit Diaphragma, bei 20—25° entsteht *Methylparabansäure* mit einer Stoffausbeute von 51,6%, außerdem NH_3, NH_2CH_3, HCO_2H, aber kein Methylalloxan. — Kaffein. 3 g in 150 ccm 2-n. H_2SO_4, an PbO_2-Anode, ohne Diaphragma, mit 0,00271 Amp./qcm u. ca. 8 Farad/Mol., bei 18° geben hauptsächlich *Amalinsäure* (Tetramethylalloxantin), $C_{12}H_{14}O_8N_4$, Kryställchen aus W. Stoffausbeute 68,13%. Beide Elektroden sind an dem Vorgang beteiligt, indem zunächst an der Anode *Dimethylalloxan* u. aus diesem durch kathod. Red. Amalinsäure entsteht. Außerdem bilden sich wenig *Apokaffein*, $C_7H_7O_5N_3$, aus W., F. 150°, *Dimethylparabansäure* (bei sehr langer Versuchsdauer), NH_3, NH_2CH_3 u. HCO_2H. Mit Pt-Drahtnetzanode u. dünner Pb-Kathode (hohe Stromdichte, geringe Red.-Wrkg.) kann man Dimethylalloxan, Amalinsäure u. Apokaffein nebeneinander erhalten. Arbeitet man mit Diaphragma, so entsteht keine Amalinsäure, sondern *Dimethylalloxan*, $C_6H_6O_4N_2 + 2H_2O$. — Ganz anders verläuft die Oxydation bei Abwesenheit von Mineralsäure, indem unter immer tiefer werdender Rötung *tetramethylpurpursaures* NH_4, $C_{12}H_{16}O_6N_6$



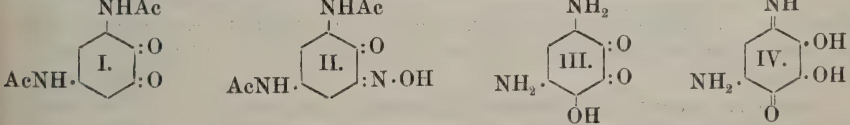
(nebensteh.), entsteht. Die Verb. ist ident. mit dem „Murexoin" von ROCHLEDER u. bildet sich — analog dem Murexid u. trotz der Ggw. der Essigsäure (vgl. unten) — aus Amalinsäure u. NH_3. Durch Zusatz von NH_4-Acetat wird die NH_3-Menge vergrößert u. die Ausbeute verbessert. Bester Ansatz: 8 g Kaffein, 120 ccm 50%ig. Essigsäure, 1 g NH_4-Acetat, Pt-Drahtnetzanode mit 0,009—0,011 Amp./qcm, Pb-Stabkathode mit 0,03—0,04 Amp./qcm, 45—50°, ca. 5 Farad/Mol. Nach Eindampfen im Vakuum wird aus W. umkrystallisiert. Zinnoberrote, dichroit. Prismen. Stoffausbeute 30,5%. Gibt mit h. HCl Amalinsäure zurück u. wird auch aus dieser durch Erwärmen mit NH_4-Acetat in 50%ig. Essigsäure auf 56° erhalten. Analog wurden folgende *Tetramethylpurpurate* dargestellt: *Na-Salz*, $C_{12}H_{12}O_6N_5Na$, mikrokrystallin. violette, grünlich glänzende Nädelchen; wss. Lsg. tiefviolettrot. *K-Salz*, $C_{12}H_{12}O_6N_5K$, hellrote Kryställchen, zwl. in W. *Ba-Salz*, $(C_{12}H_{12}O_6N_5)_2Ba$, grünlich goldglänzend, zwl. in W. (violettrot). *Ca-Salz* wurde als Doppelsalz mit Ca-Acetat, $C_{12}H_{12}O_6N_5 \cdot Ca \cdot O_2C \cdot CH_3 + 2H_2O$, rote Nadeln, erhalten. *Pb-Salz*, $(C_{12}H_{12}O_6N_5)_2Pb$, aus dem NH_4-Salz mit $Pb(NO_3)_2$, rotviolett. Besondere Verss. zeigten den günstigen Einfluß des $NH_4^{\cdot}$ auf die Säurebeständigkeit des NH_4-Salzes. — Desoxykaffein (vgl. S. 3050). In n. H_2SO_4 an PbO_2-Anode, mit 10 Farad/Mol., mit Diaphragma entsteht *Dimethyl-*

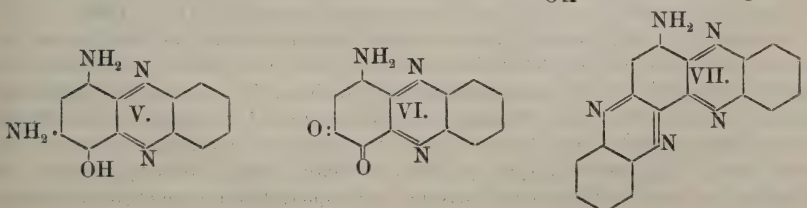
parabansäure, F. 145,5°. Stoffausbeute 11,6%. — Aus den Verss. folgt: Bei Harnsäure u. Theobromin verläuft die anod. Oxydation wie die mit starken chem. Mitteln. Beim Kaffein liegt kombinierte Wrkg. von Anode u. Kathode, außerdem sekundäre Beteiligung von gebildetem NH_3 vor. Desoxytheobromin u. -kaffein werden anod. viel tiefgreifender oxydiert als mit chem. Mitteln. (Helv. chim. Acta **9**. 429—41. Basel, Univ.) LINDENBAUM.

Yuji Shibata und **Tei-ichi Asahina**, *Spektroskopische Untersuchung von Aminosäureanhydriden. I. Über die Konstitution einiger einfacher Aminosäureanhydride.* Da die *Aminosäureanhydride* als mögliche einfachste Bausteine der Proteine eine steigende Bedeutung gewinnen, haben Vff. eine Unters. über die Konst. derselben begonnen u. zu diesem Zweck das spektroskop. Verf. herangezogen. Für den einfachsten Fall z. B., das *Glycinanhydrid*, sind außer der gewöhnlich benutzten Dioxopiperazinformel noch die beiden Formeln I. u. II. denkbar. Alle drei Formeln enthalten chromophore Gruppen, nämlich C:O, C:C oder C:N, aber bekanntlich verursachen zwei in einem gesätt. Sechsring p-ständige CO-Gruppen keine selektive Absorption. Wohl aber müßte letztere bei einer Verb. der Formel I. oder II. beobachtet werden. Da die folgenden drei Aminosäureanhydride in wss. Lsg. in keinem Teile des Spektrums einen Absorptionsstreifen aufweisen, so schließen Vff. daraus, daß ihnen in wss. Lsg. die Dioxoformeln zukommen. — *Glycinanhydrid.* Aus Glycin mit der mindestens 5-fachen Menge wasserfreien Glycerins (160—180°, 4—10 Stdn.), mit A. fällen. Aus W., Zers. bei 295° nach Dunkelfärbung bei 262°. — *Alaninanhydrid.* Hier genügt die 2- bis 3-fache Menge Glycerin. Silberglänzende Krystalle aus W., F. 279° (schwache Zers.) nach Dunkelfärbung bei ca. 260°. — *Sarkosinanhydrid.* Mit der 10-fachen Menge Glycerin, Rk.-Prod. mit Essigester ausschütteln. Krystalle aus A., F. 145,5—146,5°. (Bull. Chem. Soc. Japan **1**. 71—74. Tokio, Univ.) LINDENBAUM.



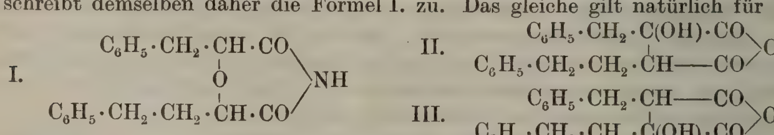
F. Kehrmann und **Nicolas Poehl**, *Über einige Derivate des o-Benzochinons.* Vff. haben das *Diacetamino-o-benzochinon* (I.) dargestellt, um es mit o-Aminodiphenylamin zu einem Isomeren des von KEHRMANN u. PRUNIER (Helv. chim. Acta **7**. 984; C. **1925**. I. 526) beschriebenen i-Phenosafranins zu kondensieren. Dies gelang nicht, denn I. ist unerwarteter Weise ein so starkes Oxydationsmittel, daß es sich nicht wie das Diamino-o-benzochinon (l. c.) mit o-Diaminen kondensiert, sondern diese zu Azinen oxydiert. — Das ferner dargestellte *Diaminooxy-o-benzochinon* (III., tautomere Form IV.) reagiert zunächst n. mit o-Phenylendiamin. Die Verb. V. wurde jedoch nicht isoliert. In Ggw. von Na-Acetat u. unter Luftoxydation kondensiert sie sich unter Abspaltung von $1NH_3$ mit einem zweiten Mol. Diamin zu VII. Als Zwischenprod. ist VI. anzunehmen. Mit o-Toluylendiamin entsteht ein analoges Prod.





Versuche. *Tetraacetyl-3,5-diaminobrenzcatechin*, $C_{14}H_{16}O_6N_2$. Durch Acetylierung von 3,5-Diaminobrenzcatechinsulfat, mit Soda neutralisieren. Nadeln aus A., F. 185°, zl. in h. W., A. — *Diacetamino-o-benzochinon*, $C_{10}H_{10}O_4N_2$ (I.). Das vorige in der gerade nötigen Menge w. verd. NaOH lösen, sofort mit verd. H_2SO_4 ansäuern u. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. zugeben, oder die alkal. Lsg. mit $NaNO_2$ u. Essigsäure versetzen. Rotbraune, metallglänzende Nadeln, F. 220°, wl. in W., l. in A. (rötlichviolett). Scheidet J aus KJ ab. — *Monoxim*, $C_{10}H_{11}O_4N_3$ (II.). Mit konz. wss. NH_2OH-Sulfatlsg. in wenig A. (2 Tage). Hellbraune Nadeln, zl. in k. W. unter schneller Zers. — *2,4,6-Triaminophenol.* Aus II. mit $SnCl_2$ u. h. HCl als Hydrochlorid, ident. mit dem Red.-Prod. der Pikrinsäure. — *Triacetylderiv.*, $C_{12}H_{15}O_4N_3$, F. 269°. — *Acetyl-4,6-dinitropyrogallol*, $C_8H_6O_8N_2$. Durch Eintragen von Triacetylpyrogallol in 7,5 Teile HNO_3 (D. 1,52) bei 0°. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 130°, wl. in k., ll. in h. W., A. Das Acetyl wird von sd. W. oder A. abgespalten. — *4,6-Diaminopyrogallolhydrochlorid.* Aus dem vorigen mit $SnCl_2$, Sn u. HCl, mit H_2S entzinnen, unter Luftabschluß schnell einengen. Die erhaltenen braunen Nadeln sind genügend rein. — *Pentaacetyl-4,6-diaminopyrogallol*, $C_{16}H_{18}O_8N_2$. Aus dem vorigen. Nadeln aus A., F. 265°, zl. in h. W. — *Diaminooxy-o-benzochinon* (III.) oder *Aminodioxy-p-benzochinonimid* (IV.), $C_6H_6O_3N_2$. Dinitropyrogallol wie oben reduzieren, entzinnen, H_2S fortkochen, NH_4OH in geringem Überschuß zugeben u. Luft durchleiten. Dunkelbraune Nadeln, Zers. gegen 200°, unl. in k. W., A., Bzl., wl. in h. W., l. in verd. Säuren (violett). — *Aminobenzodiphenazin*, $C_{18}H_{11}N_5$ (VII.). Zur schwach salzsauren Lsg. von o-Phenylendiamin gibt man III., setzt nach 48 Stdn. zu der orangebraunen Lsg. (VI.?) überschüssiges Na-Acetat u. etwas Ä. u. leitet einige Stdn. Luft durch. Dunkelorangefarbige, violett metallglänzende Nadeln aus viel A.-Bzl. (2:1), Zers. gegen 310°, unl. in W., NaOH, l. in verd. Säuren (fuchsinrot). *Chloroplatinat*, $(C_{18}H_{12}N_5)_2PtCl_6$, mikrokrystallin., blutrot, unl. in W. — *Acetylderiv.*, $C_{20}H_{13}ON_5$, goldgelbe Nadeln aus A.-Bzl. (2:1), Zers. gegen 320°. — *Aminobenzoditolazin*, $C_{20}H_{15}N_5$. Ebenso mit o-Toluylendiamin (1,2,4). Orangefarbige Blättchen, Zers. gegen 320°, etwas löslicher als VII. *Chloroplatinat*, $(C_{20}H_{16}N_5)_2PtCl_6$, blutrote Krystalle. — *Acetylderiv.*, $C_{22}H_{17}ON_5$, gelb, F. 245°, zl. in A., Bzl. (Helv. chim. Acta **9**. 485—91. Lausanne, Univ.) Lindenbaum.

J. Bougault, *Ein Beispiel eines Ketonhydratoxyds.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 786; C. **1926**. I. 3399.) Es hat sich herausgestellt, daß das früher (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1420; C. **1926**. I. 1155) als Benzylphenyläthyloxymaleinsäureimid beschriebene Oxydationsprod. des Ketonhydratoxyds 2H mehr enthält. Vf. schreibt demselben daher die Formel I. zu. Das gleiche gilt natürlich für die I. entsprechende Amidsäure u. Dicarbonsäure sowie die Anhydride der letzteren. Dem „isomeren" Anhydrid kommt jetzt Formel II. oder III. zu.



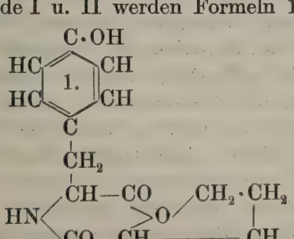
(C. r. d l'Acad. des sciences **182**. 1224—25.) Lindenbaum.

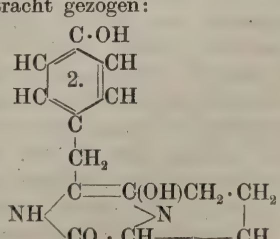
Walter A. Jacobs und **Alexander Hoffmann**, *Strophanthin.* IX. *Über krystallines Kombe-Strophanthin.* (VIII. vgl. Journ. Biol. Chem. **65**. 491; C. **1926**. I. 953.) Das von den Vff. als Gemisch erkannte, bisher als krystallines K-Strophanthin bezeichnete Prod. gibt bei der Behandlung mit wss. Chlf. eine in Chlf. l. Substanz, das bekannte *Cymarin* (50% des Ausgangsmaterials) u. ein in W. l. Gemisch verschiedener Glucoside. Aus der wss. Lsg. können durch Einengen ca. 13% eines zweiten krystallinen, neutral reagierenden Glucosids vom F. 150—151° gewonnen werden. Die Analyse ergab die Formel $C_{36}H_{54}O_{14}$ u. die Anwesenheit einer Methoxylgruppe. Bei vorsichtiger Hydrolyse erfolgte eine Spaltung in Strophanthidin u. einen reduzierenden

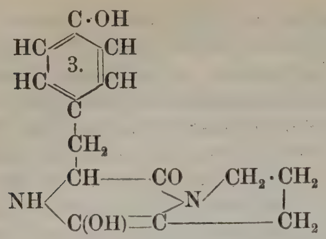
Zucker, dessen Red.-Kraft bei weiterer Hydrolyse um 70% zunahm. Daraus folgt, daß der im ursprünglichen Glucosid enthaltene Zucker eine Biose von der wahrscheinlichen Formel $C_{13}H_{24}O_9$ ist u. sich vermutlich aus Cymarose u. einer Hexose zusammensetzt. Das neue krystalline Strophanthin liefert ein krystallines Tetracetylderiv. Die völlig hydrolysierte Zuckerlsg. gibt kein krystallines Osazon. Pentosen oder Methylpentosen sind in dem Glucosid nicht enthalten. Vff. nehmen an, daß die Strophanthobiose aus Mannose u. Rhamnose von FEIST (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2069; C. **1900**. II. 535) aus einem Gemisch amorpher Glucoside erhalten worden ist. Als Bezeichnung für das neue Glucosid wählen Vff. *K-Strophanthin-β*. — Das von HEFFTER u. SACHS (vgl. Biochem. Ztschr. **60**. 83; C. **1912**. II. 130) untersuchte amorphe Hispidus-Strophanthin sehen Vff. ebenfalls als ein Gemisch an. — Aus der B. von Monoacetylcymarin aus Cymarin in Pyridinlsg. u. Acetanhydrid schließen Vff., daß die freie OH-Gruppe der Cymarose acetyliert worden ist u. das zur Aldehydgruppe γ-ständige Hydroxyl des Strophanthidins die Verknüpfungsstelle mit dem Zucker Cymarose darstellt.

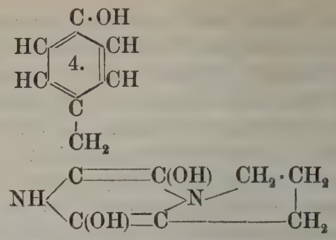
Versuche. *Krystallines K-Strophanthin*, Nadeln. $[\alpha]_D = +30,2^0$ (95%ig. A.; $c = 1,000$). Eine essigsaure Lsg. der Substanz gibt mit einigen Krystallen Ferrosulfat u. wenigen Tropfen H_2SO_4 eine tiefe Purpurfärbung. Durch Schütteln dieser Substanz mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Chlf. u. W. gelingt die Abtrennung des *Cymarins*. Aus wss. CH_3OH Prismen. Sintern bei 138°, F. 148° (unter Schäumen). Die Substanz krystallisiert mit 1 Mol. CH_3OH. Aus verd. A. Blättchen. F. 185—187°. Sie enthalten 1,5 Mol. H_2O. Wasserfreies Cymarin vom F. 204—205°, zeigt $[\alpha]_D^{20} = +37,8^0$ (Chlf.; $c = 4,94$). Die Hydrolyse des Cymarins ergab *Strophanthidin* vom F. 172° u. $[\alpha]_D^{22} = +41,9^0$ (CH_3OH; $c = 1,98$) u. *Cymarose*, F. 91° u. $[\alpha]_D^{21} = +53,4^0$ (W.; $c = 2,245$) als Enddrehung. — *Acetylcymarin*, $C_{32}H_{46}O_{10} + \frac{1}{2} H_2O$, beim Verdünnen der Pyridinlsg. mit CH_3OH Nadeln. F. 160—161°. — *K-Strophanthin-β*, $C_{36}H_{54}O_{14} + 2\frac{1}{2} H_2O$, Nadeln. F. 150—151° unter Schäumen. Ll. in A., CH_3OH, unl. in Chlf., Ä. u. PAe. $[\alpha]_D = +33,6^0$ (W.; $c = 0,97$). Die Hydrolyse ergab *Strophanthidin* u. ein *Disaccharid*. — Das *Tetracetat des K-Strophanthins-β*, $C_{44}H_{62}O_{18} + H_2O$, aus verd. A. Nadeln. F. ca. 167°. — Aus den wss. Mutterlaugen resultiert eine krystalline M., vermutlich ein Gemisch von Glucosiden. F. zwischen 160—170°. Sll. in W. u. A. Für das wasserfreie Prod. $[\alpha]_D^{19} = +20,4^0$ (W.; $c = 5,27$). (Journ. Biol. Chem. **67**. 609—20. New York, Rockefeller Inst.) BEREND.

Emil Abderhalden und **Hans Sickel**, *Die Struktur der aus Casein durch fermentativen Abbau erhaltenen Verbindung $C_{14}H_{18}N_2O_4$.* Das bei der pankreat. Verdauung von Casein erhaltene, der Zus. eines *Tyrosylprolins* entsprechende *Produkt I*, $[\alpha]_D = -22,75^0$ u. F. 147° (vgl. ABDERHALDEN u. SICKEL, Ztschr. f. physiol. Ch. **144**. 80; C. **1925**. II. 41), geht beim Erwärmen in ein *Anhydrid I* über, aus dem man bei der Aufspaltung ein *Produkt II* mit einer NH_2- u. COOH-Gruppe erhält, das aber $[\alpha]_D = +141,9^0$ u. F. 120° aufweist. Prodd. I u. II besitzen nach vollständiger Methylierung eine Methoxyl- u. 4 Methylimidgruppen. Erhitzt man Prod. II über seinen F. auf 180°, so erhält man ein *Anhydrid II* mit $[\alpha]_D = +67,1^0$ u. F. 226—228°. Für die Anhydride I u. II werden Formeln 1—4 in Betracht gezogen:









Da bei der Hydrolyse von Anhydrid I *l-Tyrosin* u. *d,l-Prolin* erhalten wurden, erscheint dafür die Formel 3 am naheliegendsten. Die synthet. dargestellte *Leucyl-δ-oxy-α-aminovaleriansäure* läßt sich nicht in Leucylprolin überführen. Bei der Säurehydrolyse bildet dieses neben Leucyl-δ-oxy-α-aminovaleriansäure nur 6% Prolin, d. h. nicht mehr als sich unter gleichen Bedingungen aus δ-Oxy-α-aminovaleriansäure bildet. Es erscheint daher nicht wahrscheinlich, daß das aus Casein erhaltene Prod. I als Bausteine δ-Oxy-α-aminovaleriansäure u. Tyrosin enthält. Beim Erhitzen von 1-Prolinäthylester mit 1-Tyrosinäthylester entsteht in geringer Menge ein *Anhydrid aus Prolin u. Tyrosin* mit $[\alpha]_D = +15,38^0$ u. F. 226—228°, mutmaßlicherweise ident. mit dem partiell racemisierten Anhydrid II. Bei der Aufspaltung entsteht ein racem. Prod. mit einer NH_2- u. COOH-Gruppe, welches bei 115° sintert u. unter vorübergehendem Erstarren bei 232° schmilzt. Nach erschöpfender Methylierung besitzt es eine Methoxylgruppe u. 4 Methylimidgruppen. Bei der Methylierung von *Leucylglycin* entsteht *Trimethylleucylglycin* ohne Besetzung der Iminogruppe. Anhydrid I u. II schmecken stark bitter, das synthet. racem. Anhydrid fad. — *Produkt I*, $C_{14}H_{18}O_4N_2 + 2^1/_2\,H_2O$, Ausbeute 2,8 g aus 1 kg Casein. F. 147°. Löslichkeit in W. bei 18° 1,67%, bei 100° ca. 15%. p_H in $^1/_{20}$-mol. Lsg. 5,08, in $^1/_{60}$-mol. Lsg. 5,85, in $^1/_{100}$-mol. Lsg. 6,03. Die Tryptophanrk. mit $CH_2O + H_2SO_4$ wird durch Prod. I nicht beschleunigt. Krystallograph. Unters. vgl. Original. Nach Hydrolyse von 1 g mit 25%ig. H_2SO_4 ließen sich 0,45 g l-Tyrosin u. 0,31 g Prolin gewinnen. In einem anderen Hydrolysevers. ließ sich kein Tyrosin isolieren. Die Hydrolyse mit Baryt lieferte ein ähnliches Ergebnis. Das isolierte Tyrosin war jedoch racem. Die Hydrolyse des wasserfreien Spaltprod. aus Casein lieferte im Prinzip die gleichen Resultate, jedoch nur etwa 40% der berechneten Tyrosinmenge u. nur opt. inakt. Prolin. Aus dem nicht identifizierbaren Teil des Hydrolysates konnte eine scheinbar einheitliche, nicht krystallisierbare Aminosäure mit 7,42% N abgetrennt werden. Millonrk. positiv, mit $FeCl_3$ rotstichig, violett. Ninhydrinrk. zwiebelrot. Sintert bei 105°, wirft Blasen bei 180°, Zersetzung bei 284°. — Prod. I wird durch Trypsin u. Pepsin nicht abgebaut. Ag-Salz, $C_{14}H_{17}O_4N_2Ag + H_2O$, farblose längliche Blättchen, tetragonale Pyramiden, abgestumpft. Zers. bei 202°. Chlorhydrat, $C_{14}H_{19}O_4N_2Cl$, mkr. Nädelchen. Sintern bei 95°, F. gegen 115°, Zers. bei 150°. Cu-Salz, $C_{28}H_{30}O_6N_4Cu + 2\,H_2O$, grüne Lamellen. — *Brom-i-capronylderiv. von Prod. I*, $C_{20}H_{27}O_5N_2Br$, Lamellen aus Aceton, Sintern bei 71°, zersetzt sich zuerst bei 102°, dann bei 144°, zeigt schwach bas. Eigenschaften. Mit NH_3 entsteht das *Leucinderiv. von Prod. I*, $C_{20}H_{29}O_5N_3 + H_2O$, tetragonal hemiedr. Krystalle. Sintern bei 170°, F. 217°. Sll. in W., wl. in A., unl. in Aceton, Ä., Essigester u. Chlf. $[\alpha]_D^{17} = +63,0^0$. *Diformylderiv. von Prod. I*, $C_{16}H_{18}O_6N_2$, entsteht beim mehrmaligen Kochen mit HCOOH u. Abdestillieren der überschüssigen Säure. Ll. in organ. Solventien ausgenommen in PAe. Amorph, sll. in W. Sintert bei 45°, wird fl. bei 72°, zersetzt sich bei 85°. *Dibenzolsulfoderiv.*, $C_{26}H_{26}O_8N_2S_2$, Lamellen aus A. + Ä., sll. in A. u. verd. Alkalien, in Aceton, Essigester mäßig l., wl. in Ä. u. Chlf., fast unl. in Bzl. u. W. Sintert gegen 72°, ist fl. bei 105°, Zers. bei 130°.

Bei der erschöpfenden Methylierung mit Diazomethan in äth. wss. Lsg. entsteht

ein *Methylierungsprod.* $C_{19}H_{28}O_4N_2$? mit vielleicht 1 CH_3O- u. 4 $CH_3(N)$-Gruppen (andere mögliche Formeln vgl. Original), Nadeln aus CH_3OH + Essigester u. aus A. + Ä. Zers. zwischen 198—199°. Sll. in W., ll. in A. u. Aceton, wl. in Essigester u. Chlf., unl. in Ä. Rk. neutral, Ninhydrin- u. Carbonylrk. negativ. Nd. mit Pikrinsäure u. $KBiJ_4$. F. nach dem Trocknen im Vakuum bei 105° 178—180°. Zers. bei 182°. Mit NaOH erfolgt Abspaltung von $(CH_3)_3N$. Mit 25%ig. H_2SO_4 bleibt die Substanz zum großen Teil unverändert. — *Tyrosylprolinanhydrid = Anhydrid I*, $C_{14}H_{16}O_3N_2$ + 1 H_2O, B. beim Umkrystallisieren des entwss. Prod. beim F. 187° aus W. Bernsteinfarbene Platten, abgestumpfte Bipyramiden. Wl. in W. u. Essigester, swl. in Chlf., unl. in Ä., PAe. u. Bzl. Ll. in A. u. Aceton. Rk. neutral, kein Cu-Salz. Sintert von 83° ab. Scharfer F. bei 187°, Zers. bei 275°. $[\alpha]_D^{17}$ in alkoh. Lsg. = —102,5° (± 1,6°). — *Methylierungsprod. von Anhydrid I = Monomethoxytyrosylprolinanhydrid*, $C_{15}H_{18}O_3N_2$?, aus A. + Ä. glänzende Blättchen, F. 156—157°, sll. in A., l. in W., swl. in Ä. u. Essigester. — *Prod. II* erhalten aus Anhydrid I durch Aufspaltung mit n. $Ba(OH)_2$-Lsg. bei 38°, sintert gegen 120°, schaumig bei 127°, erstarrt gegen 180° u. schmilzt wieder bei 206° unter Braunfärbung. Geschmacklos, Ninhydrin- u. Millonsrk. +, Carbonylrk. negativ. Polymorphe Krystalle aus W. $[\alpha]_D^{20}$ in W. = +141,9° (± 0,8°). — *Anhydrid II*, $C_{14}H_{18}O_4N_2$ + H_2O, Ninhydrinrk. negativ, Carbonylrk. +, sintert gegen 190°, schmilzt bei 205°. Nädelchen aus h. W. vom F. 226—228°. Geschmack bitter. In W. zu etwa 0,5% l. Aus A. kugelige Aggregate von Nädelchen. $[\alpha]_D^{17}$ in alkoh. Lsg. = +67,1° (± 1,8°). *Methylierungsprod. von d,l-Leucylglycin mit Diazomethan*, das *Trimethylleucylglycin* krystallisiert aus W. in Blättchen. Beginnende Bräunung bei 190°. F. 237°. Zers. gegen 262°. Ninhydrin- u. Carbonylrk. negativ. Mit $KBiJ_4$ dunkelbraune Fällung. 1 Mol. H_2O entweicht erst bei 110° im Vakuum.

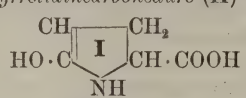
Prolyltyrosin, $C_{14}H_{18}O_4N_2$ (+ NaCl), entsteht in minimaler Ausbeute bei der Einw. von 1 Mol. Prolylchlorid auf 2 Moll. Tyrosinester, Dunkelfärbung bei 210°, Sintern bei 225°, F. 250°. In einer Ausbeute von etwa 9% bildet sich eine Verb. von der Zus. des *Prolyltyrosinanhydrids*, $C_{14}H_{16}O_3N_2$, beim Erhitzen von d,l-Prolinäthylester mit d,l-Tyrosyläthylester auf 130—140° neben hauptsächlich Tyrosinanhydrid u. Tyrosin. Rautenförmige Blättchen aus W., Bräunung bei 220°, Zers. bei 226°. Ninhydrinrk. negativ, Carbonylrk. schwach, Rk. sauer, swl. in Chlf. u. Ä., wl. in Essigester, zl. in W., sll. in A. Geschmack schwach bitter. Beim Erhitzen von l-Prolin- u. l-Tyrosinäthylester konnte das Anhydrid nur in einer Ausbeute von etwa 1,5% isoliert werden, neben Tyrosinanhydrid, das in 2 Formen erhalten wurde, die gewöhnliche vom Zersetzungspunkt 270—275° u. eine tautomere in A. leichter l. vom Zersetzungspunkt 250—255°. Das opt. akt. Prolyltyrosinanhydrid krystallisiert in rautenförmigen Blättchen. $[\alpha]_D^{16}$ = +15,35° (± 0,4°). Braunfärbung von 215° ab. F. unter Zers. 226—228°. Bei langsamer Krystallisation bilden sich aus W. dachziegelförmige Platten mit 3 Moll. H_2O, welche gegen 80° vorübergehend sintern u. bei 222° schmelzen. Bei der erschöpfenden Methylierung entsteht ein *Pentamethylderiv.*, $C_{19}H_{28}O_4N_2$, vom Zersetzungspunkt 182°, mit 1 Methoxy- u. 4 Methylimidgruppen. Mikrokrystalle aus A. + Ä.

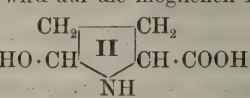
d,l-α-Brom-i-capronyl-(N)-d,l-α-amino-δ-oxyvaleriansäure, $C_{11}H_{20}O_4NBr$, aus α-Amino-δ-oxyvaleriansäure u. Brom-i-capronylchlorid, rosettenförmig geordnete Blättchen aus CH_3OH + W. F. 129—130°. Swl. in W., leichter in Ä. u. Chlf., sll. in CH_3OH, unl. in PAe. Bei Einw. von wss. NH_3 entsteht *d,l-Leucyl-(N)-d,l-α-amino-δ-oxyvaleriansäure*, $C_{11}H_{22}O_4N_2$, farblose Lamellen aus A., mikrokrystallin. Pulver. Gelbfärbung bei 210°, dickfl. bei 212°, dünnfl. bei 214°, Zers. gegen 290°. Rk. schwach sauer, Ninhydrinrk. nach dem Neutralisieren +, Biuretrk. negativ. Sll. in W., in organ. Lösungsmm. fast unl., wl. in Eg. Nach der Hydrolyse mit 25%ig. H_2SO_4 ließen sich nur etwa 6% Prolin nachweisen, daneben ein in Ä. l. öliges, in W. fast

unl. Prod. von der Zus. $C_{23,5}H_{43}O_3N$. Kp. 240° unter Zers., Leucin u. Aminooxyvaleriansäure. Eine Hydrolyse des Dipeptids erfolgt auch bei Einw. von Hefemazerationssaft. Anhydrid $C_{22}H_{38}O_5N_4$, B. beim Erhitzen des vorst. Dipeptids auf 180°, F. 224° unter Bräunung. Carbonyl- u. Xanthoproteinrk. +, Ninhydrinrk. negativ. (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 16—53.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und **Ernst Schwab**, *Weitere Studien über desmotropen Formen von 2,5-Dioxopiperazinen und Polypeptiden.* Beim 1-std. Erhitzen von Glycinanhydrid mit Anilin auf 205—210° erfolgt weitgehende, jedoch nicht quantitative Umlagerung zu der früher (Ztschr. f. physiol. Ch. **149**. 100; C. **1926**. I. 949) beschriebenen Enolform. Eine *Monobenzoylverb. des enolisierten Glycinanhydrids* $C_{11}H_{10}O_3N_2$ wurde durch Erhitzen mit $(C_6H_5CO)_2O$ erhalten. Weiße Nädelchen aus A. F. 254°. Auch Alanin-, Sarkosin- u. Leucylglycinanhydrid ließen sich durch Erhitzen mit Anilin in die ungesätt. Enolform umlagern. Nach Aufspaltung des Anhydrids mit NaOH konnte durch Benzoylierung *enolisiertes Monobenzoylglycylglycin*, $C_{11}H_{12}O_4N_2$, isoliert werden, weiße Nädelchen aus A., F. 213°. Ninhydrinrk. negativ. Aus der Mutterlauge krystallisiert gewöhnliches Monobenzoylglycylglycin vom F. 206°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 83—87.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und **Ernst Schwab**, *Über die Bildung von α-Oxypyrrolin-α'-carbonsäure aus Glutaminsäure und die Umwandlung der ersteren Verbindung in α,α'-Oxypyrrolidincarbonsäure.* Beim Erhitzen von *Glutaminsäure* mit Anilin entsteht über *Pyrrolidoncarbonsäure α-Oxy-α'-pyrrolincarbonsäure* (I), die durch Red. in die *α,α'-Oxypyrrolidincarbonsäure* (II) übergeht. Es wird auf die möglichen Beziehungen,





welche diese Umlagerungsprodd. der Pyrrolidoncarbonsäure als Eiweißbausteine u. als Vorstufen von Blut- u. Blattfarbstoffen besitzen, hingewiesen. — *α-Oxypyrrolin-α'-carbonsäure,* $C_5H_7O_3N$ (I), aus CH_3OH büschelförmige Blättchen. F. 188°. Br- u. $KMnO_4$-Lsg. werden in der Kälte entfärbt. Millonsrk. rotbraun, Xanthoproteinrk. u. Fichtenspanrk. +. Mit $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CHO$ Gelbfärbung. Ll. in Eg., A. u. CH_3OH. Wl. in k. W. u. Amylalkohol, schmeckt schwach süß mit bitterem Nachgeschmack. Rk. sauer. p_H einer $^1/_{20}$-m. Lsg. 3,13, Pyrrolidoncarbonsäure $^1/_{20}$-m. $p_H = 2{,}44$. Beim Erhitzen mit NaOH erfolgt teilweise Desaminierung. — *α,α'-Oxypyrrolidincarbonsäure,* $C_5H_9O_3N$ (II), B. aus **I** durch Red. mit Pd + H_2 in Eg. Aus CH_3OH Nädelchen. F. 204,5°. L. in W., CH_3OH u. A. Geschmack fad, dann süß, p_H einer $^1/_{20}$-m. Lsg. = 6,3. (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 88—92. Halle a. S., Univ.) GU.

Emil Abderhalden und **Richard Haas**, *Ein Reaktionsprodukt aus Glycylglycin.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **151**. 114; C. **1926**. I. 2206.) Beim Erhitzen von *Glycylglycin* mit Diphenylamin auf 185—190° entsteht neben enolisiertem Diketopiperazin eine swl. *Verb.* $C_4H_8N_2O_3$ von der Zus. des Glycylglycins, welche auf Grund ihrer Unlöslichkeit in A. von dem Anhydrid abgetrennt werden konnte. Swl. in W. u. anderen organ. Lösungsmm., l. in 2-n. NaOH mit brauner Farbe. F. 290—300°. Beim Behandeln mit A. + HCl entsteht Glykokollesterchlorhydrat. Vff. vermuten, daß in der Verb. ein Polymeres des Glycylglycins vorliegt. Bei analoger Behandlung von *Glycylleucin* entstand nur die Enolform des 3-Isobutyl-2,5-dioxopiperazins. (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 147—49. Halle a. S., Univ.) GUGGENHEIM.

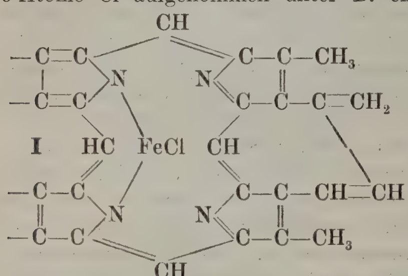
Hans Fischer und **Fritz Lindner**, *Über den Umbau des Blutfarbstoffes durch Hefe.* I. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **150**. 243; C. **1926**. I. 1826.) Die rote Farbe von Pyridin-Häminlsgg. schlägt bei der Einw. von frischer Hefe u. Trockenhefe rasch in schmutziggrün um, worauf das Hämochromogenspektrum verschwindet. Die

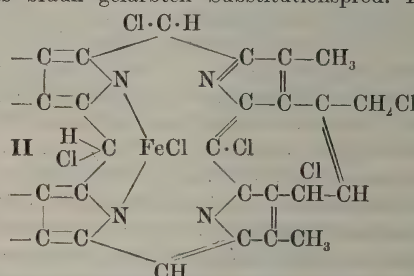
Umwandlung ist eine tiefgreifende, wahrscheinlich oxydative, denn sie vollzieht sich in der CO_2-, H_2- oder N_2-Atmosphäre nicht oder sehr viel langsamer als bei Ggw. von O. Bisweilen geht die Umwandlung auch weiter bis zu einer farblosen oder schwach gefärbten Verb. Der blaugrüne Farbstoff ließ sich durch Überführen aus alkal. in äth. Lsg. reinigen u. schließlich als schwarzgrüner Körper isolieren. Ausbeute 5 mg aus 0,1 g Hämin. Nach der Spaltung mit Eg. + HJ ließen sich Fe, Pyrrolbasen u. -säuren nachweisen. Mit Hydrazin-Eg. erfolgte keine Umwandlung in Porphyrin. Auch nach Kochen der Hefe mit W., Pyridin oder 5%ig. H_2SO_4 vollzieht sich noch die gleiche Umwandlung. Ein Pyridinextrakt aus Hefe bewirkt die gleiche Veränderung des Hämins. Das akt. Prinzip löst sich auch in Essigsäure u. findet sich ebenfalls in pflanzlichem Material: zerkleinerten Bohnen, Meerrettichen u. gekeimter Gerste. Meso-, Kopro-, Phono- u. Rhodohämin, sowie Pyridinextrakt aus frischem Blut werden durch das akt. Prinzip ebenfalls umgebaut, Chlorophyll u. das komplexe Fe-Salz eines synthet. Dipyrrylmethens jedoch nicht. Auch bei Kopro-, Uro-, Meso- u. Kämmerers Porphyrin konnte keine Einw. festgestellt werden, auch nicht nach Zusatz von Fe. Auch tier. Organe — Leber, Milz, Fleisch — hatten die gleiche Einw. auf Pyridin-Hämin-Lsgg. Am intensivsten wirkte Leber. Eine positive Rk. ergab sich ferner bei Einw. von Pyrrogallol, Brenzkatechin, Gallussäure, Adrenalin, Dioxyphenylalanin, Homogentisinsäure, bei Phloroglucin, Tyrosin u. Guajacol trat eine Wrkg. erst nach längerem Stehen ein. Negativ war das Resultat bei Pepton Witte, Resorcin, o-, p- u. m-Dinitrobenzol, Pikrinsäure, Trinitrotoluol, Oxyazobenzol, Benzidin, Diphenylamin, Amidoazobenzol, Azobenzol, Benzaldehyd u. Anilin. Bei Azoxybenzol, m- u. p-Phenylendiamin, Chinon u. Hydrochinon trat intensive Dunkelfärbung ein, auch hier bei Ggw. von O. Bei p-Phenylendiamin ging die Farbe in rotbraun über: I 634,5, II 584,5, III 562 (Ende nicht ablesbar). Mit Thiophenol, Thioglykolsäure, Cystein, sowie auch $C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$ trat eine deutliche, wenn auch modifizierte Wrkg. ein. Cystin zeigt keine Rk. Das spektr. Bild einer Pyridin-Hämin-Lsg. 1 : 20 000 ändert sich nicht bei Durchleiten von O. Da auch Pyrrogallol in Pyridin gel. gegen O beständig ist, wirkt dieses bei der Umwandlung des Hämins offenbar als O-Überträger. Bei der Einw. von H_2O_2 auf Blutfarbstoff erfolgt eine allmähliche Aufhellung ohne Grünfärbung. Dabei verschwinden die Hämochromogenstreifen unter intermediärem Auftreten eines Streifens um etwa 587, der sich auch in den Pyridinextrakten von Hefe u. Pflanzen zeigt. Die Befunde stehen im Einklang mit den Ergebnissen früherer Arbeiten von ASHER u. EBNÖTHER (Biochem. Ztschr. **72**. 416; C. **1916**. I. 620), CALVO-CRIADO (vgl. S. 3074) u. BRUGSCH u. POLLAK (Biochem. Ztschr. **147**. 253; C. **1924**. II. 665). Wennschon Bilirubin unter den von letzteren Autoren erhaltenen Umwandlungsprodd. des Hämins nicht nachgewiesen werden konnte, so halten Vff. die Entstehung von Gallenfarbstoffen unter der Einw. phenol. Substanzen — möglicherweise Dioxyphenylalanin — für nicht ausgeschlossen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 54—66. München, Techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

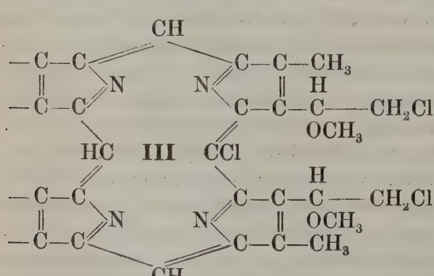
W. Küster, *Über den basischen Charakter des Hämins.* Nach Versuchen von **W. Zimmermann**. Gemeinsam mit **Zimmermann** konnte aus den Mutterlaugen des bei der Einw. von CH_3Cl auf Eg-Hämin auskrystallisierenden *Dimethylchlorhämins* ein *Dimethyl(chlor)häminiummethylchlorid*, $C_{37}H_{37}O_4N_4FeCl_2$, isoliert werden, wodurch eine der im Hämin angenommenen 2-bas. NH-Gruppen nachgewiesen ist. Mit $^1/_2$-n. NH_3 wird das CH_3Cl wieder abgespalten u. Dimethylhämin zurückerhalten. Es wird angenommen, daß das 2. bas. N-Atom bereits 5-wertig vorliegt, indem nur das eine Carboxyl des Hämins verestert ist, während das 2. mit dem ihm erreichbaren bas. N zu einem Betain zusammengetreten ist. Zur Darst. des Additionsprod. wurden je 4 g Rohhämin mit 8,5 ccm Pyridin u. 80 ccm Chlf. gel. filtriert u. mit 225 ccm CH_3OH + 20 ccm konz. HCl erhitzt. Von dem in der Kälte auskrystallisierten *Dimethyl(chlor)hämin*, $C_{36}H_{34}O_4N_4FeCl$ — gekreuzte Nadeln, unl. in 5%ig. Sodalsg.,

l. in Eg., Chlf., Bzl., Aceton u. $CH_3CO \cdot C_2H_5$ — wird abfiltriert u. mit W. versetzt, wobei sich eine Chlf.-Schicht, welche den Farbstoff gel. enthält, abscheidet. Das aus der gewaschenen u. getrockneten Chlf.-Lsg. hinterbleibende Dimethyl(chlor)häminiummethylchlorid wird aus CH_3OH + PAe. umgefällt u. schließlich aus Chlf. krystallisiert, rhomboedr. Krystalle, l. in Eg. u. Bzl. Das Spektrum seiner Chlf.-Lsg. gleicht demjenigen des Dimethylchlorhämins. 5%ig. Soda- u. 1%ig. NaOH-Lsg. spalten kein Cl ab. Alkoh. Lauge u. NH_3 spalten jedoch das CH_3Cl wieder ab. (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 119—24.) GUGGENHEIM.

W. Küster und **W. Zimmermann**, *Über den Dichlorhämatoporphyrindimethyläther, einen Di- und einen Trichlormetaporphyrindimethyläther.* 9. Mitt. *über Porphyrine.* (8. Mitt. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **141**. 282; C. **1925**. I. 1325.) Wie Dimethyl(brom)hämin (KÜSTER mit GREINER, OESTERLIN u. HESS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 1022; C. **1925**. II. 656) 2 Atome Br addiert, so nimmt *Dimethyl(chlor)hämin* (**I**) 2 Atome Cl auf unter B. von Dichlordimethyl(chlor)hämin. Aus Dimethyl(chlor)hämin bilden sich bei der Einw. von Eg. + HCl 18% *Hämatoporphyrindimethyläther*, aus *Dichlordimethyl(chlor)hämin* 22% *Dichlorhämatoporphyrindimethyläther.* Bei der Einw. von überschüssigem Cl auf Dimethyl(chlor)hämin werden 6 Atome Cl aufgenommen unter B. eines braun gefärbten Substitutionsprod. *Di-*


I


II


III

methyl(chlor)häminpentachlorid, $C_{34}H_{27} \cdot (CH_3)_2O_4N_4FeCl_6$ (**II**), das keine selektive Absorption aufweist. Bei der Einw. von Eg. + HCl geht dieses substituierte Hämin mit grüner Farbe in Lsg. unter B. von *Trichlormetaporphyrindimethyläther*, $C_{36}H_{37}O_6N_4Cl_3$ (**III**) u. $C_{36}H_{36}O_6N_4Cl_2$, welche je 2 Methoxyle enthalten. 2 von den Cl-Atomen waren also durch Methoxyl ersetzt u. außerdem noch 2 Moll. HCl abgespalten worden, entsprechend nebenst. Schema u. nachfolgenden Gleichungen:

$$C_{34}H_{27}(CH_3)_2O_4N_4FeCl_6 + 6\,HCl = 2\,CH_3Cl + FeCl_3 + C_{34}H_{33}O_4N_4Cl_7$$
$$C_{34}H_{33}O_4N_4Cl_7 + 2\,CH_3OH = 4\,HCl + C_{34}H_{31}O_4N_4Cl_3(OCH_3)_2.$$

Die B. von $C_{36}H_{36}O_6N_4Cl_2$ erklärt sich durch den Austritt eines weiteren Mol. HCl aus der Seitenkette. Mit Eg. + HJ werden die beiden Metaporphyrinester in Mesoporphyrin übergeführt. Alle Umwandlungen stehen im Einklang mit der von KÜSTER angenommenen Häminformel. *Hämatoporphyrindimethyläther*, $C_{36}H_{40}O_6N_4$, braunrote Nadeln aus CH_3OH, entsteht bei der Einw. von HCl auf Dimethylchlorhämin in Eg.-Lsg. bei 0°, Ausbeute 0,33 g aus 1,8 g. Vom unveränderten Dimethyl(chlor)hämin wird durch Extraktion mit CH_3OH, in dem letzteres unl. ist, abgetrennt. Salzsäurezahl = 4,7. *Dichlordimethyl(chlor)hämin*, $C_{36}H_{34}O_4N_4FeCl_3$, B. bei der Einw. von 0,5 g Cl in Chlf. gel. auf eine Chlf.-Lsg. von 3,2 g Dimethylchlorhämin. Die konz.

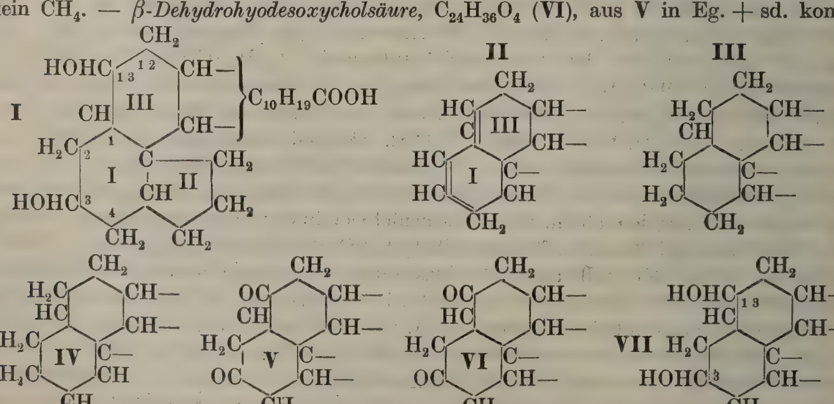
Chlf.-Lsg. wird mit PAe. gefällt, der Nd. aus h. Eg. krystallisiert, prismat. Nadeln, ll. in Aceton, CH_3OH u. sd. Bzl., wl. in Chlf. 4 Absorptionsstreifen $\lambda = 638—620$, 550—532, 520—490, 485—435. Beim Kochen mit CH_3OH wird ein Cl-Atom durch Methoxyl ersetzt unter B. einer Verb. $C_{37}H_{37}O_5N_4FeCl_2$. *Dichlorhämatoporphyrindimethyläther*, $C_{36}H_{40}O_6N_4Cl_2$. Bei der Einw. von Eg. + HCl auf 5 g Dichlordimethylchlorhämin blieben 2,4 g unverändert. In CH_3OH unl. Das Porphyrin wird der äth. Lsg. mit 10%ig. HCl entzogen. Die fluorescierende Lsg. ist im einfallenden Licht rosarot, im durchfallenden hellgrün. Starker Streifen bei $\lambda = 523—578$. Nach 5-tägigem Stehen wird mit NaOH neutralisiert u. der Farbstoff mit Na-Acetat gefällt. Viereckige Blättchen aus Ä. Lange rote Nadeln aus 90%ig. CH_3OH. Wl. in Ä., ll. in Chlf. Ausbeute 1,1 g. Die äth. Lsg. zeigt 4 Absorptionsstreifen: $\lambda = 625—610$, 580—570, 535—525, 505—495. HCl-Zahl 7,6. *Pentachlordimethyl(chlor)hämin*, $C_{36}H_{33}O_4N_4FeCl_6$. 4 g Dimethyl(chlor)hämin in 100 ccm Chlf. werden mit einer Lsg. von 2,1 g Cl mit 30 ccm Chlf. versetzt. Die konz. Lsg. wird mit PAe. gefällt. Reinigung durch Abscheidung aus Bzl. Ll. in h. Eg., in Aceton, $CH_3COC_2H_5$, in Chlf. weniger l. Bei Verwendung eines größeren Überschusses von Cl entsteht neben dem Ester die *Säure* $C_{34}H_{29}O_4N_4FeCl_6$, wl. in Chlf. u. Bzl., ll. in Eg. u. Aceton, l. in k. Sodalsg. Durch Sodalsg. werden 6,87% Cl abgespalten, entsprechend ca. 2 Atomen. Beim Kochen mit CH_3OH treten ebenfalls 2 Atome Cl aus, ohne Ersatz von Methoxyl unter B. einer gelbbraunen amorphen *Verb.* $C_{36}H_{33}O_4N_4FeCl_4$, l. in Ä., unl. in PAe., ll. in Eg. u. Aceton, swl. in Chlf. *Trichlormetaporphyrindimethyläther*, $C_{36}H_{27}O_6N_4Cl_3$, B. bei der 2-tägigen Einw. von Eg. + HCl auf das Pentachlorid. Der Rückstand der Eg.-Lsg. wird in CH_3OH gel. u. in äth. Lsg. übergeführt. Mit 10%ig. HCl erfolgt Abscheidung eines dunkelgrünen, harzigen Chlorhydrates, welches im Vakuum die angelagerte HCl wieder verlor. Ll. in Eg. u. Soda, l. in Ä., wl. in A., Aceton u. Chlf. HCl-Zahl = 24. Kein selektives Spektrum. Ausbeute 0,8 g. Fe-Salze werden unter Komplexsalzbildung addiert. *Dichlormetaporphyrindimethyläther*, $C_{36}H_{36}O_6N_4Cl_2$, bleibt in der äth. Mutterlauge des als Chlorhydrat abgeschiedenen Trichlormetaporphyrindimethyläthers. Hellgrünes amorphes Pulver aus Chlf. + PAe., ll. in Chlf., Ä., Bzl., Eg. u. Soda. HCl-Zahl = 25. Die Tri- u. Dichlormetaporphyrinverbb. lassen sich durch P + HJ zu Mesoporphyrin reduzieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 125—37. Stuttgart, Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

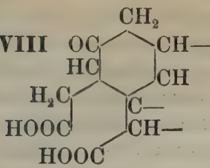
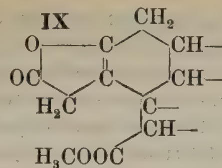
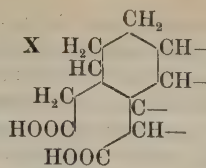
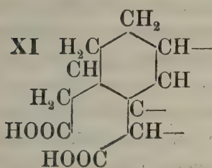
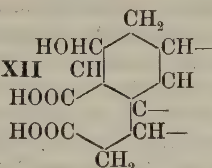
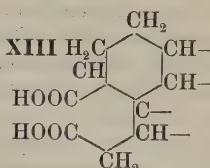
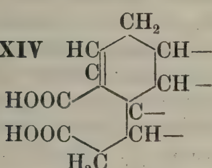
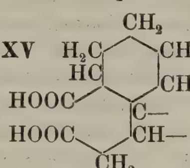
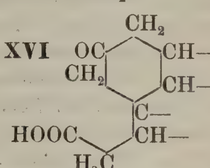
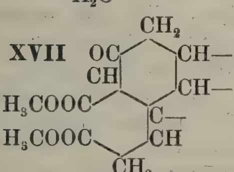
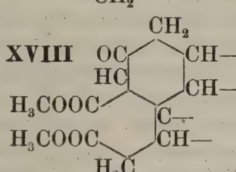
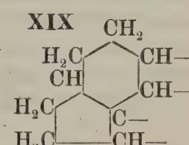
E. Klenk, *Über die partiellen Spaltprodukte von Cerebron.* Die Spaltung des Cerebrons (vgl. THIERFELDER, Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 248; C. **1914**. I. 998; u. ROSENHEIM, Biochemical Journ. **10**. 142; C. **1916**. II. 1171) läßt sich in 2 Richtungen leiten: 1. so, daß Sphingosin u. Galaktose u. 2. so, daß Sphingosin u. Cerebronsäure miteinander in Verb. bleiben. Das galaktosehaltige Spaltprod. ist eine Base mit freier Aminogruppe, welche bei der Abspaltung der Fettsäure frei wurde. Das andere Spaltprod. ist das *Cerebronyl-N-sphingosin*, $C_{23}H_{47}\cdot CHOH\cdot CO—NH\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CH\cdot C_{12}H_{25}$. Das erste Spaltprod. ist wahrscheinlich ident. mit dem Psychosin von THUDICHUM (Die chem. Konst. des Gehirns des Menschen u. der Tiere, Fr. Pietzcker, 1901, S. 196; C. **1901**. II. 608), während dessen Ästhesin vielleicht unreines Cerebronyl-Sphingosin war. — *Psychosin*, B. beim Erhitzen von 4 g Cerebron mit 8 g $Ba(OH)_2$ in 80 ccm W. bei 100°. Der in der Kälte unl. Rückstand wird mit A. ausgekocht; aus dem alkoh. Extrakt scheidet sich in der Kälte unzersetztes Cerebron ab. Man konz. auf 30 ccm u. fällt mit alkoh. H_2SO_4 das *Sulfat* $C_{23}H_{45}O_7N + {}^1/_2\, H_2SO_4$. Ausbeute 1,56 g. Krystalle aus h. A. Das Sulfat sintert bei 170° unter Braunfärbung u. schmilzt bei 225° unter Zers. Ll. in W., l. in 40 Vol. sd. CH_3OH, daraus warzenförmige Kruste aus radialen Spießen. In A. wl., in Ä. unl. — *Cerebronyl-N-sphingosin*, $C_{42}H_{83}O_4N$, 10 g Cerebron werden mit 270 ccm Eg. + 30 ccm 10%ig. H_2SO_4 42 Min. auf 100° erhitzt. Man verd. mit W., neutralisiert mit NaOH bis zur schwach sauren Rk. u. extrahiert mit Ä. Die äth. Lsg. wird mit NaOH ausgeschüttelt, wobei sich

zwischen äth. u. wss. Lsg. ein Teil des Spaltprod. fest abscheidet, das man nach Verreiben mit $BaCl_2$ u. Trocknen ebenfalls in äth. Lsg. überführt. Der Rückstand der äth. Lsgg. wird aus Aceton umkrystallisiert u. zur Reinigung von galaktosehaltigen Beimengungen in methylalkoh. Lsg. h. mit ammoniakal. Bleiacetatlsg. gefällt. Aus dem Filtrat krystallisiert die Verb. beim Erkalten. Anhaftende Mengen von Pb werden mit H_2S entfernt. In k. W. wl., ll. in w. Ä., krystallisiert aus Aceton in Sphärolithen mit zentr. radial-faseriger Struktur u. stachliger Oberfläche. F. 83—84°. — *Tri-m-nitrobenzoyl-[cerebronyl-N-sphingosin]*, $C_{63}H_{92}O_{13}N_4$, Nadeln aus h. A., F. 96 bis 97°, ll. in Ä. u. Aceton. (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 74—82. Tübingen, Univ.) Gu.

A. Windaus, *Über die Konstitution der Hyodesoxycholsäure.* (Vgl. Liebigs Ann. **433**. 278; C. **1924**. I. 1042.) Die Hyodesoxycholsäure (I) gibt bei der Dest. im Vakuum die *Hyocholadiensäure*, $C_{24}H_{36}O_2$ (II), die bei der katalyt. Hydrierung ein Gemisch stereoisomerer Säuren $C_{24}H_{40}O_2$ gibt, in dem neben wenig *Allocholansäure* (III) (früher *Hyocholansäure* genannt) hauptsächlich *Cholansäure* (IV) vorhanden ist. — I gibt mit CrO_3 *α-Dehydrohyodesoxycholsäure*, $C_{24}H_{36}O_4 \cdot H_2O$ (V), F. 161—162°, die bei der Red. sich leicht in VI umlagert u. dann III gibt. — V u. I sind Stereoisomere von VI u. VII u. können sich nicht von IV, sondern von III ableiten. — Aus den Verss. ergibt sich, daß die natürliche Hyodesoxycholsäure die Formel I einer *3,13-Dioxycholansäure* besitzt; die *Chenodesoxycholsäure* ist eine *3,12-Dioxycholansäure.* Die ster. Verschiedenheit zwischen III u. IV beruht nur auf der verschiedenen ster. Anordnung der Gruppen am C_1; die beiden Sechsringe I u. III sind also in einem Falle in cis-, in dem anderen in trans-Stellung miteinander verknüpft, u. zwar enthält wahrscheinlich III die cis-, IV die trans-Anordnung. — Da XIII u. XV dieselbe Brenzsäure geben, geht wahrscheinlich bei der trans-Säure beim Ringschluß eine Umlagerung vor sich. — Bei X u. XI, die verschiedene Brenzsäuren geben, bleibt die ursprünglich vorhandene ster. Anordnung am C_1 erhalten, da es nicht in α-Stellung zum Carboxyl steht. — Da Brenzlithobiliansäure u. Brenz-i-lithobiliansäure dieselbe Verb. XIX geben, enthalten sie dieselbe Anordnung, die cis-Konfiguration, an C_1; danach besitzt auch XI die cis-Konfiguration; IV u. die anderen Alloderivv. gehören dann zu den trans-Formen. — Als bemerkenswertes Ergebnis ist der Nachweis anzusehen, daß die Cholansäure u. das *Koprosterin* cis-Dekalinderivv., Allocholansäure u. *Cholesterin* trans-Dekalinderivv. darstellen.

Versuche: (mit **A. Bohne**, **O. Linsert**, **Knehe**, **Koch**, **Jacobi**, **Mecke** u. **Grabbe**): *Hyodesoxycholsäure*, $C_{24}H_{40}O_4$, gibt in Pyridin mit Essigsäureanhydrid ein *Diacetylderiv.*; Nadeln, aus A., F. 106°, dessen *Methylester*, $C_{29}H_{46}O_6$, mit äther. Diazomethanlsg. erhalten wird; Nadeln, aus verd. CH_3OH, F. 100°; entw. mit CH_3MgJ_2 kein CH_4. — *β-Dehydrohyodesoxycholsäure*, $C_{24}H_{36}O_4$ (VI), aus V in Eg. + sd. konz.



VIII

IX

X

XI

XII

XIII

XIV

XV

XVI

XVII

XVIII

XIX


HCl; Blättchen, aus verd. A., F. 209—210°; in Ä. noch schwerer l. als die α-Säure; entsteht auch aus **V** bei der Dest. im Vakuum. — **V** wird von k. $^1/_5$-n. Sodalsg. nicht verändert, gibt aber mit $^1/_5$-n. KOH die β-Diketosäure **VI**. — α-Säure: $[\alpha]_D^{18} = -65{,}9^0$ (in 96⁰/₀ig. A.). — β-Säure: kein nachweisbares Drehvermögen. — *Methylester der α-Säure*, $[\alpha]_D^{15} = -68{,}68^0$ (in 96⁰/₀ig. A.). — *Methylester der β-Säure*, $C_{25}H_{38}O_4$, Nadeln, aus Ä.-PAe., F. 148°; kein Drehvermögen. — *3,13-Dioxyallocholansäure*, $C_{24}H_{40}O_4$ (**VII**), aus **V** oder **VI** in Eg. mit Pt-Schwarz u. H_2; Nadeln, aus verd. Essigsäure, F. 273—274°. — *Methylester*, $C_{25}H_{42}O_4$, Nadeln, F. 181°; dest. unzers. im Vakuum. — **VII** gibt mit CrO_3 **VI**. — **V** u. **VI** geben mit Anisaldehyd in 1,5⁰/₀ig. KOH eine *Monoanisalverb.* $C_{32}H_{42}O_5$, schwach gelb gefärbte Nadeln, aus A.-PAe., F. 203°; dies spricht nicht gegen Stellung des O-Atoms von **VI** in 3 bezw. gegen die 3-Stellung von OH in **I**, da die Regel von BORSCHE u. FRANK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1374; C. **1924**. II. 2051) für die Cholan-, nicht für die Allocholanreihe abgeleitet ist. — *13-Oxostadensäure*, $C_{24}H_{36}O_7$ (**VIII**), aus **V**, **VI** oder **VII** mit $KMnO_4$ oder Kaliumhypobromit; aus verd. A., F. 245°. — *Trimethylester*, $C_{27}H_{42}O_7$, Tafeln, aus CH_3OH, F. 129—130°. Wird in CH_3OH mit 20⁰/₀ig. KOH verseift. — *Nitrooxostadensäure*, $C_{24}H_{35}O_9N$, aus **VIII** in w. HNO_3 (1,20); aus verd. Essigsäure, F. 217—218°. — *Trimethylester*, $C_{27}H_{41}O_9N$, Nadeln, aus verd. CH_3OH, F. 176—177°. — Oxostadensäure (von WINDAUS u. BOHNE, LIEBIGS Ann. **442**. 15; C. **1925**. I. 1740 als *Hyodesoxybiliansäure* bezeichnet) gibt im Hochvakuum bei 240—250° ein Mol. W., bei ca. 300° CO_2 ab unter B. von *Brenzoxostadensäure*, $C_{23}H_{34}O_4$. — **VIII** gibt bei der katalyt. Hydrierung in Eg. mit Pt-Schwarz eine *Lactondicarbonsäure*, $C_{24}H_{36}O_6$, Nadeln, F. 226—227°. — *Methylester*, $C_{26}H_{40}O_6$, Blättchen, aus CH_3OH, F. 148°. — Die Lactondicarbonsäure gibt in überschüssiger KOH mit Kaliumhypobromit **VIII** zurück. — Eine stereoisomere Lactondicarbonsäure, $C_{24}H_{36}O_6$, entsteht aus **VIII** mit Na-Äthylat u. absol. A. bei 190°; Nadeln, aus Essigsäure, F. 270°; l. in A., Eg., unl. in Ä.; sd.

unzers. im Vakuum bei 0,3 mm; sie entsteht auch aus der isomeren Säure vom F. 226 bis 227° mit w. alkoh. Na-Äthylatlsg. — *Dimethylester*, $C_{26}H_{40}O_6$ (der Säure vom F. 270°), Blättchen, aus CH_3OH, F. 148°; der der isomeren Säure hat denselben F., gibt aber mit dem anderen F.-Erniedrigung. — Oxostadensäuretrimethylester gibt bei der therm. Zers. unter Abspaltung von CH_3OH einen ungesättigten Enollactondicarbonsäureester $C_{26}H_{40}O_6$ (**IX**). — **VIII** gibt in CH_3OH mit Eg. u. Hydrazinhydrat *Verb.* $C_{24}H_{40}O_5N_4$, Nadeln, F. 228°, meist unl. — Diese gibt mit Na in absol. A. bei 190° ein Gemisch von *Stadensäure* (**X**) u. *i-Lithobiliansäure* (**XI**), die durch fraktionierte Krystallisation der Na-Salze u. Methylester getrennt werden. — *i-Lithobiliansäure*, F. 262°. — *Trimethylester*, $C_{27}H_{44}O_6$, Tafeln, aus CH_3OH u. Lg., F. 104°; sll. in Ä. — Gibt mit sd. Essigsäureanhydrid u. Dest. im Vakuum die entsprechende *Brenz-i-lithobiliansäure*, $C_{23}H_{36}O_3 + {}^1/_2\,H_2O$, Blättchen, aus Ä. u. Aceton, F. 168°; ll. in den üblichen organ. Lösungsmm. — *Methylester*, $C_{24}H_{38}O_3$, Nadeln, aus PAe. u. verd. CH_3OH, F. 82°. — *Stadensäure*, $C_{24}H_{38}O_6$, F. ca. 240°. — *Trimethylester*, $C_{27}H_{44}O_6$, F. 88°. — Die Säure gibt die *Brenzstadensäure*, aus Aceton, F. 156°. — *Äthylester*, $C_{25}H_{40}O_3$, Nadeln, aus A., F. 106°. — Die Stadensäure ist ident. mit der aus dem Cholesterin bereiteten (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **117**. 149; C. **1922**. I. 505). — *13-Oxylithobiliansäure*, $C_{24}H_{38}O_7$ (**XII**), aus **I** mit Kaliumhypobromit in 2%ig. KOH bei 5°; Nadeln, aus verd. CH_3OH, F. 257°. — *Trimethylester*, $C_{27}H_{44}O_7$, Nadeln, aus verd. CH_3OH, F. 117—118°. — **XII** gibt bei der Brenzrk. unter Abspaltung von 1 Mol. CO_2 u. 2 H_2O eine ungesätt. Ketomonocarbonsäure, F. 168—169°. — **XII** gibt mit Eg., HJ u. P bei Siedetemp. u. mit Zn-Staub in sd. Eg. *Lithobiliansäure*, $C_{24}H_{38}O_7$ (**XIII**), aus Eg., F. 279°. — *Trimethylester*, $C_{27}H_{44}O_6$, Nadeln, aus CH_3OH, F. 112°. — *Lithobiliensäure*, $C_{24}H_{36}O_6$ (**XIV**), aus **XII** in 5%ig. Na-Äthylatlsg. im Rohr bei 195°; Nadeln, aus Essigsäure u. Ä.-PAe., F. 197°. — *Trimethylester*, $C_{27}H_{42}O_6$, Nadeln, aus Ä.-PAe., F. 99°; dest. unzers. im Hochvakuum. — **XIV** gibt bei der katalyt. Hydrierung in Eg. mit Pt u. H_2 *Allolithobiliansäure*, $C_{24}H_{38}O_6$ (**XV**); Nadeln, aus verd. Essigsäure, F. 212°; zll. in Aceton, schwerer in Essigester, Ä., PAe. — *Trimethylester*, $C_{27}H_{44}O_6$, Nadeln, aus CH_3OH oder Ä.-PAe., F. 101°. — **XV** gibt ebenso wie **XIII** bei der therm. Zers. im Vakuum *Brenzlithobiliansäure*; Nadeln, aus verd. Essigsäure, F. 201°. — *Methylester*, $C_{24}H_{38}O_3$, Nadeln, aus wss. CH_3OH, F. 96°. — **XII** gibt in Eg. mit CrO_3 in ${}^2/_1$-n. H_2SO_4 die *Ketodicarbonsäure*, $C_{23}H_{36}O_5$ (**XVI**), Blättchen, aus Essigsäure, F. 233°; zwl. in Ä., Aceton, k. Eg. — *Dimethylester*, $C_{25}H_{40}O_5$, Nadeln, aus CH_3OH, F. 99°; dest. unzers. im Hochvakuum. — *Oxolithobiliansäuretrimethylester*, $C_{27}H_{42}O_7$ (**XVII**), aus dem Trimethylester von **XII** in Eg. mit CrO_3 u. Essigsäure; Nadeln, aus verd. CH_3OH, F. 78°. — **XVII** gibt in sd. methylalkoh. HCl den *Allooxolithobiliansäuretrimethylester*, $C_{27}H_{42}O_7$ (**XVIII**); Nadeln, aus verd. CH_3OH u. Essigester-PAe., F. 127°; ll. in Aceton, Essigester, fast unl. in PAe. — **XVII** u. **XVIII** geben bei der Verseifung mit alkoh. KOH **XVI**. — **XVIII** gibt bei der Red. in CH_3OH + HCl + amalgamiertem Zn nach CLEMMESEN den Trimethylester von **XV**. — *Desoxybrenz-i-lithobiliansäure* = *Desoxybrenzlithobiliansäure*, $C_{23}H_{38}O_2$ (**XIX**), aus Brenzlithobiliansäure oder Brenz-i-lithobiliansäure in Eg. durch Red. nach CLEMMESEN; Nadeln, aus verd. Essigsäure, F. 163°. — *Monomethylester*, $C_{24}H_{40}O_2$, Blättchen aus CH_3OH, F. 62°. (LIEBIGS Ann. **447**. 233—58. Göttingen, Univ.) BUSCH.

Richard Weiss, *Bemerkung zur Abhandlung: „Die hornlösende Wirkung der Schwefelalkalien“ von Paul Pulewka.* Prioritätsansprüche gegenüber PULEWKA (Ztschr. f. physiol. Ch. **146**. 130; C. **1925**. II. 2060) unter Hinweis auf eine Notiz des Vf. in H. TRUTTWIN, Handb. d. kosmet. Chem., 1920. (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 166. Wien, Univ.) GUGGENHEIM.

E. Biochemie.

Joseph Needham und **Moyle Needham**, *Weitere Mikro-Injektionsstudien über das Oxydations-Reduktionspotential des Zellinnern.* Im Anschluß an frühere Unterss. wurde hier das Oxydations- u. Reduktionspotential des Zellinnern von Amoeba proteus in reiner O_2- u. N_2-Atmosphäre bestimmt, ferner das gleiche am Zellinnern von Nyctotherus cordiformis, u. zwar unter aeroben, wie unter anaeroben Bedingungen. Um Oxydations- oder Reduktionswrkgg. festzustellen, wurden vollständig reduzierte Indicatoren in Amoeba proteus u. bei einigen Verss. in Opalina ranarum eingespritzt. Bei Amoeba proteus wurden keine Besonderheiten in bezug auf die eingespritzten Oxydations-Reduktionspotential-Indicatoren beobachtet, mit Ausnahme einer oxydierenden Fähigkeit dieser Amöbe auf Indicatoren in Leukoform von niedrigerem Oxydations-Reduktionspotential als dem ihren. Das Oxydations-Reduktionspotential ist weitgehend von der Konz. des Sauerstoffs in der umgebenden Atmosphäre abhängig. Bei Nyctotherus cordiformis (eine anaerobe Protozoa) wurde ein inneres p_H von 7,1 u. ein Oxydations-Reduktionspotential von 19,0—20,0 unter aeroben Bedingungen bestimmt, während unter anaeroben Bedingungen Werte von 9,5—10,5 gefunden wurden. (Proc. Royal Soc. London Serie B. **99**. 383—97. Cambridge, Univ., Biochem. Lab.) HAASE.

Adolf Liechti, *Zur Beeinflussung von bioelektrischen Potentialdifferenzen durch die Röntgenstrahlen.* Röntgenstrahlen haben keinen Einfluß auf das Potential von Diffusionsketten, der Ferrocyankupfermembran, der Kollodiummembran, erhöhen das Potential der Ölkette u. der Cremerschen Glaskette. (Biochem. Ztschr. **171**. 240 bis 255. Bern, Physiol. Institut.) MEIER.

E_1. Enzymchemie.

R. Froissard, *Das Papain des Handels. Seine Reinigung.* Es werden Reinigungen durch Fällen mit A. zum Teil unter gleichzeitiger Dialyse vorgenommen. — Für medizin. Verwendung wird das durch einmalige Fällung des Milchsaftes mit A. erhaltene Präparat empfohlen. (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 288—93.) HESSE.

Hans Pringsheim und **Rahel Perewosky**, *Zur Kenntnis der Inulase.* V. Mitt. *über Inulin.* (IV. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **133**. 80; C. **1924**. I. 2339.) Bei Züchtung von Asp. niger sowohl auf Rohrzucker als auch auf Inulin findet man unabhängig von der Dauer des Wachstums eine stärkere Wrkg. der *Saccharase* als der *Inulinase.* — Die frühere Angabe (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 1414; C. **1922**. III. 758), daß Pilzinulinase das desacetylierte Inulinacetat im Gegensatz zu natürlichem Inulin nicht spaltet, wird berichtigt. Das Ferment spaltet beide Substrate in gleicher Weise. Das Gleiche gilt für das Ferment aus Penicillium glaucum. — Bei längerem Wachstum der Pilze wird das Mycel reicher an Inulinase; vom 22. Tage ab verminderte sich der Gehalt an Inulinase wieder. (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 138—46. Berlin, Univ.) HESSE.

C. D. Ingersoll, *Die Hydrolyse von Saccharose durch Saccharase in sehr konzentrierten Lösungen.* I. u. II. I. Da die üblichen Bestimmungsmethoden in konz. Lsgg. große Fehler geben, wird eine besondere Methode ausgearbeitet. Die zu 200 ccm 12 bis 14% Saccharose enthaltende Pufferlsg. (Dinatriumcitrat, $p_H = 5{,}0$) gegebene Saccharaselsg. wird mit einem Rührer gleichmäßig verteilt. Man bestimmt das spezif. Gewicht eines Teiles der Lsg. im Pyknometer. Die Unterbrechung der Enzymwrkg. erfolgt durch Eintragen von 25 ccm in 10 ccm $^1/_5$-mol. Na_2CO_3. — In den konz. Zuckerlsgg. beobachtet man eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, die in keinem Zusammenhang mit der Viscosität der Lsg. ist u. die entweder auf die geringe Konz. des W. oder auf eine hemmende Wrkg. des Rohrzuckers zurückzuführen ist.

II. Glucose u. Fructose hemmen. Die beobachteten Hemmungen sind mit der

Theorie von MICHAELIS u. MENTEN (Biochem. Ztschr. **49**. 343; C. **1913**. I. 1614), gut vereinbar. — α-Methylglucosid hemmt in anderer Art. — In Ggw. des Glucosides ist die an sich verringerte Geschwindigkeit bei Änderung der Konz. an Saccharose von 5—35% prakt. konstant. — Das Optimum der Wrkg. liegt etwa bei $p_H = 5$. (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 264—75. 276—87.) HESSE.

Hans v. Euler und **Sture E. Eriksson**, *Zur Kenntnis der enzymatischen Spaltung des Sinigrins.* Die Spaltung von *Sinigrin* in *Allylsenföl* + Glucose + K_2SO_4 wurde durch Best. der entstehenden H_2SO_4 als Benzidinsulfat verfolgt. Untersucht wurde ein aus dem wss. Extrakt der Senfsamen (Sinapis alba) mit A. erhaltenes Trockenpräparat. Das Optimum der Abspaltung von Sulfat liegt in der Nähe des Neutralpunktes. Es ist wahrscheinlich, daß die „*Sinigrase*“ sich aus einer Sulfoglucosidase u. einer Sulfatase zusammensetzt. (Fermentforschung **8**. 518—23. Stockholm, Hochschule.) HESSE.

Hans v. Euler und **Karl Josephson**, *Einfluß der Hefenvorbehandlung auf die Affinitätskonstanten der Saccharase.* II. VIII. Mitt. *über die Affinitätsverhältnisse der Saccharase.* (VII. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **152**. 66; C. **1926**. I. 3063.) Vorbehandelnde Gärung der Hefe mit Fructose bewirkt keine Änderung der Affinitätskonstanten der Saccharase-Glucosebindung; auch eine Steigerung der Affinität des Enzyms für Fructose wurde nicht beobachtet. — Vorbehandlung mit Galactose hat weder einen Einfluß auf den Gehalt der Hefe an Saccharase, noch auf die Affinitätsverhältnisse dieses Enzyms. Jedoch besitzt so vorbehandelte Hefe ein starkes Gärvermögen für Galactose. (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 10—15. Stockholm, Hochschule.) HESSE.

Ludwig Pincussen, *Fermente und Licht.* IX. *Diastase.* (VIII. vgl. Biochem. Ztschr. **168**. 457; C. **1926**. I. 2709.) Diastase wird durch Licht geschädigt. Es wird nun an Malzdiastase puriss. (MERCK) gezeigt, daß Zugabe nicht belichteter Diastase zu durch Belichtung geschädigtem Enzym eine teilweise Reaktivierung bewirkt. Es scheint, daß die Lichtwrkg. besonders gegen den kolloiden Träger im Fermentkomplex gerichtet ist. (Biochem. Ztschr. **171**. 1—6. Berlin, Städt. Krankenh. am Urban.) HE.

Emil Abderhalden und **Martin Behrens**, *Zur Kenntnis der Wirkung der Tyrosinase.* Bei der Oxydation von *Tyrosin* durch Tyrosinase aus Kartoffeln, Champignons u. Russula emetica ist weder *Tyramin*, noch *Homogentisin*säure als Zwischenprod. anzusehen. — Durch Ausfällen mit A. kann aus dem Glycerinextrakt ein haltbares, aber nicht sehr wirksames Trockenpräparat erhalten werden. (Fermentforschung **8**. 479—86. Halle, Univ.) HESSE.

J. Zaykowsky, *Die Einwirkung des Chymosins auf die Eiweißstoffe der Milch.* II. Mitt. (I. vgl. Biochem. Ztschr. **146**. 189; C. **1924**. II. 673.) Zur Aufklärung der Unterschiede von *Casein* u. *Caseinogen* wurde die spezif. Drehung der Prodd. untersucht. Man findet deutliche Unterschiede zwischen den beiden Substanzen. Die Umwandlung von Caseinogen in Casein durch Labferment bedingt eine chem. Veränderung des Caseinogens. (Fermentforschung **8**. 537—46.) HESSE.

N. M. Pawlowsky und **J. Zaykowsky**, *Die Einwirkung des Chymosins auf die Eiweißstoffe der Milch.* III. Mitt. *Die Fermente bei den neugeborenen Kälbern.* (II. vgl. vorst. Ref.) Das Lab (*Chymase*) wurde aus Fistelsaft aus dem Labmagen eines neugeborenen Kalbes gewonnen. Schon vor der ersten Nahrungsaufnahme findet man das Lab im Magen; die Menge der Chymase wächst mit der Aufnahme der Milch. (Fermentforschung **8**. 547—52. Wologda, Milchwirtschafts-Inst.) HESSE.

A. Blagowjeschtschenski und **N. Ssossjedow**, *Spezifische Wirkungsbedingungen der Invertase von Pflanzenblättern.* Es wurde die Wasserstoffionenkonz. ermittelt, bei der der wss. Auszug aus Blättern der betreffenden Pflanze die höchste spaltende Wrkg. auf Saccharose ausübt. Das Optimum liegt zwischen $p_H = 4{,}5$ (Glycyrrhiza glabra u. Platanus orientalis) u. $p_H = 6{,}6$ (Prangos pabularia). (Bull. de l'Univ. de l'Asie centrale (Taschkent) **10**. 35—37. 1925. Taschkent, Univ.) BIKERMAN.

Helen Miller Noyes, **I. Lorberblatt** und **K. George Falk**, *Studien über Enzymwirkung. XXXIV. Wirkung einiger esterhydrolysierender Enzyme bei verschiedenen Temperaturen.* (XXXIII. vgl. Journ. Gen. Physiol. **8**. 75; C. **1926**. I. 691.) Untersucht wurde die Spaltung einer Anzahl bereits früher untersuchter Ester (l. c.) durch Extrakte aus ganzen Aalen, Forellen, Forelleneiern u. Ricinusbohnen bei Tempp. zwischen 5 u. 55°. Während bei den übrigen Enzymen die Optima bei höheren Tempp. gefunden wurden, zeigten die Extrakte aus Aalen bei 15° größere Wrkg. als bei 37°. Die übrigen in zahlreichen Tabellen niedergelegten Ergebnisse müssen im Original nachgelesen werden. (Journ. Biol. Chem. **68**. 135—50. New York, Roosevelt Hosp.) HESSE.

J. Smorodinzew und **A. Adowa**, *Die Puffer beim Studium der Proteasen. 3. Mitt. Einfluß der Puffer auf das p_H während der Verdauung von Casein nach der Methode von Gross.* (2. vgl. Bull. Soc. Chim. Biol. **7**. 1068; C. **1926**. I. 2009.) Bei der Methode von GROSS entspricht das p_H (1,04) nicht dem Optimum der Pepsinwrkg. (p_H = 1,4—2,2) u. nicht dem Optimum der Caseinverdauung (p_H = 1,5). Mit u. ohne Ggw. von Puffern ändert sich während der Enzymwrkg. das einmal vorhandene p_H nicht. (Bull. Soc. Chim. Biol. **7**. 1154—57. 1925.) HESSE.

von Strasser, *Untersuchungen über das diastatische Ferment im Blute.* Der Gehalt des Serums an diastat. Ferment ist bei Gesunden u. zahlreichen Kranken innerhalb einer geringen Breite konstant. Erhöhungen, meist starke, werden nur bei Erkrankungen des Pankreas gefunden. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **151**. 110—117. Heidelberg, Med. Klinik.) MEIER.

Bernhard Arinstein, *Über eiweißspaltende Fermente der Placenta.* Zum Studium der Frage, ob die bei der Gravidität beobachteten Blutfermente aus zugrunde gegangenen Placentazellen stammen, wurde die bei Zerstörung dieser Zellen durch Autolyse auftretenden Enzyme in ihrer Wrkg. auf spezif. Placentapepton bezw. -Eiweiß u. auf unspezif. Wittepepton bezw. Casein geprüft. Placentapepton wird optimal bei p_H = 7—8, Wittepepton optimal bei p_H = 5—7 gespalten. Es scheint also eine spezif. auf Placentapepton eingestellte *Peptidase* vorhanden zu sein. Eine spezif. Tryptase konnte nicht nachgewiesen werden. Casein wird von Placenta gespalten. (Biochem. Ztschr. **171**. 15—21. Berlin, Städt. Krankenh. am Urban.) HESSE.

E₂. Pflanzenchemie.

Albert Charles Chibnall, *Proteine des Blattcytoplasmas.* Es werden Bestst. der [H˙] des Inhalts von Blattzellen u. der isoelektr. Punkte der darin vorhandenen, fettfrei erhältlichen Eiweißstoffe wiedergegeben u. erörtert (vgl. Biochemical Journ. **20**. 108; C. **1926**. I. 2804). (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 728—32. London, Univ. Coll.) SP.

Susumu Hirai, *Über die Zucker in den Reisschalen.* Zuckergehalt der Reisschalen auf *Saccharose* berechnet: 1,03°/₀ u. 0,16°/₀ reduzierende Zucker. Außer Rohrzucker wurden *d-Glucose*, *d-Fructose* (nicht rein darstellbar) u. *Pentose* nachgewiesen. (Acta scholae med. Kioto **7**. 463. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 491. Ref. ARNBECK.) OPP.

E. V. Lynn, **Arnold Lehman** und **Russell Cain**, *Das flüchtige Öl von Ledum groenlandicum.* Die frische ganze Pflanze gab mit Dampf von 275° dest. 0,013°/₀ Öl, die frischen Blätter 0,035°/₀, entsprechend 0,1°/₀ vom Trockengewicht, während Ledum palustre 0,3—2°/₀ enthält. Der Geruch ist charakterist. u. citralähnlich, Farbe dunkelbernsteingelb, $D._{21,2}$ 0,8998, n_D = 1,4917, Kp. 166—310°, größte Fraktion 185—195°, Fraktion 295—305° ist blau (wohl azulenhaltig). Die bis 250° dest. Anteile hatten gemischt: $D._{24,4}$ 0,8626, l. in W. 3,4°/₀, Phenole 2,8°/₀, Aldehyde 1,7°/₀, $[\alpha]_D$ = +1,21°. Gemischte Fraktionen 255—295°: $D._{24,4}$ 0,8922, l. in W. 5°/₀, Phenole 3,5°/₀, Aldehyde 0,71°/₀. Keine Fraktion gab feste Ausscheidung beim Abkühlen. Das Öl enthält wahrscheinlich Terpene u. Sesquiterpene u. wenig oder keine Diterpene. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 263—65. Univ. of Washington.) ROJAHN.

Nenokichi Hirao, *Über das Terpen und Sesquiterpen von Mitsubazeri.* (Vorl. Mitt.) *Mitsubazeri* ist die volkstümliche Bezeichnung für die zu den Umbelliferen gehörige u. als Küchenkraut benutzte Pflanze *Cryptotaenia japonica Hassk.* Das daraus gewonnene äth. Öl besteht aus einem niedriger sd. *Terpen* $C_{10}H_{16}$ u. einem höher sd. *Sesquiterpen* $C_{15}H_{24}$. Ersteres nennt Vf. *Kryptotänen* (I), letzteres *Mitsubaen* (II). Beide, besonders II, besitzen den der Pflanze eigentümlichen Geruch. Sie liefern keine krystallisierten Bromide, Hydrochloride, Nitrosite oder Nitrosate. Nach der Mol.-Refr. u. der B. eines *Triozonids* enthält I drei Doppelbindungen, von denen zwei konjugiert sein müssen, da nur $2Br_2$ (in Chlf.) addiert werden. Die Spaltung des Triozonids mit W. lieferte CO_2, HCO_2H, Aceton, Acetonperoxyd, Bernsteinsäure u. eine Carbonylverb. von bisher unbekannter Natur. Diese Befunde wären mit den drei nebenst. Formeln vereinbar. Von diesen scheidet die letzte aus, da sie dem Myrcen zukommt, von dem I völlig verschieden ist. I muß also eine der beiden ersten Formeln besitzen. Das Fehlen der Oxalsäure unter den Zers.-Prodd. des Ozonids ist wohl darauf zurückzuführen, daß sie von H_2O_2 weiter oxydiert wird. — II enthält nach der Mol.-Refr. u. Br-Addition zwei Doppelbindungen. Beim Erhitzen mit S auf 180—220° (6 Stdn.) u. nachfolgender Vakuumdest. liefert es *Eudalin* (Pikrat, F. 90°), ist also ein Sesquiterpen vom Eudesmoltypus. Das Ozonid konnte wegen großer Zersetzlichkeit nicht zur Analyse gebracht werden, so daß die Anzahl der Doppelbindungen noch nicht definitiv feststeht. Bei der Zers. desselben mit W. wurden CO_2 u. HCO_2H erhalten.

$(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH:CH_2$

$(CH_3)_2C:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$

$(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:CH_2)\cdot CH:CH_2$

Versuche. Die lufttrockene Pflanze wurde mit Dampf dest., das Destillat ausgeäthert. Ausbeute an Rohöl 128 g aus 1125 kg frischer Pflanze. Mit dem Wachstum der Pflanze scheint der Gehalt an äth. Öl zuzunehmen. Dest. unter 12—15 mm ergab ca. 50% Fraktion 65—75° u. ca. 35% Fraktion 135—145°. — *Kryptotänen*, $C_{10}H_{16}$ (I), bewegliches Öl, Kp.$_{15}$ 67—68°, $D.^{25}{}_4$ 0,8128, $n_D{}^{25} = 1{,}47476$. — *Triozonid*, $C_{10}H_{16}O_9$. Darst. in Chlf. mit ca. 5%ig. Ozon im CO_2-Strom unter starker Kühlung. Fast farbloses, stechend riechendes Öl aus Essigester + PAe. — *Mitsubaen*, $C_{15}H_{24}$ (II), gelbliches Öl, Kp.$_{15}$ 142—143°, $D.^{25}{}_4$ 0,9175, $n_D{}^{25} = 1{,}50381$, $[\alpha]_D{}^{21,9} = +8{,}31$. — *Ozonid*, viscoses Öl aus Chlf. + PAe. (Bull. Chem. Soc. Japan **1**. 74—79. Sendai, Univ.) Lb.

Susumu Hirai, *Über die Purinbasen des Reisembryos.* Aus Reisembryonen lassen sich *Guanin, Adenin* u. *Hypoxanthin* in größerer, *Xanthin* in geringerer Menge darstellen. (Acta scholae med. Kioto **7**. 459—62. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 491. Ref. Arnbeck.) Oppenheimer.

M. H. Carré, *Chemische Studien zur Physiologie der Äpfel.* IV. *Untersuchungen über die Pektinbestandteile der Äpfel.* (III. vgl. Archbold, Ann. of botany **39**. 109; C. **1925**. II. 1768.) Vf. unterscheidet: 1. *Pektosen* (in W. unl. Verbb. in den Zellwänden mit Cellulose vorkommend), 2. *Pektin* (in W. l., beim Zerfall von 1. entstehende Verb., die sich bei der Reife von Früchten bildet u. 8 Methylestergruppen enthalten soll), 3. *pektinige Säuren* (entstehen durch hydrolyt. Zerfall von 1 u. 2 in überreifen Früchten) u. 4. *Pektinsäure* (stabiles Spaltprod. von 1, 2 u. 3, enthält 8 freie Carboxylgruppen, die durch Abspaltung von Methylestergruppen entstehen. Quantitative Best.: Hydrolyse mit NaOH ($^1/_{75}$-n.), mit Essigsäure angesäuert, Fällung der Pektinsäure als unl. Ca-Salz mit $CaCl_2$, Nd. abfiltriert, gewaschen u. bei 100° getrocknet. — Mit der Reife nehmen l-Pektine mehr u. mehr zu, bei Überreife setzt Spaltung ein u. entsprechende Abnahme. Bis zum Beginn der Überreife ist die Gesamtmenge der Pektinsubstanzen konstant, in weiteren Stadien nehmen sie ab, da Spaltprodd., wie Pentosen, Hexosen u. Galakturonsäure entstehen. Bei all diesen Umwandlungen spielen Enzyme eine große Rolle. (Ann. of botany **39**. 811—39. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 491—92. London, Imp. coll. of Sc. a. Techn. Ref. Walter.) Opp.

Paul Picard, *Über Violutosid, ein neues, aus Viola cornuta L. gewonnenes Glykosid des Salicylsäuremethylesters.* Vf. hat gefunden, daß *Viola gracilis* u. *Viola cornuta L*, ein Glykosid des *Salicylsäuremethylesters* enthalten, welches vom Monotropitosid (vgl. BRIDEL, Bull. de la soc. chim. biol. **5**. 918; C. **1924**. II. 1354) verschieden ist. Er nennt es daher *Violutosid.* Zu seiner Gewinnung wurde die zweitgenannte Pflanze mit sd. A. extrahiert, der Extrakt mit wss. Essigester ausgezogen, die wss. Lsg. mit $CaCO_3$, dann Bleiessig gereinigt, das Prod. schließlich aus Aceton + Ä. umkrystallisiert. Erhalten nur 0,01 g aus 1 kg frischer Pflanze. Enthält 3,40% H_2O. F. 168,5° (bloc), $[\alpha]_D = -35,18°$ in W. ($p = 0,1876$, $v = 10$, $l = 2$) oder —36,20° für das wasserfreie Prod. Gibt mit Orcin-HCl die blauviolette Färbung der Pentosen. Spaltung mit sd. 3%ig. H_2SO_4 liefert 75,74% reduzierenden Zucker, also Red.-Index = 418. Der Salicylsäuregehalt wurde zu 31,14% gefunden. Zur fermentativen Spaltung wurden 0,5226 g in 100 ccm W. mit dem Ferment von Cornus sanguinea L. behandelt. Anfangsdrehung —0,378°, Enddrehung +0,310°, B. von 0,2140 g reduzierenden Zuckers (ausgedrückt in Glykose), also enzymolyt. Red.-Index 311. Das Violutosid besteht demnach wie das Monotropitosid aus je 1 Mol. Salicylsäuremethylester u. einer Hexopentose. Aber die Pentose ist nicht Xylose, sondern sehr wahrscheinlich *l-Arabinose,* u. diese scheint mit *Glykose* kombiniert zu sein. Der Zucker müßte also mit der *Vicianose* ident. sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1167—69.) LINDENBAUM.

Zd. Klan, *Über den variierenden Alkaloidgehalt von Hyosciamus niger L.* Der Gehalt an Alkaloiden ist bei verschiedenen Pflanzen sehr verschieden, man findet aber bei üppig gewachsenen Exemplaren durchaus nicht mehr Alkaloide (in %) als bei kleineren Pflanzen. Pflanzen, die im ersten Jahre einen höheren %-Gehalt an Alkaloiden aufweisen, werden im zweiten Jahre alkaloidärmer u. umgekehrt, bei anderen ist der Unterschied in beiden Jahren kaum bemerkbar. Es bleibt zu untersuchen, ob diese großen Schwankungen auf die Bodenbeschaffenheit, Klima oder andere Ursachen zurückzuführen sind. (Časopis Československého Lékarnictva **5**. 16—19. 33—37.) STOJANOVÁ.

Ryo Murachi, *Weitere Studien über die Zusammensetzung der Schimmelpilze.* Vergleich der auf 1. eiweißhaltiger (Bouillon) u. 2. eiweißfreier Kultur gewachsenen Pilze. Pilze von 1. sind reicher an anorgan. Salzen, reicher vor allem an Cl u. an Ca. Mit fortschreitendem Alter steigt der in W. l. Aschenanteil, der in W. u. verd. Säure unl. Anteil sinkt. K- u. Na-Gehalt bleibt, S-Gehalt ist gering, nimmt aber mit dem Alter zu. PO_4 bildet einen Hauptbestandteil der Asche. Ca u. Mg scheinen sich im Pilzorganismus vertreten zu können. (Acta scholae med. Kioto **7**. 423—31. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 337.) OPPENHEIMER.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Ph. Joyet-Lavergne, *Über die Unterschiede der Oxydations-Reduktionspotentiale in den Sporen eines Schachtelhalms: Equisetum arvense.* Werden die Sporen dieses Schachtelhalms mit organ. Farbstoffen oder deren Leukobasen angefärbt, so nehmen sie eine ganz verschiedene Färbung an, u. zwar wird ein Teil nur schwach, ein anderer intensiver angefärbt. Mit den Leukobasen behandelte Sporen zeigen das gleiche Verhalten. Die schwach gefärbten Sporen sind in der Überzahl vorhanden. Sie haben ein geringeres Oxydation-Reduktionsvermögen (r_H) u. sind ♀, während die anderen ♂ sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 980—82.) ENSZLIN.

Carl Neuberg und **Günther Gorr**, *Über die Bildung von Milchsäure durch die Zellen grüner Pflanzen.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **166**. 482; C. **1926**. I. 1824.) Nach einem Überblick über die bisherigen Befunde bei den Unterss. von Pflanzenzellen auf Milchsäure teilen Vff. ihre eigenen Unterss. an Erbsensamen mit, die das *Methylglyoxal* angreifende Ferment in reichem Maße besitzen. Das Ferment wandelt unter Luft-

abschluß in höchstens einem Tage 1—2 prom. Lsgg. des Methylglyoxalhydrats quantitativ in Milchsäure um. Einfluß von Bakterien war ausgeschlossen. 70—80% der theoret. möglichen Milchsäuremenge sind nachgewiesen worden, u. zwar lag die Säure in der rac. Form vor. Vff. erblicken in der leichten u. reichlichen B. von Milchsäure einen Anhalt dafür, daß die im Effekt der alkoh. Gärung sich schon verratende Fähigkeit der grünen Pflanzen zur Glykolyse unter bestimmten Bedingungen auch mit einer Ansammlung von Milchsäure zutage tritt, d. h. mit der Stabilisierung des Intermediärprod. Methylglyoxalhydrat, das sich in der Norm nicht anhäuft oder umlagert, sondern der Restitution unterliegt. Damit ergibt sich eine wesentliche Übereinstimmung im Grundtypus der Kohlenhydratumwandlung für die Zellen der grünen Pflanzen, der Tiere u. der Mikroorganismen. Im Erbsensamen speziell bestehen die beiden glykolyt. Fermentsysteme, das der alkoh. Zuckerspaltung (vgl. NEUBERG u. GOTTSCHALK, Biochem. Ztschr. **160**. 256; C. **1925**. II. 1452) u. das der Milchsäurebildung, nebeneinander. (Naturwissenschaften **14**. 437—39. Berlin-Dahlem.) JOSEPHY.

J. G. Wood, *Selektive Aufnahmen von Chlorionen und Wasseraufnahme durch die Blätter in der Gattung Atriplex.* *NaCl* macht 12—31% der Blatttrockensubstanz aus. Darauf beruht die hohe W.-Aufnahmefähigkeit. Da die Kulturböden nur 0,02—0,87% NaCl enthielten, muß den Wurzelhaaren u. Gewebszellen der genannten Arten eine selektive Permeabilität für Chloride zugeschrieben werden. (Austral. journ. of exp. biol. a. med. **2**. 45—56. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 493. Ref. HÖFLER.) OPP.

R. Combes, *Untersuchung über die herbstliche Wanderung der Stickstoffsubstanzen bei der Eiche, durch Analyse der ganzen Pflanzen.* Es werden die Blätter, Stiele, Zweige u. Äste der Eiche zu verschiedenen Zeiten auf ihren Gehalt an N_2-Stoffen geprüft u. gefunden, daß die Blätter im Verlauf des herbstlichen Welkens über die Hälfte ihres Gehalts an N_2 verlieren. Die Stickstoffsubstanzen wandern in die lebenden Baumteile (Zweige, Äste) u. reichern sich dort an. Der Gesamtgehalt der Pflanze verändert sich während dieser Zeit nicht wesentlich, d. h. der prozentuale Gehalt an N_2 ist in den Pflanzen immer derselbe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 984 bis 987.) ENSZLIN.

Julius Stoklasa und **J. Penkava**, *Über den Chemismus des Zuckerabbaues in der lebenden Pflanzenzelle und den Einfluß der Radioaktivität auf die anaerobe Atmung der Pflanzenorganismen.* Unter Mitwirkung von **J. Bareš**, **V. Černý**, **J. Eger**, **Felix M. Štrupl** u. **V. Vrbensky**. (Vgl. STOKLASA, Dtsch. med. Wchschr. **51**. 1057; C. **1925**. II. 1065.) Nach Anführung u. Erörterung der eigenen u. sonstigen Forschungen auf diesem Gebiete wird über neue Verss. mit sorgfältig ausgearbeiteter u. in allen Einzelheiten geschilderter Methodik berichtet. Sie begründen im ganzen die Ansicht, daß bei dem anoxybiot. Kohlenhydratabbau als erstes intermediäres Prod. *Milchsäure* entsteht. Aus dieser bilden sich weiter A. u. CO_2, aus dem A. *Acetaldehyd* u. aus diesem *Essigsäure*, deren B. hier zum ersten Male festgestellt wird. Diese Prozesse gehen bei 26° schon in 24 Stdn. vor sich. Der Abbau der Milchsäure zu A. u. CO_2 erfolgt durch von den Vff. isolierte glucolyt. Enzyme, ebenso durch die vom Ra produzierten β- u. γ-Strahlen. Der Prozeß spielt sich also ähnlich ab wie die von EULER, LINDBERG u. DALSTRÖM beschriebene Zers. der Glucose durch ultraviolette Strahlen. Die B. von A. aus $CH_3 \cdot CHO$ durch Dismutation wird nicht von der Hand gewiesen, spielt aber eine untergeordnete Rolle. Die B. von $CH_3 \cdot CHO$ aus A. u. von $CH_3 \cdot COOH$ aus jenem geht unter Einw. von paramagnet. Fe vor sich. Während des ganzen anoxybiot. Kohlenhydratumsatzes in der Zelle spielen sich reduktive u. oxydative Phasen ab, so daß man mit NEUBERG u. MEYERHOF Teile der Gärungsprozesse als Oxydoredd. bezeichnen kann.

Das Studium des Einflusses von α-, β- u. γ-*Strahlen* auf den anaeroben Stoffwechsel der höheren Pflanzen u. seine Beziehung zur alkoh. Gärung zeigte, daß die einzelnen

Strahlungen des Ra spezif. Rkk. u. Wrkgg. hervorrufen. β- u. γ-Strahlen unterstützen den anaeroben Stoffwechsel ungemein u. steigern die Produktion von A., α-Strahlen vermindern diese wesentlich, steigern aber die Menge des CO_2, sie bewirken eine oxydative Phase bei dem enzymat. Abbau der Hexosen. Schon außerordentlich kleine Ra-Mengen können in der chlorophyllfreien Zelle höherer Pflanzen reduktive u. oxydative Phasen durch β- bezw. α-Strahlen hervorrufen. Im Zusammenhange damit wird die Bedeutung des K u. des Fe für das Pflanzenwachstum erörtert. (Chemie d. Zelle u. Gewebe **12**. 362—433. Prag, Staatl. Radiolog. Inst.) SPIEGEL.

Hugo Kaho, *Orientierende Versuche über die stimulierende Wirkung einiger Salze auf das Wachstum der Getreidepflanzen.* Vf. versucht, durch systemat. Verss. die unklaren Vorstellungen, die bisher über die Wachstumsstimulation bestehen, zu beseitigen. Er benutzt Weizenkörner, die er mit einer großen Anzahl von Neutralsalzen beizte. In der Hauptsache verwendete er Kaliumsalze, deren die Quellung fördernde Wrkg. bekannt ist, ferner auch Schwermetallsalze u. Salze der alkal. Erden. Als Kontrolle diente reines W., das in den meisten Fällen die bei weitem günstigste Wrkg. ausübte. Nächst dem W. kommen alle Kalisalze, die Art der Anionen scheint keine ausschlaggebende Rolle zu spielen. Die Erdalkalisalze, wie die Schwermetallsalze übten mit Ausnahme von Mangansalzen prakt. keine wachstumsstimulierende Wrkg. aus. Werden Kalisalze im Gemisch mit anderen Salzen angewandt, so konnte man fast stets eine die Quellung hemmende Wrkg. beobachten. (Acta et Comment. Univ. Dorpatensis **8**. A VIII. 7. 17 Seiten. 1925. Tartu, Univ., Pflanzenphysiolog. Labor.) HAASE.

E. Hiltner, *Störungen gesunden Pflanzenwachstums durch unausgeglichene Ernährung.* CO_2-Assimilation u. Nährstoffaufnahme müssen im Einklang stehen. („Kohlensäure-Mineralstoffgesetz".) Durch Zusatz von C läßt sich die schädliche Wrkg. einer Überdüngung ausgleichen. Verss. mit Erlen u. Sojabohnen machen sehr wahrscheinlich, daß die Knöllchenbakterien auch einen Schutz gegen unausgeglichene Nährstoffaufnahme darstellen. (Fortschr. d. Landwirtschaft **1**. 329—37. München, Bayr. Land.-Anst. f. Pflz.) TRÉNEL.

Kurt Noack, *Photochemische Wirkungen des Chlorophylls.* Die *Fluorescenz* des *Chlorophylls,* die auch in den protoplasmat. Chloroplasten besteht, erscheint dem Vf. als Ausgangspunkt für eine chem. Behandlung der *Assimilation.* Durch das folgende wird gezeigt, daß das Chlorophyll sowohl in vitro als auch in der lebenden Zelle bei Belichtung sauerstoffaktivierende Eigenschaften besitzt, die mit seiner Fluorescenz zusammenhängen. Nachdem an Modellverss. das Verh. von *Benzidin* als Sauerstoffacceptor gegen belichtete, fluorescierende organ. Farbstoffe, als solcher wurde *Eosinnatrium* gewählt, untersucht worden war (vgl. weiter unten), wurde die photooxydative Wrkg. des Chlorophylls, das teils in chem. reinen Präparaten, teils als Rohprod. verwandt wurde, untersucht. Sämtliche fluorescierenden Chlorophyllfarbstoffe, auch das künstlich hergestellte *Methyl-* u. *Äthylchlorophyllid,* bewirkten in Mengen von 1 : 500 000 die Photooxydation des in Methylalkohol gel. Benzidins zur höheren Oxydationsstufe, so daß die Lsgg. nach halbstd. Belichtung stark braunrot gefärbt waren. Zusatz von Fe(II)-Salzen beschleunigte die Rk. Mit dem in organ. Lösungsmm. nicht fluorescierenden *Kupferchlorophyll* wurde auch keine Photooxydation des Benzidins erhalten, ebensowenig mit gewöhnlichem Chlorophyll in wss. Lsg., in der es kolloidal gel. ist u. nicht fluoresciert. Somit ist die photooxydative Wrkg. der Chlorophyllfarbstoffe mit ihrer Fluorescenz zwangläufig verbunden. Vf. zeigt weiter, daß dem Chlorophyll auch im Chloroplasten photooxydative Wirksamkeit zukommt, wenigstens soweit es sich um tote oder durch die Behandlung mit dem nicht unschädlichen Benzidin alterierte Chloroplasten handelt. Im Zusammenhang damit steht das Ausbleichen des Chlorophylls in organ. Lösungsmm., in denen es fluoresciert, u. in toten Blättern bei Belichtung, während die grüne Farbe bei Ggw. von neutralem Na_2SO_3 auch bei Belichtung er-

halten bleibt. Auch hier handelt es sich um eine Photooxydation, bei der das Chlorophyll selbst als Acceptor dient, u. zwar so, daß seine photooxydative Energie auf Na_2SO_3 unter Erhaltung des Farbstoffs abgelenkt werden kann, wie das auch bei der Chloroplastenbelichtung in Ggw. von Benzidin der Fall ist. Quantitativ wurde dieser Vorgang an dem durch Abbrühen abgetöteten Wassermoos Fontinalis, das fast ausschließlich aus grünen Blättern besteht, untersucht. Dabei ergab sich, daß die Ausbleichung des Chlorophylls keine vollständige Oxydation zu CO_2, NH_3, W. u. MgO darstellen kann. — Der nächste Schritt der Unters. erstreckt sich auf lebende Blätter. Hier ergab sich aus Verss., in denen die Assimilation entweder durch Kohlensäureentzug oder durch *Phenylurethan* oder *schweflige Säure* gehemmt wurde, daß unabhängig von der Art der Assimilationssistierung die von ihrem n. Endacceptor, der Kohlensäure, abgelenkte photochem. Energie des Chlorophylls eine photooxydative Wrkg. auf das Protoplasma u. die Chloroplastenfarbstoffe selbst ausübt. Ferner ist dadurch die gegenüber belichteten grünen Pflanzen besonders hohe Giftigkeit der schwefligen Säure in dem Sinne erklärt, daß die Ursache des Absterbens u. Ausbleichens keine direkte Wrkg. der schwefligen Säure, sondern eine Folgeerscheinung der durch diese bewirkten Assimilationshemmung darstellt. Diese Befunde weisen auf die Beteiligung von Schwermetallsalzen an der Assimilation hin, erstens weil in den Verss. in vitro eine starke Beschleunigung der Photooxydation mit dem auch in den Chloroplasten nachgewiesenen Eisen wie auch mit Mangan erzielt wurde, zweitens weil die Assimilationshemmung durch SO_2 auf Hemmung einer Schwermetallkatalyse zurückzuführen sein wird. Für die letzte Annahme spricht die Tatsache, daß die beschleunigende Wrkg. von $^1/_{20000}$ Mol. Ferroammoniumsulfat auf die Benzidinoxydation mittels belichteten Eosins durch $^1/_{800}$ Mol. $NaHSO_3$ vollständig, durch $^1/_{1600}$ bis $^1/_{12800}$ Mol. teilweise gehemmt werden kann. — Weiter zeigte sich bei Belichtungsverss. in vitro, daß die Carotinoide als Acceptor für die photooxydative Energie des Chlorophylls dienen können. Man kann daher vermuten, daß auch unter den natürlichen Verhältnissen in der Carotinoiden Oxydationspuffer gegeben sind, denen die Abfangung der photochem. Energie des Chlorophylls bei Störung des n. Gleichgewichts der Außenfaktoren, d. h. bei etwaigem Lichtüberfluß gegenüber der verfügbaren CO_2, zufällt.

Verh. von Benzidin als Acceptor gegenüber belichtetem Eosinnatrium. Wird eine gesätt. wss. Benzidinlsg. in Ggw. einer Eosinmenge von 1 : 30000 stark belichtet, so bräunt sich die Lsg. allmählich; bei Zusatz von z. B. 0,03% *$MnCl_2$* oder *$MnSO_4$* tritt in wenigen Min. eine dunkelviolette Braunfärbung mit darauffolgender Ausfällung violetter Flocken auf. Mn-Salze allein sind ohne Wrkg., ebensowenig findet im Dunkeln eine Rk. statt. Die bei der photooxydativen Einw. von Eosin auf Benzidin gebildeten Prodd. gehen über die Oxydationsstufe des Benzidinblaues hinaus, wahrscheinlich entstehen Stoffe nach Art des Diphenochinondiimins (vgl. Madelung, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 626 [1911]). Durch Zusatz eines beliebigen Halogensalzes läßt sich die beschleunigte Photooxydation auch genau zur *Benzidinblau*stufe führen. Nach weiterer Belichtung geht das Benzidinblau in das genannte violette Oxydationsprod. über. — An Stelle von Mn(II)-Salzen bewirken auch *Fe*(II)- u. *Cu*-Salze eine Beschleunigung der Photooxydation. Während jedoch bei den Mn-Salzen ungefähr Proportionalität zwischen katalyt. Wrkg. u. Salzmenge (mit einer unteren Grenzdosis) in Ggw. von 6—8% $MgCl_2$ besteht, bewirken bei den Fe-Salzen nur ganz geringe Mengen in Ggw. von $MgCl_2$ starke Benzidinblaubildung; größere Fe-Mengen wirken sogar hemmend. $CuSO_4$ gab in Ggw. von $MgCl_2$ ohne weiteres Benzidinblaubildung als Dunkelrk. u. zwar herab bis zu einer Cu-Menge von $^1/_{400000}$ Mol. Cu pro l. Kleinere Mengen gaben keine Dunkelrk., jedoch ließ sich mit ihnen nach Eosinzusatz u. Belichtung Benzidinblaubildung bis herab zu $^1/_{400000000}$ Mol. Cu pro l erzielen. Ähnliche Unterschiede wurden von Tomaschek (Ann. der Physik [4] **65**. 189; C. **1921**. III. 854) u. Tiede u. Reinicke (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 666;

C. **1923**. I. 1306) bei der Aktivierung der Phosphorescenz von Zinksulfid- u. Erdalkaliphosphoren durch Mn, Fe u. Cu gefunden. Demnach besteht eine Parallele zwischen Beschleunigung der Photooxydation fluorescierender Farbstoffe u. Aktivierung der Phosphorescenz von Phosphoren, auf die POHL u. GUDDEN den Vf. aufmerksam gemacht haben. (Naturwissenschaften **14**. 383—89. Erlangen.) JOSEPHY.

R. H. Dastur, *Die Beziehung zwischen Wassergehalt und Photosynthese.* Zwischen *W.*-Gehalt u. CO_2-Assimilation der Blätter verschiedener Pflanzenarten bestehen, wie aus Bestrahlungsverss. hervorgeht, gesetzmäßige Beziehungen. (Ann. of botany **39**. 769—86; Ber. ges. Physiol. **34**. 493. Ref. ARNBECK.) OPPENHEIMER.

Jaan Port, *Über die Wirkung der Neutralsalze auf das Durchdringen der OH'-Ionen durch das Pflanzenplasma.* II. (I. vgl. Biochem. Ztschr. **166**. 105; C. **1926**. I. 1822.) Die Verss. wurden an Kronblättern von Viola tricolor ausgeführt. Das Durchdringungsvermögen der OH-Ionen durch das Plasma war bei gleichem p_H-Wert, bei NH_4OH u. bei CH_3NH_3OH ident. unter der Einw. der benutzten Neutralsalze. Die NH_4-Salze fördern bei den genannten schwachen Basen das Eindringen in das Plasma nach der Anionenreihe: CNS, NO_3, Cl, SO_4; trotzdem diese Salze den p_H-Wert stark herabsetzen. Die Alkali- u. die Mg- wie Ca-Salze hemmen stark das Eindringen. Ferner konnte festgestellt werden, daß alle Salze einer Gruppe bei gleichem p_H-Werte stets gleich wirkten. — Anders war die Wrkg. der Neutralsalze bei Verwendung von *KOH.* Nur Mg-Salze hemmen das Eindringen der OH-Ionen, alle anderen Salze fördern mehr oder weniger stark. (Biochem. Ztschr. **170**. 377—85. Tartu (Dorpat), Pflanzenphysiolog. Labor.) HAASE.

Norma E. Pfeiffer, *Mikrochemische und morphologische Studien über den Einfluß des Lichtes auf die Pflanzen.* Die Verss. wurden an verschiedenen *Tomatenarten* durchgeführt. Untersucht wurden die Früchte, die Blätter u. die Stengel. Bei kurzer Belichtung ergab sich, daß nur wenig Kohlehydrat u. wenig Eiweiß gebildet worden war, ebenso war das Gesamtwachstum geringer. Bei längerer Belichtung nahmen die Kohlehydratreserven erheblich zu, aber die Eiweißproduktion wie die Gewebeproduktion nahm nicht im gleichen Ausmaße zu. Die stärkste Entwicklung war bei einer Belichtungsdauer von 12 Stunden erreicht, bei 17-std. Einw. waren bereits wesentliche Schädigungen zu bemerken. Bei fortdauernder Belichtung werden die Blätter dünner u. die Assimilationsfähigkeit derselben läßt merklich nach. Für die Wurzeln scheint in groben Zügen dasselbe zu gelten wie für die in der Luft befindlichen Teile. (Botanical Gazette **81**. 173—95. Yonkers [N. Y.].) HAASE.

E. A. Cooper und **G. E. Forstner**, *Die baktericide Wirkung der Nitrosoverbindungen.* (Vgl. Biochemical Journ. **18**. 941; C. **1925**. I. 104.) Aromat. Nitrosoverbb. greifen B. coli wesentlich leichter an, als B. fluorescens liquefaciens bezw. B. fluorescens non-liquefaciens, während die Phenole vorwiegend die beiden letzteren angreifen. *Nitrosoanilin* reagiert chem. mit Globulin, WITTEs Pepton, Gelatine u. Albumin, wobei sich die Rk. durch Titration mit Titantrichlorid verfolgen läßt. *Nitrosophenol* gibt mit einer Reihe von Proteinen, Aminosäuren u. Biuret Farbrkk. chem. Natur, von Nucleinsäuren wird die Verb. aus wss. Lsg. absorbiert. Das Nitrosophenol läßt sich wie folgt quantitativ bestimmen. Eine frisch bereitete Lsg. von 10 ccm 10% KJ u. 10 ccm konz. HCl wird zu 10 ccm der zu titrierenden alkoh. oder wss. Lsg. gegeben, 10 Min. aufbewahrt u. das freie Jod mit Thiosulfat u. Stärke titriert. Die Titration läßt sich in Lsgg. von 0,05—10% Nitrosophenol ausführen u. ist auf ca. 1% genau. 1 Mol. Nitrosoverb. machen $2 J_2$ frei, was der Gleichung:

$$HO \cdot C_6H_4NO + 4KJ + 4HCl = HO \cdot C_6H_4NH_2 + H_2O + 2J_2 + 4KCl$$

entsprechen würde. Die Verss. sprechen für eine chem. Grundlage der baktericiden Wrkg. der Nitrosoverbb. im Gegensatz zu der phys.-chem. Wirkungsweise der phenol. Desinfektionsmittel. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T. 94—96. Birmingham, Univ.) TAU.

Waldemar Gohs, *Eine neue Theorie der Bakteriophagenwirkung und ihre Beziehung zu Immunität, Anaphylaxie und Verdauung.* IV. Mitt. *Theorie der Anaphylaxie.* (III. vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **45**. 413; C. **1926**. I. 1824.) (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I **47**. 1—16. Wien.) SP.

Melchiorre Declich, *Zur Biochemie der Meningokokken.* Synthet. Nährböden gaben bei Züchtung der Meningokokken keine gleichmäßigen Resultate. Vf. bevorzugt einen vereinfachten KUTSCHER-Agar. Unter den für üppiges Wachstum wesentlichen Faktoren wird der Zusatz nativer Eiweißkörper, z. B. von Ascites, der aber vollkommen frei von Galle sein muß, hervorgehoben, ferner Feuchtigkeits- u. Alkalinitätsgrad des Nährbodens. Die gewöhnlich leichte Isolierung der Meningokokken aus Cerebrospinalfl. kann durch Mischinfektion kompliziert werden; man kann dann zur Differenzierung die Zuckernährböden von v. LINGELSHEIM oder die Blutagarplatten nach ZEISSLER u. GASSNER verwenden. Eine Konservierung der Meningokokken scheint mittels einer mit Bierhefeextrakt u. Ascitesfl. bereiteten weichen Gelatine zu gelingen, die zur Erhaltung von Anaerobiose mit Paraffinöl überschichtet wird. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. I. **98**. 354—69. Florenz, Univ.) SP.

I. Minkewitsch und **I. Zuckermann**, *Zur Kenntnis des Haemotoxins von Bac. mesentericus vulgatus.* 5 ccm Bouillon wurden mit 0,25 ccm defibriniertem Kaninchenblut u. 0,25 ccm gewaschenen roten Blutkörperchen versetzt u. mit Bac. mesentericus vulgatus besät. Man bestimmte die Zeit bis zum Farbenumschlag ins olivengrün bezw. schätzte den Hämolysegrad zu verschiedenen Zeiten. Die Hämolyse verläuft rascher bei höheren (bis 45°) Tempp. u. in festen Nährböden. Das hämolyt. Ferment ist thermostabil (30 Min. bei 100°), filtrierbar (durch Chamberland-Pasteursche Kerze), erzeugt im Kaninchen kein Antihämolysin. — Die hämolyt. Wrkg. der Filtrate wird nicht durch ihre Alkalinität bedingt. (Arch. Sc. biolog. St. Pétersb. **25**. 261—66. 1925. St. Petersburg, Inst. f. exp. Med.) BIKERMAN.

Hans Fischer und **Hans Hilmer**, *Über Koproporphyrinsynthese durch Hefe und ihre Beeinflussung.* IV. Mitt. (III. Mitt. vgl. H. FISCHER u. FINK, Ztschr. f. physiol. Ch. **150**. 243; C. **1926**. I. 1826.) Mit Verss. von **Lindner** u. **Pützer**. Eine Hefereinkultur, die reichlich Koproporphyrin gebildet hatte, erzeugte nach Abdekantierung in porphyrinfreien Nährböden bei Ggw. von Fe-Salzen Hämin. Brauerei- u. Bäckerhefe verhielten sich ähnlich. Koprophämin ließ sich nicht feststellen. In einem Pyridinextrakt frisch getrockneter Gerste läßt sich bei sofortiger Unters. das Hämochromogenspektrum feststellen. Destilliert man jedoch das Pyridin ab, so tritt ein brauner Farbstoff auf, der nicht mehr in enger Beziehung zum Hämochromogen steht. Bei der Behandlung des Hämochromogens mit $NH_2 \cdot NH_2$-Eg. konnte einmal das Koproporphyrinspektrum nachgewiesen werden. Auch bei der Extraktion von gekeimter Gerste mit Eg. ließ sich Porphyrin — Kämmerers oder Koproporphyrin — nachweisen. In der keimenden Gerste u. zwar hauptsächlich in den Wurzeln findet sich primär wahrscheinlich das Hämin. Vff. glauben, daß in n. Hefe neben dem Hämin Koproporphyrin in geringer Menge erzeugt wird, bei der künstlichen Fortzüchtung tritt dann die Häminsynthese in den Hintergrund. Es erfolgt fast ausschließlich B. von Koproporphyrin. Es bestünden somit analoge Verhältnisse wie beim Porphyrinuriker. In Bestätigung früherer Verss. konnte aus autolysierter Hefe Koproporphyrin als Ester krystallisiert werden. Die Isolierung gelang schon aus 1 kg Hefe. Der spektr. nachweisbare Koproporphyringehalt von frischer Hefe ist jedoch zu gering, um eine Isolierung zu gestatten. Die mögliche B. von Koproporphyrin aus Hämin in der autolysierten Hefe ließ sich experimentell — bei Gärung von 1 kg Hefe bei Ggw. von Blutfarbstoff — nicht nachweisen, indem wohl ein verstärktes Porphyrinspektrum auftrat, Koproporphyrin aber nicht krystallisiert werden konnte. Diese Tatsache deutet demnach auf das V. von den mit Koproporphyrin spektr. ähnlichen, mit ihm jedoch nicht ident. Porphyrinen, wie sie auch bei der alkal. Blutfäulnis vorkommen (H. FISCHER,

HILMER, LINDNER u. PÜTZER, Ztschr. f. physiol. Ch. **150**. 44; C. **1926**. I. 1429). Daß das Cytochrom KEILINs eine Vorstufe des bei der Hefeautolyse entstehenden Koproporphyrins ist, halten Vff. für möglich, jedoch nicht für erwiesen. In 1 l Bier läßt sich die Anwesenheit von Koproporphyrin feststellen, Protoporphyrin u. Hämin nicht regelmäßig. 500 g Weizenmehl lieferten ein auf Koproporphyrin stimmendes Spektrum. In autolysierten Regenwürmern fand sich kein Koproporphyrin, jedoch n. Blutfarbstoff. Tigerkot ergab Kämmerers u. Koproporphyrin, Blut von Ringelnattern gewöhnliches Hämin. Bei fleischloser Kost geht der Porphyringehalt des Harns stark herunter, ohne ganz zu verschwinden. Nach Einnahme von rohem Fleisch trat stets eine Zunahme ein, ebenso nach Einnahme von Blut. Das Koproporphyrin entstammt jedoch nicht dem Blutfarbstoff, sondern wahrscheinlich dem Serum, da auch dieses eine Zunahme des Koproporphyrins herbeiführt. Nach Eingabe von Koproporphyrin gelangt der Farbstoff vom 2. Tage an im Harn zur Ausscheidung. Nach Eingabe von 300 g Spinat ergab sich eine intensive Vermehrung des Porphyrins. Aus gefaulter menschlicher Lunge ließ sich kein Koproporphyrin krystallisieren, nur amorphes Porphyrin mit spektr. Werten des Hämato- bezw. Koproporphyrins. Bei perniciösen Anämien trat Koproporphyrin im Harn u. Kot meist vermehrt auf. (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 167—214. München, Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

Viktor Bermann und **Emil Kulp**, *Phosphorsäure im Gärungsprozeß.* Vorläufige Mitteilung. Im Anfang der Gärung entsteht aus Glucose u. P_2O_5 der Ester u. bleibt während der ganzen Zeit der Gärung vorhanden. Die Assimilation des P_2O_5 durch die Hefezelle verläuft nicht regelmäßig, wie aus einem Diagramm ersichtlich ist. (Chemické Listy **19**. 79—82.) STOJANOVÁ.

Emil Abderhalden, *Weitere Studien über die durch Trockenhefe herbeigeführte alkoholische Gärung.* Die Verss. ergeben, daß bisher kein Beweis dafür vorliegt, daß Trockenhefe Zucker vergären kann, ohne daß lebensfähige Zellen vorhanden sind. (Fermentforschung **8**. 574—78. Halle, Univ.) HESSE.

Herbert Davenport Kay, *Mitteilung über die Veränderung in den Endprodukten bakterieller Gärung als Folge vermehrten gebundenen Sauerstoffs im Substrat.* Es wurde festgestellt, daß auch die Oxydationsprodd. der Zucker, *Gluconsäure, Glucuronsäure* u. *Zuckersäure* durch viele Organismen der Coli-Typhusgruppe leicht vergoren werden. Dabei sind qualitativ die durch *B. coli communis* (I) u. *B. lactis aerogenes* (II) erzeugten Prodd. derselben Art wie bei Vergärung von Glucose oder Mannit, quantitativ zeigen sich aber erhebliche Unterschiede je nach der chem. Natur des Substrats. Mit wachsendem O-Gehalt desselben sinkt die Erzeugung von *A.* unter Zunahme von *Essigsäure* u. *Bernsteinsäure.* Vom ersten werden bei Fehlen einer —CH(OH)·CH_2OH-Gruppe nur noch Spuren gefunden. Die B. von *Milchsäure* zeigt Unregelmäßigkeiten. Ihr Maximum trat bei I mit Glucose ein, bei II erst mit Gluconsäure. *Acetylmethylcarbinol* wurde durch II aus Zuckersäure nicht mehr gebildet. Intermediäre B. eines nicht reduzierenden Kohlenhydrats, die mit I bei Glucose auftritt, ließ sich bei Gluconsäure nicht feststellen. Ggw. von *Pepton* im Substrat modifiziert die Mengen der Endprodd. erheblich. (Biochemical Journ. **20**. 321—29. London, LISTER Inst.) SPIEGEL.

Emil Abderhalden, *Über den Einfluß von Piperazinen und Piperazinderivaten auf die Vergärung von Traubenzucker durch Hefe.* Um die Frage zu prüfen, ob *Piperazine* als wirksames Prinzip der *Vitamine* in Frage kommen, wurde die Einw. dieser Körper auf die alkoh. Gärung studiert. Es ergab sich, daß die Gärung durch *Piperazin, Dimethylpiperazin* u. *Leucylpiperazin* gefördert wird. (Fermentforschung **8**. 530—32. Halle, Univ.) HESSE.

L. Rosenow, *Einige physikalisch-chemische Versuche über die Wirkung organotherapeutischer Präparate auf die alkoholische Gärung.* Die früher (Biochemical Journ. **160**. 269; C. **1925**. II. 1992) gemachte Beobachtung, daß der Einfluß des Thyreoidins auf die alkoh. Gärung durch den l. Teil des Präparates hervorgerufen wird, veranlaßte

zu einer Unters. des Elektrolytgehaltes der Präparate. Untersucht wurde die spezif. Leitfähigkeit der Wasserextrakte, aus der sich ergab, daß Thyreoidin-POHL, Thyreocrin u. Thyreodin-ARMOUR Elektrolyte enthalten u. daß die Förderung der Gärfähigkeit dem Gehalt an Elektrolyten parallel geht. (Fermentforschung **8**. 533—36. Minsk, [Weißrußland] Staatsuniv.) HESSE.

M. Rosenblatt und **A. (J.) March**, *Über die Wirkung des Mangans auf die alkoholische Gärung.* Bei der Beobachtung des Einflusses von geringen Mengen *Mn* auf die Alkoholgärung in Anwesenheit von verschiedenen Heferassen (Bäckerei-, Wein-, Bier- u. Cidrehefen), sowie auch ohne lebendige Hefe (Mazerationssaft nach LEBEDEW) stellte es sich heraus, daß das Mn im allgemeinen nicht stimulierend wirkte, sondern in vielen Fällen sogar hemmend. Das Mn wurde in Form von Nitrat u. Sulfat zu den sterilisierten Lsgg. hinzugegeben. Der Verlauf der Gärung wurde durch Wägung des entwichenen CO_2 bestimmt. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit wurde die Gärung unterbrochen, u. zwar in allen angesetzten Proben gleichzeitig, u. dann wurde der restliche Zucker bestimmt. Ferner wurde der Einfluß der Konz. von zuckerigem Substrat auf die Wrkg. des katalyt. Metalles untersucht u. gefunden, daß von einer aktivierenden Wrkg. des Mn bei höheren Zuckerkonzz. wenig beobachtet werden konnte, eher eine hemmende Wrkg. Der Zucker scheint nach Ansichten der Vff. einen regulierenden Einfluß auf die Wrkgg. des katalysierenden Metalles auszuüben. Eine Deutung der Verss. im Anschluß an analoge Beobachtungen wird gegeben. (Biochem. Ztschr. **170**. 344—54. Journ. Chimique de l'Ukraine **2**. Techn. Teil. 50—64. Odessa, Technikum für angew. Chem.) HAASE.

Fred Berry und **Leo F. Ey**, *Untersuchungen über Milchzucker vergärende Bakterien.* Das Fehlen von Gliedern der Coligruppe, die gegen Methylrot positiv, bei der Rk. von VOGES-PROSKAUER positiv sich verhalten, in *Grundwasser* ist ein Zeichen für dessen gute Beschaffenheit, ihre Ggw. kann aber nicht als schlüssiger Beweis für fäkale Verunreinigung betrachtet werden. Diese Rkk. haben daher für die Beurteilung von Brunnenwässern nur sehr beschränkte Bedeutung. (Amer. Journ. Publ. Health **16**. 494—99. Columbus [O.], Ohio State Dep. of Health.) SPIEGEL.

Carlos A. Sagastume, *Eigenschaften einer neuen Hefe.* Die als „*Saccharomyces Citrullicola*" bezeichnete Bakterienart, deren Eigenschaften genauer beschrieben sind, zeichnet sich dadurch aus, daß sie gegen große Schwankungen des pH-Wertes (3,5—8,4) ihres Nährbodens unempfindlich ist. Sie entwickelt sich auf pepton-, glukose-, saccharosehaltigen Stoffen zwischen 7 u. 49°; Licht u. photodynam. Sensibilisatoren begünstigen die Entw. der Kulturen. Gegen Antiseptika ist Sacch. Citrullicola sehr widerstandsfähig, sie vergärt Glucose langsam, aber nicht Saccharose, Lactose, Lävulose oder andere Zucker. (Anales Asoc. Quim. Argentina **13**. 440—43. 1925.) HANTKE.

E₄. Tierchemie.

Harold John Channon, *Die biologische Bedeutung des unverseifbaren Bestandteiles von Ölen.* I. *Versuche mit dem ungesättigten Kohlenwasserstoff, Squalen (Spinacen).* *Squalen*, $C_{30}H_{50}$, wird von Ratten aus der Nahrung teilweise resorbiert. Dadurch steigt die Menge unverseifbarer Substanz in der Leber bis zum 2,6-fachen der Norm, die Menge des Cholesterins darin um ca. 100%. Das Squalen kann in Form seines HCl-Anlagerungsprod. aus den Lebern isoliert werden. Seine Menge u. die des Cholesterins genügen aber nicht völlig, um die Vermehrung des Unverseifbaren zu erklären. Die physiol. Bedeutung dieser Beobachtungen wird erörtert. Üble Wrkgg. hatte die Verfütterung von Squalen bei der Ratte nicht. (Biochemical Journ. **20**. 400—08.) SPIEGEL.

Harold John Channon und **Guy Frederic Marrian**, *Die biologische Bedeutung des unverseifbaren Bestandteils von Ölen.* II. *Ein in der Säugetierleber vorhandener nicht identifizierter Kohlenwasserstoff.* (I. vgl. vorst. Ref.) Den Vff. gelang der Nachweis eines hoch ungesätt. KW-stoffs in der Leber von Mensch, Rind, Schaf, Pferd u. Schwein.

In reinem Zustande wurde er noch nicht erhalten, da er unter 2 mm Druck nicht unzers. dest. Es wurden ein krystallin. *Hydrochlorid* vom F. 128° mit ca. 31% Cl u. ein festes, in Ä. unl. *Bromid* mit ca. 68% Br erhalten. Vom Squalen erscheint der KW-stoff danach verschieden. (Biochemical Journ. **20**. 409—18. London, Univ. Coll.) SPIEGEL

N. Troensegaard und **B. Koudahl**, *Die Acetylierung der Proteine des Blutes* VII. (VI. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **142**. 35; C. **1925**. I. 2008.) Die verschiedenen Proteine geben bei der Acetylierung sehr verschiedene Ausbeuten der vom Acetylprotein losgel. u. von den Vff. als „*Acetylbasen*" bezeichneten Fraktion. Die größten Ausbeuten liefern die Proteine des Blutes, besonders *Globin* u. *Globulin*. Die Acetylierung erfolgt in 2 Stufen: 1. durch längeres Erwärmen mit Eg. + CH_3COCl, 2. durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat. Zur Beschleunigung des 1. Vorganges wird HBr zugesetzt. Nach der 1. Acetylierung werden die in Ä. l. Basen extrahiert, da die gebildete HCl zerstörend einwirkt. Die Acetylbasen werden nach den Lösungsmm. als PAe., CS_2-, Ä.-, Bzl.- u. Chlf.-Basen bezeichnet. Die in % des Gesamt-N ausgedrückten maximalen Ausbeuten an Acetylbasen verteilen sich bei den verschiedenen Proteinen wie folgt:

	PAe.	CS_2	Ä.	Bzl.	Chlf.
Globin	4	23	9	13	51
Serum-Globuline . . .	6,7	18	10	26	39,3
Serum-Albumin . . .	6	13	8	26	47
Gliadin	0,2	6	3	24	67
Gelatine	0,4	3	3	13	80,6

Der in Chlf. gel. Anteil ist das *Acetylprotein* u. als Differenz von der abgespaltenen Basenmenge berechnet. *Fibrin* gab eine ähnliche Verteilung wie Globuline. Einzelheiten über die Durchführung der Acetylierung u. die Extraktion vgl. Original. Die PAe.-, CS_2- u. Ä.-Fraktionen können durch Vakuumdest. gereinigt werden. Bis 25% des Gesamt-N der Proteine sind so destillierbar. Die PAe.-Fraktionen sind alle destillierbar. Die CS_2- u. Ä.-Fraktionen enthalten dagegen einen nicht destillierbaren Anteil. Von den bei verschiedenen Tempp. abgetrennten Fraktionen wurde der N-, C-, H- u. O-Gehalt, die Acetylzahl u. das Mol.-Gew. bestimmt. Hierüber, sowie über die errechneten Formeln vgl. die tabellar. Zusammenstellung im Original. Die *Acetylbasen* haben einen ungesätt. heterocycl. Charakter. Mit Alkali entstehen Basen von pfefferminzartigem Geruch. $KMnO_4$ wird bei sodaalkal. Rk. sofort entfärbt. Mit $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4CHO$ + HCl starke Farbrk. Mit Titansäure in konz. H_2SO_4 (Phenolreagens) Rot- u. Braunfärbung. Ammoniakal. Ag-Lsg. wird reduziert. Alkal. $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. liefert krystallin. in Ä. l. Ndd. Mit Ausnahme des niedrigst sd. Anteils geben alle Fraktionen Skatolrk. Die Ä.- u. CS_2-Fraktionen sind besonders N-reich u. enthalten 20—24% N. Die Bzl.-Fraktion der Acetylbasen der Blutproteine läßt sich im Vakuum nicht destillieren. Sie sind in Essigester l. Analyt. Daten vgl. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 93 bis 110.) GUGGENHEIM.

N. Troensegaard und **B. Koudahl**, *Cholesterin als prostethische Gruppe im Serum-Globulin.* VIII. (VII. vgl. vorst. Ref.) Mit den Globulinen des Serums werden weder Cholesterin noch Phosphatide gefällt, wenn sie vor dem Serum-Albumin abgeschieden werden. Sie fallen erst bei der Abscheidung des letzteren aus angesäuerter Lsg. aus. Die Serum-Albumine ergaben 3% rohe Cholesterinester u. 1% rohe Lecithine. Wird das Blut bei der Abscheidung des Fibrins stark geschlagen, so erhöht sich der Cholesterin- u. Phosphatidgehalt der Serum-Albumine, indem wahrscheinlich aus den Blutkörperchen Lipoide frei werden. Auch die Globuline weisen dann Ä.-l. Bestandteile auf. Aus der PAe.-Fraktion der Acetylbasen der Serumglobuline ließen sich *KW-stoffe* isolieren, welche aus einem in den Globulinen vorhandenen Cholesterinkomplex stammen. Ausbeute etwa 2% des Globulins. Die in Ä. u. PAe. ll. KW-stoffe

wurden in 3 Fraktionen getrennt, unl. in A., wl. in k. A. u. ll. in A. u. im Vakuum fraktioniert. Über die Elementaranalysen der bei den verschiedenen Tempp. aufgefangenen Destillate vgl. Original. Sie entsprechen im wesentlichen einem *KW-stoff* $C_{16}H_{28}$. Die Cholesterinrkk. sind negativ. Br wird nicht addiert. Unter den Spaltprodd. des mit Acetylchlorid u. Essigsäureanhydrid behandelten Cholesterins wurde eine Fraktion mit der Formel $C_{16}H_{28}[O(CH_3CO)]_{0,9}$ durch fraktionierte Dest. abgetrennt. Daraus wird geschlossen, daß die Serumglobuline einen festgebundenen Cholesterinkomplex enthalten, der mit dem Protein durch das die OH-Gruppe tragende C-Atom verknüpft sein soll, weil bei der Spaltung der Globuline KW-stoffe erhalten werden, während beim Acetylierungsabbau des Cholesterins die OH-Gruppe intakt bleibt. Vff. glauben, daß der Abbau des Cholesterins durch Acetylierung zur Aufklärung von dessen Konst. beitragen könne. Die Cholesterinkomponente läßt sich aus dem Serum-Globulin weder mit methylalkoh. KOH, noch mit wss. HCl abspalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 111—18. Kopenhagen.) GUGGENHEIM.

William Küster, *Über den Blut-, Blatt- und Gallenfarbstoff.* Zusammenfassende Darst. der Forschungsergebnisse bzgl. der drei genannten Farbstoffe unter Erörterung ihrer Konst. Wiedergabe in kürzerer Form nicht möglich. (Chemie d. Zelle u. Gewebe **12**. 323—47. Stuttgart, Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

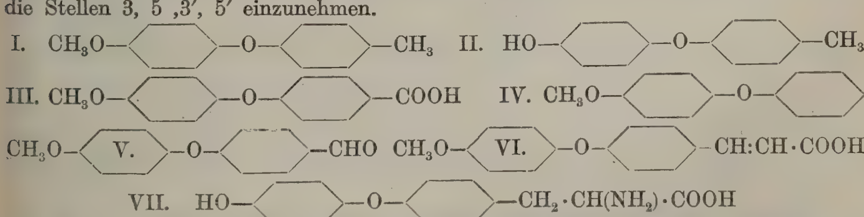
H. Munro Fox, *Über ein neues Porphyrin.* Obgleich das *Chlorocruorin* in seinem Verh. dem Hämoglobin sehr ähnelt, enthält es doch einen anderen Grundkern. Die beiden Hämatine aus Hämoglobin u. Chlorocruorin enthalten beide Fe, aber zwei verschiedene Porphyrine. Die Darst. der letzteren erfolgte nach der Methode von NENCKI zur Darst. von Hämatoporphyrin. Verd. Spirographisblut wurde mit Eg. (1 Teil) + Ä. (3 Teile) extrahiert, die Eg. mit **W.** ausgewaschen u. der zurückbleibende äth. Extrakt von *Chlorocruorohämatin* zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde (in Ggw. von etwas Na-Sulfit, um Oxydation des Porphyrins zu verhindern) in HBr-Eg. gel., das *Porphyrin* ausgeäthert u. schließlich mit HCl (1 Teil HCl + 3 Teile W.) aufgenommen. Hämatoporphyrin wurde zum Vergleich aus Hämin mit HBr-Eg. dargestellt. Das neue Porphyrin unterscheidet sich durch sein Spektrum (Tabellen im Original) deutlich von den schon bekannten Porphyrinen. Wegen seiner Löslichkeit in Chlf. ist es der Gruppe II der Porphyrine (Einteilung nach FISCHER) einzureihen. (Nature **117**. 49—50. Cambridge, Zoolog. Labor.) ZANDER.

Charles Robert Harington, *Die Chemie des Thyroxins.* I. *Isolierung des Thyroxins aus der Schilddrüse.* Da das Verf. KENDALLS zur Isolierung des Thyroxins, dessen von jenem aufgestellte Formel Vf. kritisiert, sehr mühsam u. zeitraubend ist, suchte Vf. Verbesserungen. Das von ihm ausgearbeitete Verf. hat folgende Grundzüge: Das Material wird zunächst der Hydrolyse mit 10%ig. $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$-Lsg. unterworfen. Die beim Stehen ausgeschiedene Fällung wird mit 2%ig. NaOH-Lsg. gekocht, mit Überschuß von Na_2SO_4 versetzt, die filtrierte Lsg. mit HCl angesäuert u. der entstandene Nd. ebenso, wie der aus dem Filtrat von jener ersten Fällung durch HCl erhaltene in NH_3-Fl. gel., mit $Ba(OH)_2$ versetzt u. nach Austreiben des NH_3 18 Stdn. auf Dampfbad unter Rückfluß gekocht (Temp. nicht $>100^0$). Der abfiltrierte Nd. wird in sd. verd. NaOH mit starker Na_2SO_4-Lsg. behandelt, die danach filtrierte Lsg. im Sieden mit 50%ig. H_2SO_4 eben gegen Congo angesäuert u. einige Minuten gekocht, bis der anfangs flockige Nd. schwerer u. körnig wird. Er wird nach Abkühlen abfiltriert, in n. NaOH-Lsg. gel., A. bis zu einer Konz. von 80% zugefügt, die filtrierte Lsg. sd. mit 33%ig. Essigsäure angesäuert. Die Reinigung erfolgt über das wl. Na-Salz. — Die Ausbeute nach diesem Verf. beträgt 1,2—1,3 g Rohprod., etwas über 1 g ganz reinen Thyroxins aus 1 kg trockener Schilddrüse. — *Thyroxin* hat nicht die von KENDALL angegebene Zus., sondern $C_{15}H_{11}O_4NJ_4$, Dunkelfärbung 220°, F. 231—233° (Zers., Entw. von J_2), unl. in W. u. den gewöhnlichen organ. Lösungsmm., l. in k., nicht zu konz. Alkalien, in Ggw. von Alkalien oder Mineralsäuren, nicht aber von Essigsäure,

l. in 90⁰/₀ig. A. Das Fehlen von opt. Aktivität ist wahrscheinlich auf Racemisation bei der Hydrolyse zurückzuführen. (Biochemical Journ. **20**. 293—99.) SPIEGEL.

Charles Robert Harington, *Die Chemie des Thyroxins. II. Konstitution und Synthese von Desjodothyroxin.* (I. vgl. vorst. Ref.) Das Desjodothyroxin, $C_{15}H_{15}O_4N$ in dem die 4 J-Atome des Thyroxins durch H ersetzt sind, wird am besten durch katalyt. Red. mittels des Pd-$CaCO_3$-Katalysators von BUSCH u. STÖVE gewonnen, es gibt Millonsche u. Ninhydrinrk., entwickelt mit N_2O_3 den gesamten N, bildet Salze mit Säuren u. Alkalien, ist daher wahrscheinlich eine α-Aminosäure mit mindestens 1 Phenolgruppe u. vermutlich 2 Benzolkernen. Schmelzen mit KOH bei 250⁰ in offenem Gefäße ergab *p-Oxybenzoesäure,* eine *Verb.* $C_{13}H_{12}O_2$ mit 1 phenol. OH (Monobenzoylderiv.) u. wenig *Hydrochinon* neben NH_3 u. *Oxalsäure,* bei 310⁰ in H_2 p-Oxybenzoesäure u. Hydrochinon in guter Ausbeute wieder neben NH_3 u. Oxalsäure. Bei erschöpfender Methylierung verhielt sich Desjodothyroxin ähnlich wie Thyroxin; das völlig methylierte Prod. (Betain) verlor beim Kochen mit Alkali leicht $(CH_3)_3N$ unter B. einer ungesätt. *Säure* $C_{16}H_{14}O_4$ mit 1 OCH_3, die mit $KMnO_4$ neben Oxalsäure eine neutrale *Verb.* $C_{14}H_{12}O_3$ lieferte, die Semicarbazon u. Phenylhydrazon bildet, nach dem Verh. ihres Oxims gegen PCl_5 (B. eines Nitrils vom F. 107,5⁰) ein Aldehyd ist u. bei weiterer Oxydation mit $KMnO_4$ in die *Säure* $C_{14}H_{12}O_4$ übergeht. Die Formel des Desjodothyroxins läßt sich danach auflösen in $HO\cdot C_{12}H_8O\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. Unter der Annahme, daß in der Gruppe $C_{12}H_8O$ 2 Phenylreste durch 1 O verknüpft seien, wurden synthet. Verss. unternommen.

Durch Kondensation von p-Bromanisol nach dem Verf. von ULLMANN u. STEIN mit dem K-Salz des p-Kresols in Ggw. von Kupferbronze resultierte *4-(4'-Methoxyphenoxy)-toluol* (I.). Dieses gab beim Kochen mit HJ *4-(4'-Oxyphenoxy)-toluol* (II.), ident. mit der in der KOH-Schmelze gewonnenen *Verb.* $C_{13}H_{12}O_2$ (vgl. oben), beim Kochen mit $KMnO_4$ die *4-(4'-Methoxyphenoxy)-benzoesäure* (III.), ident. mit der bei endgültiger Oxydation des Spaltprod. aus methyliertem Desjodothyroxin erhaltenen *Säure* $C_{14}H_{12}O_4$ (vgl. oben). Entsprechend wurde p-Bromanisol mit dem K-Salz des Phenols kondensiert zu *(4-Methoxyphenoxy)-benzol* (IV.); der daraus nach GATTERMANNS HCN-Methode erhaltene *4-(4'-Methoxyphenoxy)-benzaldehyd* (V.) (er geht bei Oxydation in III. über) war ident. mit dem beim Abbau des Desjodothyroxins erhaltenen *Aldehyd* $C_{14}H_{12}O_3$ u. gab bei der Perkinschen Synthese die *4-(4'-Methoxyphenoxy)-zimtsäure* (VI.), ident. mit der aus methyliertem Desjodothyroxin erhaltenen *Säure* $C_{16}H_{14}O_4$. Schließlich wurde aus dem Aldehyd V. das Desjodothyroxin selbst auf 2 Wegen synthetisiert: a) Nach der Methode von SASAKI durch Kondensation mit Glycinanhydrid in Ggw. von Essigsäureanhydrid u. $NaC_2H_3O_2$ u. Kochen des Prod. mit HJ u. rotem P; b) Nach der Methode von WHEELER u. HOFFMANN durch Kondensation mit Hydantoin u. weitere Behandlung wie bei a). In beiden Fällen war die resultierende Aminosäure (VII.) ident. mit dem natürlichen Desjodothyroxin, dessen Konst. als *β-[4-(4'-Oxyphenoxy)-phenyl]-α-aminopropionsäure* (*p-Oxyphenyläther des Thyrosins*) damit erwiesen ist. Im Thyroxin scheinen nach den Ergebnissen noch unvollendeter Verss. die J-Atome die Stellen 3, 5 ,3', 5' einzunehmen.



V e r s u c h s t e i l. *Desjodothyroxin,* $C_{15}H_{15}O_4N$ (VII.), Bündel von Nadeln oder Prismen (aus verd. Lsg.), F. bei raschem Erhitzen 253—254⁰ (Zers.), swl. in W., A. u.

anderen organ. Lösungsmm. Die *Salze*, sowohl mit Säuren wie mit Alkalien, sind l. in A., die Säuresalze zwl. in W. *HCl-Salz*, dünne Tafeln (aus verd. HCl), F. 237—239° (Zers.). — *4-(4'-Methoxyphenoxy)-toluol*, $C_{14}H_{14}O_2$ (I.), Tafeln (aus verd. A.), F. 47—48°. — *4-(4'-Oxyphenoxy)-toluol*, $C_{13}H_{12}O_2$ (II.), Blättchen (aus Leichtpetroleum), F. 72—73°, beim Wiedererhitzen 56—57°, wl. in h. W., ll. in den meisten organ. Lösungsmm. *Benzoylderiv.*, Bündel von Nadeln u. Prismen (aus Leichtpetroleum), F. 75—77°. — *4-(4'-Methoxyphenoxy)-benzoesäure*, $C_{14}H_{12}O_4$ (III.), Tafeln (aus verd. A.), F. 177°. — *(4-Methoxyphenoxy)-benzol*, $C_{13}H_{12}O_2$ (IV.), bewegliches Öl, Kp. 293—296°. — *4-(4'-Methoxyphenoxy)-benzaldehyd*, $C_{14}H_{12}O_3$ (V.), Nadeln oder Prismen (aus Leichtpetroleum), F. 60,5°. *Oxim*, Blättchen (aus Leichtpetroleum), F. 74—75°. *Semicarbazon*, Tafeln, F. 210—211°. *Phenylhydrazon*, blaßgelbe Nadeln, F. 135—136°. — *4-(4'-Methoxyphenoxy)-zimtsäure* $C_{16}H_{14}O_4$ (VI.), Blättchen (aus verd. A.), F. 175,5°, swl. in W., etwas leichter l. in A. *Na-Salz* u. *K-Salz*, swl. in k. W. *Methylester*, $C_{17}H_{16}O_4$, Blättchen (aus $CH_3 \cdot OH$, worin k. swl.), F. 128,5°. — *Kondensationsprod. von 4-(4'-Methoxyphenoxy)-benzaldehyd mit Glycinanhydrid*, $C_{32}H_{26}O_6N_2$, gelbe rechtwinklige Tafeln (aus viel Eg.), F. 286—287°, swl. — *4-(4'-Methoxyphenoxy)-benzalhydantoin*, $C_{17}H_{16}O_5N_2$, blaßgelbe Nadeln (aus Eg.), F. 211°. — *4-(4'-Methoxyphenoxy)-benzylhydantoin*, $C_{17}H_{18}O_5N_2$, aus dem vorigen in alkal.-alkoh. Lsg. durch Na-Amalgam, rechtwinklige Tafeln (aus verd. A.), F. 177,5°. — *4-(4'-Oxyphenoxy)-benzylhydantoin*, $C_{16}H_{16}O_5N_2$, Würfel (aus verd. A.), F. 245—246°. — *β-[4-(4'-Methoxyphenoxy)-phenyl]-α-aminopropionsäure*, $C_{16}H_{17}O_4N$, Nadelbüschel, Dunkelfärbung 210°, F. 220—221° (Zers.). (Biochemical Journ. **20**. 300—313. London, Univ. Coll. Hosp.) SPIEGEL.

E_5. Tierphysiologie.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen.* Nr. 83. **V. Calvo-Criado**, *Nachweis der Entstehung von Kohlenhydraten aus Fett und Abhängigkeit derselben von der Leber.* (82. vgl. ASHER u. KICHIKAWA, Biochem. Ztschr. **163**. 176; C. **1926**. I, 708.) Die bei früheren Unterss. ausgearbeitete Methodik, Tiere prakt. kohlenhydratfrei zu machen (vgl. ASHER u. TAKAHASHI, Biochem. Ztschr. **154**. 444; C. **1925**. I. 1222), gibt die Möglichkeit zur Entscheidung der vorliegenden Frage. Nach dieser Methodik, nur noch wenig modifiziert, behandelte Ratten zeigten auf Zusatz von Fett zur Nahrung entweder an den Tagen dieses Zusatzes oder sofort darauf erhebliche Steigerung der Zuckerausscheidung im Harn. Die N-Ausscheidung blieb an den Tagen der Zuckermaxima entweder konstant oder zeigte sogar relative Minima; der Quotient D/N erreichte Maximalwerte. Es kann danach nur B. des Zuckers aus Fett in Frage kommen. Sie trat besonders deutlich hervor bei geringfügigem Zusatz von Rohrzucker; dieser versetzt die Leber in einen für die Umbildung hinreichend funktionstüchtigen Zustand. (Biochem. Ztschr. **164**. 76—96. 1925.) SPIEGEL.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen.* Nr. 84. **George M. Curtis**, *Untersuchungen über den respiratorischen Stoffwechsel bei Arbeit in seiner Beziehung zu den Drüsen mit innerer Sekretion.* (83. vgl. vorst. Ref.) Unterss. an Ratten mittels eines neuen App., der den Gasstoffwechsel bei der Arbeit zu untersuchen gestattet, ergaben bei einer annähernd gleichmäßigen Laufarbeit von 1 km je Stde. beim erwachsenen männlichen Tier eine Erhöhung gegen den Ruhewert um 81% bei der CO_2-Ausscheidung, um 64% beim O_2-Verbrauch. Der gesteigerte respirator. Quotient läßt darauf schließen, daß ein erheblicher Teil der zur Arbeit notwendigen Energie von den Kohlenhydraten geliefert wird. Die Beziehungen zwischen Arbeitsleistung u. innerer Sekretion werden auf der hier gewonnenen Grundlage in späteren Mitteilungen behandelt werden. (Biochem. Ztschr. **164**. 97—109. 1925. Bern, Univ.) SPIEGEL.

William Veale Thorpe, *Versuche über die chemische Natur des oxytocischen Prinzips der Pituitaria.* Es wird der Nachweis geführt, daß die Zerstörung des oxytoc. Prinzips des Hypophysenhinterlappens durch Trypsinpräparate in der Tat auf deren Trypsin

u. nicht auf der darin enthaltenen Lipase beruht, da sie auch durch lipasefreie Präparate eintritt. Dadurch wird die Annahme einer Peptidbindung im wirksamen Prinzip gestützt. — *Lipasefreies Trypsin* wurde aus frischem Schweinepankreas gewonnen, indem das Trockenpulver 5 Tage mit 0,1%ig. Essigsäure bei Zimmertemp. digeriert, der abzentrifugierte Auszug in die 10-fache Menge 95%ig. A. gegossen, die Fällung noch mit Aceton behandelt wurde. (Biochemical Journ. **20**. 374—78. Mt. Vernon [Hampstead], Nat. Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

Ernst Laqueur, **P. C. Hart** und **S. E. de Jongh**, *Fernere Mitteilungen über Menformon, das Hormon des Ovarialsystems.* (*Reaktivierender Einfluß auf senile Mäuse, antimaskuline Wirkung, Einfluß auf den Stoffwechsel.*) (Vgl. LAQUEUR, HART, DE JONGH u. WYSENBEEK, Koninkl. Akad. von Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**. 1270; C. **1926**. I. 2715.) 1. Bei einigen senilen weiblichen Mäusen, die seit Wochen keine spontane Brunst mehr gezeigt hatten, ließ sich solche durch 3 innerhalb eines Tages gegebene Injektionen von Menformon hervorrufen. — 2. Bei 3 männlichen Ratten wurde das Wachstum der Geschlechtsorgane durch Einspritzungen von Menformon im Vergleich mit Brudertieren, denen Leberextrakt eingespritzt wurde, gehemmt. Bei diesen Tieren war die Thymus verkleinert, die Nebenniere vergrößert. — 3. Bei kastrierten weiblichen Ratten zeigte sich nach Einspritzung von Menformon deutliche Steigerung des Stoffwechsels, ohne Behandlung oder nach solcher mit Leberextrakt keine oder viel geringere. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 329—35. Amsterdam, Univ.) SP.

Ottfried Fellner, *Über die Ursache der Ungerinnbarkeit des Menstrualblutes.* Eine aus Corpus luteum gewonnene, in Säuren, A. u. W. l. Substanz verhindert, dem Blut zugesetzt, die Gerinnung. Die gleiche Substanz ist in der Placenta, der Uterusmucosa u. im Menstrualblut vorhanden. Vermutung, daß es sich um ein vom Corpus luteum produziertes, durch den Uterus zur Ausscheidung kommendes *Hormon* (kein Lipoid) handelt, das auch ins Blut kommt u. dieses ungerinnbar macht. (Zbl. f. Gyn. **48**. 2745—47. 1924; Ber. ges. Physiol. **32**. 814. 1925. Wien, Inst. f. allg. u. exp. Path. Ref. BORGER.) OPPENHEIMER.

George R. Love, *Der Mechanismus des primären Sinkens des Blutdrucks nach Adrenalininjektion.* Die primäre Blutdrucksenkung bei *Adrenalin*-Injektion ist am Herzen selbst bedingt, u. zwar hauptsächlich durch zentrale, ferner aber auch durch periphere Vagusübererregung. (Journ. of lab. a. clin. med. **11**. 24—34. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 432. Urbana, Univ. of Illinois. Ref. FROMHERZ.) OPPENHEIMER.

Folke Nord, *Die Bedeutung des Glykokolls und Peptons für die Wirkung des Adrenalins und Insulins auf die Glykämie beim Kaninchen.* Weder Glykokoll noch Pepton, die an isolierten Organen, wie am ganzen Tier die Adrenalingefäßwrkg. verstärken, haben auf die Adrenalinblutzuckerwrkg. Einfluß. Möglicherweise, das soll noch entschieden werden, verlängern sie die Adrenalinhyperglykämie. Dagegen wirken beide Substanzen deutlich antagonist. (bei subcutaner Injektion) auf Insulin. Auf welche Weise, kann nur vermutet werden. Vielleicht durch die Zuckermobilisation, die sie an sich schon bewirken, vielleicht durch Beeinflussung des Nebennierenmarks. (C. r. soc. de biologie **93**. 1185—88. 1925. Upsala, Pharmak. Inst). OPPENHEIMER.

Gunnar Ahlgren, *Mikrorespirometrische Untersuchungen über die Hormonwirkung. I. Insulin.* Insulin fördert die Gewebsoxydation, gemessen mit Methylenblau- oder Dinitrobenzolmethode. Mittels Mikrorespirometer findet man das gleiche, aber nicht mit WARBURGS Gewebsschnitten. — Froschmuskulatur zerkleinert u. kurz ausgewaschen wurde 2—3 Stdn. nach der Tötung des Tieres im Mikrorespirometer 30 Min. beobachtet. Weder Insulin allein noch Glucose allein steigern den Gasausaustausch, dagegen *Insulin* u. *α,β-Glucose.* (Skand. Arch. f. Physiol. **47**. 271—74. Lund.) MÜLLER.

Gunnar Ahlgren, *Mikrorespirometrische Untersuchungen über die Hormonwirkungen. II. Adrenalin.* (I. vgl. vorst. Ref.) O_2-Verbrauch u. CO_2-B. zerkleinerter Froschmuskulatur werden durch 10^{-7}—10^{-11} Adrenalinverdd. deutlich gesteigert, durch höhere Konzz. erniedrigt. (Skand. Arch. f. Physiol. **47**. 275—80. Lund.) MÜLLER.

Gunnar Blix, *Zur Frage der Spezifität der Insulinwirkung.* Bestätigung von AHLGREN (vgl. vorvorst. Ref.), daß Insulin bei Zusatz von α,β-Glucose die Atmung der Froschmuskulatur steigert. Von 21 untersuchten Kohlehydraten wirkt nur *Mannose* ebenso wie Glucose. (Skand. Arch. f. Physiol. **47**. 292—301. Upsala, Lund.) MÜLLER.

Kurt Karger, *Untersuchungen zur Frage der Einwirkung des Insulins auf den Kohlehydratstoffwechsel.* Der beim zuckerkranken Menschen einsetzende 2. Anstieg des Blutzuckers, auf eine 2. Gabe Dextrose, der beim n. Menschen ausbleibt, wird auch durch Insulininjektionen nicht verhindert. (Verh. d. dtsch. Ges. f. inn. Med. **1925**. 339—43; Ber. ges. Physiol. **34**. 505. Ref. HILDEBRANDT.) OPPENHEIMER.

Ivo Mačela, *Trypsinwirkung auf Insulin.* Unter Trypsineinw. wird Insulin optimal bei p_H 8,6 inaktiviert; reaktiviert wird es durch Veränderung der p_H-Werte (2,8). Injektion des reaktivierten Insulins führt nie zu Krämpfen u. zu keiner Blutzuckersenkung unter 45 mg. (Časopis lékařů českých **64**. 1515—18. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 417. Toronto, Prag. Ref. BABÁK.) OPPENHEIMER.

I. L. Chaikoff, **J. J. R. Macleod**, **J. Markowitz** und **W. W. Simpson**, *Die Zeitbeziehung der Veränderungen, die als Resultat der Insulininjektion auf pankreasexstirpierte Tiere im Blute auftreten.* Der Inhalt deckt sich mit dem eines früheren Ref. (Amer. Journ. Physiol. **74**. 36; C. **1926**. I. 426). (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. V. 63—69. 1925. Univ. of Toronto.) SPIEGEL.

J. Markowitz und **W. W. Simpson**, *Der Zuckerstoffwechsel eines diabetischen (pankreasexstirpierten) Hundes während der Trächtigkeit und nach der Insulinbehandlung.* (Vgl. MARKOWITZ, Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **18**. Sect. V. 141; C. **1925**. I. 1506. Vgl. auch vorst. Ref.) Während der Trächtigkeit nahm die N-Ausscheidung ab, offenbar infolge Retention durch die Föten. Die Zuckerausscheidung blieb während der ganzen Trächtigkeitsperiode konstant. Die geringe Menge Insulin, die durch die Föten ausgeschieden werden konnte, kommt sonach auf die Glucosebilanz, die durch die große Menge injizierten Insulins beeinflußt wird, nicht zur Geltung. Nach der Geburt trat Hypoglykämie auf, die sich durch die Annahme einer Entziehung von Zucker für die Milchbildung erklären läßt. Schließlich stellte sich der Zustand vor der Trächtigkeit wieder her. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. V. 71—77. 1925. Univ. of Toronto.) SPIEGEL.

J. Markowitz, *Eine Mitteilung zur Wirkung des Insulins auf den Blutzucker des Geflügels.* (Vgl. vorst. Reff.) Bei Hühnern wird durch Injektion von Insulin der Blutzucker erniedrigt, aber weniger als bei Säugetieren. Andererseits treten bei jenen die Symptome der Hypoglykämie bei wesentlich höherem Blutzuckerspiegel — über 0,15% — auf. Mit der höheren Körpertemp. der Vögel scheint die geringere Wrkg. des Insulins nicht zusammenzuhängen. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. V. 79—81. 1925. Univ. of Toronto.) SPIEGEL.

I. L. Chaikoff, *Insulin und Glykogenolyse.* (Vgl. vorst. Reff.) Bei erstickten Kaninchen war der Blutzucker erhöht, das Glykogen der Leber, nicht aber das der Muskeln vermindert. Wurde vor der Erstickung Insulin gegeben, so wurde außer in Fällen, wo Krämpfe auftreten, das Leberglykogen nicht vermindert u. blieb der Blutzucker auf n. oder geringerer Höhe. In den Krampffällen ergab sich Verminderung des Leberglykogens fast bis zum Verschwinden. In den Muskeln braucht das Glykogen auch bei Insulinkrämpfen nicht völlig zu verschwinden; dies ist nur dann zumeist der Fall, wenn die Tiere an den Krämpfen sterben, wonach sich dann in der Leber noch merkliche Mengen fanden. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. V. 83—90. 1925. Univ. of Toronto.) SPIIEGEL.

E. F. Müller und **H. B. Corbitt**, *Ein Vergleich intradermaler und subcutaner Insulininjektionen bei Gegenwart von Suprarenin.* Werden Insulin u. Suprarenin an verschiedenen Stellen injiziert, so erweist sich die intracutane Anwendung der subcutanen überlegen, bei Verwendung gemeinsamer Lsg. die subcutane, soweit nicht gegenseitige Neutralisation eintritt. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 21—24. 1925. New York.) SPIEGEL.

Sophie Kolodziejska und **Casimir Funk**, *Die Rolle des Insulins beim Phosphorstoffwechsel.* Die Veränderungen in der Verteilung des P im Blute unter dem Einflusse des Insulins geben kein richtiges Bild seiner Einw. auf den Gesamt-P-Stoffwechsel. Eine solche scheint kaum zu bestehen. Denn bei Verss. über die Verteilung des P auf Harn u. Fäces unter P-haltiger u. P-freier Kost mit u. ohne Insulin ergaben sich keine merklichen Unterschiede, ebensowenig, wenn die ganzen Tiere nach P-freier Kost analysiert wurden. (Biochemical Journ. **20**. 392—94. Warschau [Polen], Staatl. Schule f. Hygiene.) SPIEGEL.

Lucien Cornil und **L. Jochum**, *Wirkung eines spermabildenden Extrakts auf die diabetische Glykosurie und Polyurie.* Unter dem Einfluß von injizierten Hodenextrakten geht die Zucker- u. W.-Ausscheidung von Diabetikern zurück. Der Mechanismus der Wrkg. wird nicht diskutiert, aber an die Tatsache erinnert, daß KORENCHEVSKY u. CAN insulinähnliche Substanzen aus Hoden erhalten haben. (C. r. soc. de biologie **94**. 671—72. Nancy, Clin. méd. du Prof. ETIENNE.) OPPENHEIMER

Maurice B. Visscher, *Eine kritische Studie über das Vorkommen eines Isomeren der d-Glucose im Blut.* Vf. wiederholt zunächst die Verss. von WINTER u. SMITH (Journ. Phys. **57**. 100; C. **1923**. I. 709). 100 ccm Blut werden zur Entfernung der Eiweißstoffe mit 100 ccm 10%ig. Na-Wolframatlsg. u. 100 ccm $^2/_3$-n. H_2SO_4 versetzt, filtriert, im Vakuum bei 40° auf ca. 5 ccm eingeengt, mit 150 ccm A. die Wolframsäure entfernt u. wiederum auf ca. 10 ccm im Vakuum eingeengt (Verf. I.). Diese Fl. dient zu den opt. Messungen. — In einer II. Versuchsreihe wurde statt $^2/_3$-n. H_2SO_4 $^1/_1$-n. H_2SO_4 verwendet. — In einer III. Versuchsreihe wurden die Eiweißstoffe mit Uranchlorid gefällt. — Zu den Verss. diente in der Hauptsache Rinderblut, ferner Oxalatblut von Mensch, Kaninchen u. Hund. Die Resultate stimmen im wesentlichen bei diesen Blutarten überein. Die Glucose wurde nach den Verff. von FOLIN-WU sowie von SHAFFER-HARTMANN, die [H˙] colorimetr. u. elektrometr. bestimmt.

Berechnet man auf Grund des der Glucose zugeschriebenen Red.-Vermögens der Fl. die spez. Drehung der opt. akt. Substanz, so ergibt sich für die nach dem I. Verf. gewonnenen Lsgg. folgender Verlauf der Drehungsänderung. Die Anfangsdrehung liegt in allen Fällen wesentlich tiefer als die der d-Glucose u. war einmal sogar negativ, steigt dann mehr oder weniger stark an, um in manchen Fällen wieder allmählich abzusinken. Arbeitet man nach Verf. II, so erhält man ganz andere, aber untereinander viel besser übereinstimmende Ergebnisse. Die Anfangsdrehungen liegen viel höher, sogar höher als die für d-Glucose berechneten, u. ändern sich nicht mehr erheblich. — Das gleiche Bild erhält man aus den Beobachtungen, die an den nach dem III. Verf. bereiteten Lsgg. gemacht wurden.

Vf. zieht daraus den Schluß, daß das opt. Verh. der nach dem I. Verf. hergestellten Lsgg. nicht allein durch die Glucose bedingt wird, sondern noch durch andere Substanzen (Eiweißstoffe oder deren Abbauprodd.), die dabei nicht vollständig gefällt worden sind. Die Annahme einer instabilen γ-Glucose im Blut hält Vf. daher für unbegründet. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 59—68.) OHLE.

Alberto Aggazzotti, *Das Chlornatrium des Blutes bei der Ermüdung.* Nach Anstrengungen sinkt der Cl-Wert, u. zwar leicht gegenüber den Höheruhewerten, stark gegenüber Tieferuhewerten. Der niedrigste Wert (bei 2 besonders unternehmenden Touristen) wurde mit 0,43% notiert. (Arch. di fisiol. **22**. 465—72. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 369. Monte Rosa. Ref. SCHMITZ.) OPPENHEIMER.

Hans Goffart, *Beitrag zur Kenntnis der Oxyhämoglobinkrystalle placentaler Säugetiere.* Oxyhämoglobin kann in allen Systemen, das trikline ausgenommen, krystallisieren. (Zool. Jbch., Abt. f. allg. Zool. u. Physiol. d. Tiere **42**. 193—242. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 296. Münster, Zool. Inst. Ref. KÜRTEN.) OPPENHEIMER.

Alfred Gigon, *Über die chemische Zusammensetzung des Blutes unter verschiedenen Stoffwechselbedingungen.* Bei hungernden Kaninchen steigt (3.—5. Tag) N u. C im Gesamtblut nach einem Abfall wieder an. Nach *Dextrose*-Zufuhr an einem nüchternen Organismus C-Anstieg, N- u. W.-Abfall. Verhältnis C/N steigt, p_H-Veränderung nach der sauren Seite. Dextrose am 3.—5. Hungertag gegeben, bewirkt C-Anstieg wie beim Nüchternorganismus, aber Blut-N steigt ebenfalls u. p_H bleibt konstant. C/N kann sinken. Daraus folgert Vf., daß Zucker vom nüchternen Tiere anders als vom hungernden verarbeitet wird. Der Diabetiker verhält sich wie der Hungernde. Während der nüchterne Organismus nur Zucker ohne N verbraucht, benötigt Hungertier u. Zuckerkranker N zur Zuckerverwertung (Steigerung des Blut-N u. Verhältnis C/N). *Insulin* läßt beim Nüchterntier C u. N sinken, beim Hungertier nur C, während N ansteigt. Genau so verhält es sich beim Diabetiker. *Adrenalin* erwies sich nicht als uneingeschränkter Insulinantagonist, weil es beim Nüchterntier genau wie Insulin N zum Steigen bringt. (Verh. d. dtsch. Ges. f. inn. Med. **1925**. 308—11; Ber. ges. Physiol. **34**. 367. Basel, Univ. Ref. KÜRTEN.) OPPENHEIMER.

B. Stuber und **E. Proebsting**, *Weitere Untersuchungen über die gefäßaktive Substanz des Blutes.* Fortsetzung der Studien (vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Med. **41**. 263; C. **1924**. II. 502). Nach Enteiweißung mit Oxalsäure wurden mit Pikrinsäure u. Pt krystallisierende Salze dargestellt, die mit der gefäßverengernden bezw. -erweiternden Substanz auf Grund der pharmakolog. Eigenschaften Beziehungen zu haben scheinen. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Pyrrolderiv. (Verh. d. dtsch. Ges. f. inn. Med. **1925**. 416—17; Ber. ges. Physiol. **34**. 384. Ref. SCHÖN.) OPPENHEIMER.

Charles Spencer Williamson und **Harold N. Ets**, *Der Wert des Eisens bei der Anämie. Eine experimentelle Untersuchung.* Kein Einfluß der Zufuhr anorgan. Fe auf die Hämoglobinbildung (Reihenverss. an Ratten). (Arch. of internal med. **36**. 333—54. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 578. Chicago. Ref. BEHRENS.) OPPENHEIMER.

Ferenc Sternberg, *Die Verteilung der Gesamthämoglobinmenge zwischen den einzelnen Fraktionen der roten Blutkörperchen.* Durch fraktionierte Lsg. der Blutkörperchen durch steigende NaCl-Konzz. u. Best. des Hämoglobingehalts der abzentrifugierten Lsg. wird festgestellt, daß die Blutkörperchen normalerweise sehr verschiedene Resistenz haben u. der Gehalt der verschieden resistenten Körperchen verschieden groß ist. Der Färbeindex der weniger empfindlichen Zellen ist größer, der weniger resistenten kleiner als die Einheit. (Orvosképzés **15**. 154—58. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 517. Ref. KARCZAG.) OPPENHEIMER.

Eric Ponder und **Walter Phillips Kennedy**, *Der hemmende Einfluß von Zuckern auf die Saponinhämolyse.* (Vgl. KENNEDY, Biochemical Journ. **19**. 318; C. **1925**. II. 1059.) Quantitative Unterss. über die Hemmung der Saponinhämolyse durch *Glucose* zeigten, daß sie nach einem schon für Saccharose, gewisse Alkalien u. Aminosäuren beschriebenen Typus verläuft. Hemmung verschiedenen Grades erfolgt bei menschlichen Zellen als Testobjekt auch durch *Mannose, Lactose, Saccharose, Trehalose, Maltose, Raffinose, Arabinose, Xylose, Rhamnose,* bei Hammelblutkörperchen durch Xylose u. Arabinose nicht. Bei keinem Zucker wurde beschleunigende Wrkg. ohne Ggw. von Säure gefunden. (Biochemical Journ. **20**. 237—42. Edinburgh, Univ.) SPIE.

Walter Phillips Kennedy, *Die Wirkung von Neutralsalzen auf Hämolyse.* (Vgl. vorst. Ref.) In einem hämolyt. System aus Zelle, *Saponin* u. NaCl wirkt Hypotonismus hemmend. Vergleich von Systemen, die Salze verschiedener Kationen (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba) enthielten, ergab Gleichungen, die mit den allgemeinen Gleichungen für Hemmung u. Beschleunigung übereinstimmen im Gegensatze zu den Befunden

von HÖBER (vgl. HÖBER u. NAST, Biochem. Ztschr. **60**. 131; C. **1914**. I. 1354). (Biochemical Journ. **20**. 243—46. Edinburgh, Univ.) SPIEGEL.

József Csapó und **Sámuel Henszelmann**, *Die Alkalibindung des Blutserums.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **167**. 38; C. **1926**. I. 2716.) Bei gesunden Kindern bindet 100 ccm Serum 730—910 ccm $^1/_{100}$-n. Lauge, wovon auf 1$^0/_0$ Eiweiß durchschnittlich 100 ccm $^1/_{100}$-n. Lauge entfallen. Die Alkalibindung steht mit dem Eiweißgehalt in Zusammenhang. Trotz der beträchtlichen Mengen Lauge, die die Alkaliproteine des Serums bis zur Erreichung des Sättigungsmaximums binden können, ist das Laugenbindungsvermögen geringer als das Säurebindungsvermögen (1$^0/_0$ Eiweiß in 100 ccm Serum: 160—170 ccm $^1/_{100}$-n. Säure gegen 95—100 $^1/_{100}$-n. Lauge). Bei Pleuritis, Lues u. Tuberkulose niedrigere Quotienten. (Magyar orvosi arch. **26**. 330—34. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 368—69. Ref. KARCZAG.) OPPENHEIMER.

A. Leblanc und **A. Grigaut**, *Jodzahl und Lipojodkapazität des Blutserums.* Die J-Zahl der aus dem Serum durch A.-Ä.-Extraktion u. nach Reinigung mit W.-freiem Ä. gewonnenen Fette ist n. etwa 45. Bei schweren Lebererkrankungen sinkt sie bis auf 34—29. Ebenso sinkt der Wert, der als Lipojodkapazität bezeichnet wird u. nicht die durch 100 g Fett fixierte Jodmenge angibt, sondern die J-Menge, die durch das in 1000 ccm Serum enthaltene Fett fixiert wird. (C. r. soc. de biologie **94**. 645—46. Paris, Labor. du Pr. Achard hôp. Beaujon.) OPPENHEIMER.

E. A. Hafner, *Über die spezifische Rotationsdispersion der Serumeiweißfraktionen.* Die durch $(NH_4)_2SO_4$-Aussalzung aus Rinderserum gewonnenen u. weitgehend gereinigten Albumine u. Globuline unterscheiden sich in ihrer spezif. Rotation. Ihre Dispersionsisotherme zeigt auch eine große Verschiedenheit in der Rotationsdispersion, woraus sich ergibt, daß die durch obiges Verf. gewonnenen Albumine u. Globuline strukturchem. verschiedene Körper sind. (Biochem. Ztschr. **166**. 424—30. 1925. Basel, Physiolog. Chem. Anstalt.) HÜCKEL.

St. Reiner, **F. Pluhař** und **B. Hányš**, *Studium der Eiweißkörperkoagulation in Tropfen.* VIII. Mitt. *Unterschiede in der Koagulation des reinen und Hb-Serums des Pferdes, Rindes, Schweines und Hundes.* Fällende Wrkg. von $CuSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $KAlSO_4$, $KCr(SO_4)_2$, $HgCl_2$, $FeCl_3$, $Cd(NO_3)_2$, HNO_3, $H_7P(W_2O_7)_2$, C_6H_5OH, $C_6H_4(OH)_2$, $C_6H_3(OH)_3$, Tannin, $HOC_6H_2(NO_2)_3$, $C_6H_3SO_3HOHCOOH$, $CH_2ClCOOH$, CCl_3COOH, $CH_3CHOHCOOH$, CH_3COH, $CCl_3CH(OH)_2$, C_2H_5OH, $AgNO_3$ wird untersucht. (Biochem. Ztschr. **171**. 156—68. Brno, Tierärztliche Hochschule.) MEIER.

H. v. Weiss und **M. Dörle**, *Über Fettspaltvermögen und Cholesteringehalt im Blutserum bei Luetikern.* Das Fettspaltvermögen ist bei seronegativer u. seropositiver Lues in 90—95$^0/_0$ der Fälle stark vermindert bezw. aufgehoben, der Cholesteringehalt in ca. 75$^0/_0$ der Fälle star kerhöht (230—240 mg-$^0/_0$). (Biochem. Ztschr. **171**. 225—30. Freiburg i. Br., Med. Klinik.) MEIER.

Ludwig Nelken und **Hermann Steinitz**, *Über den Gehalt des Blutserums an Calcium und Kalium bei Nierenkrankheiten.* Der Ca-Gehalt ist bei den meisten schweren Nierenkrankheiten vermindert, nicht parallel zu den Veränderungen des Hämoglobins u. der Erythrocyten sowie des Bluteiweißes, also nicht als Folge einer Blutverdünnung. Im allgemeinen fallen niedrige Ca-Werte mit hohem Rest-N zusammen. Mäßige Erhöhungen des Rest-N sind aber bisweilen mit n. Ca-Werten vergesellschaftet. Der K-Gehalt verhält sich zumeist umgekehrt wie der Ca-Spiegel. (Ztschr. f. klin. Med. **103**. 317—41. Berlin, Krankenh. d. jüd. Gemeinde.) WOLFF.

Julia Makarowa und **Heinz Zeiss**, *Kolloidchemische Bindungsreaktionen von Germanin an Eiweißkomplexe.* I. *Bayer 205 im Toxin-Antitoxin- und Anaphylaxieversuch.* Germanin ist imstande, mit Eiweißkomplexen kolloidchem. Bindungsrkk. einzugehen. Auf verschiedenen Wegen wird der Nachweis geführt, daß jenes sich mit Cholera- u. Diphtherieantitoxin verankert, so daß deren Wrkg. stark gehemmt oder aufgehoben wird. Der anaphylakt. Shock bei mit Serum behandelten Meerschweinchen

kann so gut wie völlig verhindert werden, wenn dem neu zugeführten Serum 2% Germanin zugesetzt wurden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I **47**. 110—15. Moskau, PASTEUR-Inst.; Chemopharmazeut. Forschungsinst.) SPIEGEL.

J. Kolda, *Der Übergang von Arzneimitteln in die Milch.* Solche Mittel werden eingeteilt in anorgan. u. organ. Arzneimittel, u. es wird ihr Verhalten im Körper bei Verabreichung in wechselnden Mengen u. besonders ihr Übergang in die Milch an der Hand des darüber vorliegenden Schrifttums zusammenfassend besprochen. 1. Anorgan. Arzneimittel. Von den Leichtmetallen sind Li, Na u. K n. Bestandteile der Milch, u. es kann ihre Menge durch Verabreichung ihrer Salze mit dem Futter nicht vermehrt werden. Dies gilt für Na_2SO_4, $NaHCO_3$ u. NaCl; eine einzige Ausnahme scheint KNO_3 zu bilden, mit dem verschiedene Untersuchungsansteller zu einander widersprechenden Ergebnissen gelangt sind; positive Ergebnisse sind hier allerdings nur nach Verabreichung wiederholter, sehr hoher Gaben davon erhalten worden u. diese Ergebnisse sind außerdem unsicher u. unregelmäßig u. lassen höchstens auf den Übergang von Spuren KNO_3 in die Milch schließen. Von den Erdalkalien kommen Ca u. Mg n. in Milch vor, u. es scheint, als ob der Gehalt an Ca künstlich vermehrt werden könne, allerdings nur in sehr engen Grenzen. Von den Halogenen findet sich Cl n. in Milch als NaCl u. KCl vor, u. es kann der Gehalt daran künstlich durch Verabreichung nicht vermehrt werden. Br geht in sehr geringer Menge aus dem Körper in die Milch über u. Jod geht mit Sicherheit in Frauenmilch über nach Verabreichung therapeut. Mengen von KJ. — 2. Organ. Arzneimittel. Die meisten dieser Mittel gehen in die Milch über, aber immer nur in sehr kleinen Mengen, selbst nach längere Zeit fortgesetzter Verabreichung sehr erhöhter Gaben. (Le Lait **6**. 12—24. 180—94. 269—87. Brno.) RÜHLE.

Rudolf Stern, *Über die klinische Bedeutung des Cholesterins in der Galle und im Blutserum.* Herst. eines *Cholesterinsols*: 10 g reinstes (mehrfach umkrystallisiertes) Cholesterin werden in 250 ccm A. absolutus auf dem Wasserbad gelöst. In 1000 ccm sd. Leitfähigkeitswasser wird die Lsg. portionsweise zugegeben. Es entsteht ein milchiges Sol, aus dem A. auf dem Wasserbad abgedunstet wird. Filtrieren durch Glaswolle. Durch weitere Einengung auf dem Wasserbad während mehrerer Tage kann eine Konz. von 1% u. darüber erreicht werden. Die Haltbarkeit ist groß. Die Teilchen haben eine mittlere Größe von 50 $\mu\mu$. — Zur Entscheidung der Frage nach der Entstehung von Gallensteinen, speziell zu den Meinungsverschiedenheiten bzgl. der Möglichkeit der Ausfällung des Cholesterins in der Gallenblase werden eine Reihe von Verss. angestellt. Intravenöse Injektionen des Cholesterinsols führen zu einer Überladung des Bluts, aber zu keiner Ausfällung des Cholesterins in der Gallenblase. Nähere Betrachtungen der Koagulationsbedingungen bestätigen die geringe Fällungswrkg. der Alkalimetalle, die stärkere der Erdalkalimetalle u. die stärkste Wrkg. der dreiwertigen $Fe^{\cdots}$ u. $Al^{\cdots}$. Aber die Größenordnung der Fällungskonzz. liegt über der im Organismus vorkommenden. Der Grenzwert der Säurefällung liegt, wie in Verss. mit Pufferlsgg. erkannt wurde, bei $p_H = 5{,}0$. Die Galle zeigte in diesen Säurefällungsverss. weitgehende Analogien zu dem Cholesterinsol. Letzteres ist etwas empfindlicher, was, wie ebenfalls experimentell gezeigt werden kann, auf eine Schutzwrkg. von taurochol- u. glykocholsaurem Na zurückzuführen ist. Auch die Ndd. in der Galle ließen sich als Cholesterin identifizieren. Schon sehr kleine Eiweißmengen genügen aber, um den ausflockenden p_H-Wert dicht an den Neutralpunkt zu verschieben. (Über die Art des Vorgangs u. die Rolle der Eiweißkörper vgl. Klin. Wchschr. **4**. 1650; C. **1926**. I. 324.) — Im Blut findet sich Cholesterin in kolloidaler Verteilung (nicht dialysabel). In in-vitro-Verss. kann die Resistenz erhöhende Wrkg. des Cholesterins gegen die durch osmot. Einflüsse bedingte Hämolyse gezeigt werden. Im Tiervers. war aber eine Schutzwrkg. des Cholesterins gegen den Einfluß hämolysierender Sera oder von Phenylhydrazin wenig ausgesprochen. Auch bei 3 Fällen von per-

niziöser Anämie, denen Cholesterinsol eingespritzt wurde, war kein Erfolg zu konstatieren. Zur Erkennung der Bedeutung des Cholesterins bei Infektionskrankheiten Best. des Blutcholesterins in einer größeren Anzahl von Fällen, wobei sich eine Hypocholesterinämie bei Anämien u. akuten Infektionskrankheiten ergab, die in der Rekonvalescenz, besonders beim Typhus, in Hypercholesterinämien überging. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **112**. 129—75. Breslau, Med. Klin. d. Univ.) OPP.

Yoshijiro Ikegami, *Studien über die baktericide Wirkung der Cerebrospinalflüssigkeit.* Die Cerebrospinalfl. des Menschen u. des Kaninchens übt eine baktericide Wrkg. auf verschiedene Bakterienarten aus, die, zum Unterschied von dem im Blutserum enthaltenen Alexin, thermostabil ist. Diese baktericide Eigenschaft scheint auch sonst mit Alexin oder Leukocytenstoff nichts zu tun zu haben. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I **46**. 522—46. Tohoku-Universität zu Sendai, medizin. Klinik.) HÜCKEL.

J. F. Mc Clendon, *Über das Gleichgewicht zwischen dem Zahnemail und dem Speichel.* In Hinsicht auf das Problem des Zerfalls der Zähne stellt Vf. an Verss. mit *Calcit-* u. *Fluorapatitkrystallen* in künstlichem Speichel fest, daß die Reinheit der Krystalle eine große Rolle bei der Schnelligkeit der Einstellung des Gleichgewichts zwischen *Zahnemail* u. *Speichel* spielt, indem bei reinen Calcitkrystallen schon in einigen Stdn. das zur genauen p_H-Best. erforderliche Gleichgewicht sich eingestellt hatte, während bei Muscheln-, Korallen- oder Kalksteinpulver dazu 3—4 Tage noch nicht genügten. (Science **63**. 430—41. Univ. of Minnesota.) BEHRLE.

Hans v. Euler und **Margareta Rydbom**, *Zur Kenntnis der Wachstumsfaktoren.* VII. (VI. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **149**. 195; C. **1926**. I. 1227.) Bei der früher (l. c.) verwendeten Normalkost zeigten weiße Ratten bei täglicher Zulage von 0,2 ccm defibriniertem Blut von Ratten bezw. 0,25 ccm Rinder- oder 0,30 ccm Meerschweinchenblut ein n. Wachstum. Nach Bestrahlung mit der Quarzlampe verringerte sich diese Dosis u. zwar am wenigsten beim Ratten-, am stärksten beim Meerschweinchenblut. Dieses Blut enthält also die zum Wachstum nötigen Vitaminfaktoren 1 D u. A_1. *Oxyhämoglobin, Hämatin* u. *Hämatoporphyrin* bewirkten weder im belichteten noch unbelichteten Zustand eine Wachstumsförderung. Stroma aus Rinderblut war wirksam, jedoch weniger als das Blut selbst. Die zum n. Wachstum benötigte Menge betrug 0,3 g Trockensubstanz. Die starke Wachstumswrkg. des Blutes scheint daher nicht allein an die lipoidl. Substanzen, sondern auch an den wasserl. Faktor 1 D, die in W. l. C_D-Enzyme u. Hormone geknüpft zu sein. Ein Stamm von weißen Ratten bedurfte anfangs bei der üblichen Grundkost eine Zulage von 3 mg Lebertran zur Erzielung eines n. Wachstums. Nach 2-jähriger Inzucht dieses Stammes erhöht sich jedoch die erforderliche Dosis auf etwa 20 mg, nach der Ansicht der Vff. infolge von Degeneration des Stammes. (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 283—90. Stockholm, Techn. Hochsch.) GU.

Frederick S. Hammett, *Studien über die Schilddrüse.* XXIX. *Die Rolle der Schilddrüse beim Wachstum.* (XXVI. vgl. Amer. Journ. Physiol. **69**. 510; C. **1924**. II. 1948.) Seit 6 Jahren an Albinoratten durchgeführte Wachstumsstudien sind abgeschlossen. Es werden hier nur die Resultate des Fehlens oder der verminderten Funktion der Schilddrüse auf das Körpergewicht mitgeteilt. Bei 23 oder 30 Tage alten Tieren wurden 20 Stück beiderlei Geschlechts zur Feststellung der mittleren Organgewichte benutzt. Das Körpergewicht wurde jede Woche bestimmt. Es wurden mit operierten Kontrolltieren Tiere ohne Beischilddrüse u. solche ohne Schilddrüse u. Beischilddrüsen verglichen. Nur Tiere, die 150 Tage alt wurden, sind berücksichtigt. Ein Teil war am 23., ein anderer am 30. Tage operiert worden. — Ausnahmslos war die Körpergewichtszunahme bei Tieren ohne Beischilddrüsen oder ohne Schilddrüse u. Beischilddrüsen geringer. Zur Zeit der Geschlechtsreife (65—75 Tage) ist eine leichte Unterbrechung der Abweichung von der Norm zu konstatieren. Bei den Tieren ohne Beischilddrüsen, aber mit Schilddrüse ist die Wachs-

tumsstörung in der ersten Woche nach der Operation größer als bei denen ohne beide Organe. — Die Schilddrüse reguliert die Stoffwechselprozesse, liefert also die Bausteine zum Zellwachstum. Die Intensität hängt aber vom Vorhandensein von Katalysatoren ab. Die Beischilddrüsen beeinflussen insofern das Wachstum, als sie hemmende Giftstoffe entfernen. Fehlen die Beischilddrüsen, so sind die Verdauungsorgane gestört, das sympath. System reagiert auf die Gifte. Die Intensität des Zellwachstums bleibt unverändert unter ungünstigen Bedingungen, da der Organismus sich ihnen anpaßt. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 69—91. Philadelphia.) MÜLLER.

Ella Woods, *Einige Beobachtungen über die Rolle des Cystins und gewisser Mineralstoffe bei der Ernährung.* Tiere, die infolge Cystinmangels in der Nahrung im Wachstum zurückgeblieben waren, zeigen gutes Wachstum u. Ansatz bei Verfütterung von Trockenmilch u. Weizenschrot; hierbei spielen auch die Mineralstoffe eine gewisse Rolle. (Journ. Biol. Chem. **66**. 57—61. 1925. New York, Columbia Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

G. Davis Buckner, **J. Holmes Martin** und **A. M. Peter**, *Calcium- und Phosphorgehalt kräftiger und schwacher Hühnchen von Hennen, die mit und ohne Calciumcarbonat ernährt waren.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. **72**. 458; C. **1925**. II. 1691.) Durch Beigabe von $CaCO_3$ zum Futter der Hennen nimmt Gewicht der Eier, der Schale, des Innern u. die Trockensubstanz der Hühnchen zu. — Der P-Gehalt kräftiger u. schwächlicher Hühnchen war fast der gleiche, doch waren diese Ca-ärmer als jene. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 28—34. Kentucky Agric. Stat. Lexington.) MÜLLER.

O. Alinikula, **K. J. Lundmark** und **A. Melander**, *Zur Kenntnis des Nährwertes des „nüchternen" Kalbes.* Das Schlachtfleisch von unter einem Monat alt geschlachteten Kälbern enthält im Durchschnitt pro kg 129 g Eiweiß, 20 g Fett, 3 g N-freie Extraktivstoffe. Nährwert 692 Kal. pro kg. (Skand. Arch. f. Physiol. **47**. 313—15. Helsingfors.) MÜLLER.

L. Raybaud, *Über den Ernährungswert gekeimten Hafers.* Verss. an 4 Pferden, deren Ernährungszustand, trotzdem die gewohnte Ration um 38% gekürzt war, unter gekeimtem Hafer sich besserte. (C. r. soc. de biologie **94**. 665—67. Nancy.) OPP.

Jaroslav Kříženecký, *Über eine wachstumsteigernde Wirkung der im Wasser gelösten Nährstoffe bei den Wassertieren.* Die im W. gel. Nährstoffe wirken im Sinne von Reizstoffen, wenn die Tiere (Kaulquappen) gleichzeitig gefüttert werden. Verss. mit *Bioklein* u. Saccharose. Schlußfolgerungen für die Fischzucht. (Biol. gen. **1**. 279—98. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 323. Brünn, Böhm. techn. Hochsch. Ref. CORI.) OPPENHEIMER.

P. Henriksen, *Celluläre Veränderungen als Folge von Vitaminhunger.* I. u. II. Mitt. Autopt. Feststellungen über die Veränderungen bei infolge von Avitaminose eingegangenen Tieren. Todesursache ist die Kerndegeneration der Zellen hauptsächlich der Nerven u. Muskeln.

II. *Leber, Milz, Nieren, Nebenniere.* Vieles deutet darauf hin, daß es sich bei den Zellveränderungen um eine Schädigung der gebundenen Fettkomponenten der Kerne handelt. (Norsk magaz. f. laegevidenskaben **86**. 265—72. 540—45. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 504. Ref. SCHOLZ.) OPPENHEIMER.

José Carra, *Das antiskorbutische Vitamin. Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung oraler und parenteraler Anwendung.* Citronensaft mit Ca behandelt; Dekantat mit gleichem Vol. A. 96% versetzt, zentrifugiert u. im Vakuum eingedampft. (Arbeiten unter CO_2-Atmosphäre.) Die erhaltenen Präparate sind per os wie parenteral wirksam. Nur bei sehr weit vorgeschrittenen Avitaminosen half die parenterale Zufuhr allein. (Boll. d. soc. med.-chir. di Modena **24/25**. 76—86. 1924; Ber. ges. Physiol. **34**. 343. Modena.) OPPENHEIMER.

R. Hock, *Ist das Meerschweinchen ein geeignetes Versuchstier für den Nachweis des C-Vitamins in der Kuhmilch?* Verss. an Meerschweinchen mit roher u. gekochter Milch, sowie Milch aus Milchpulver führten zu Erkrankung aller Tiere an Skorbut,

wobei aber die mit gekochter Milch ernährten Tiere am längsten aushielten. Das Meerschweinchen ist daher ein ungeeignetes Versuchstier für den *Nachweis des C-Vitamins in der Kuhmilch.* (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **55**. 65—67. Berlin, Tierärztl. Hochschule.) GROSZFELD.

D. J. Macht und **W. Stepp**, *Über die Wirkung polarisierten Lichts bei experimentellen Avitaminosen.* Die Verss. MACHTS (vgl. Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **23**. 47 [1925]) waren Veranlassung, die Erhöhung der Krampfbereitschaft durch polarisiertes Licht bei Avitaminosen zu prüfen. Hierbei wurde bemerkt, daß Bestrahlung mit polarisiertem Licht bei s c h w e r ernährungsgestörten Tieren einen deletären Einfluß hat u. die Tiere unter Krämpfen nach wenigen Stdn. eingehen. Im Beginn avitaminot. Störungen ist polarisiertes Licht dagegen als Stoffwechselstimulans anzusehen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **112**. 242—51. Baltimore, Johns Hopkins Univ., Jena, Med. Klin.) OPPENHEIMER.

S. Lepkovsky, **E. B. Hart**, **E. G. Hastings** und **W. C. Frazier**, *Die Wirkung der Gärung durch spezifische Mikroorganismen auf den Vitamin-C-Gehalt von Apfelsinen und Tomatensaft.* Verss., die Ursache für das Verschwinden des Vitamins C aus gärendem Getreide u. gärendem Kohl zu finden, werden angestellt. Zu diesem Zwecke werden Fütterungsverss. an Skorbuttieren (Meerschweinchen) mit Apfelsinen bezw. Tomatensaft gemacht. Der steril entnommene Saft wird durch Baumwollstopfen, der den Luftsauerstoff durchläßt, oder nach einem neueren Verf. durch Vaselinstopfen luftdicht abgeschlossen. Diesen Säften wurden gärungserregende Mikroorganismen zugesetzt. Durch vergleichende Fütterungsverss. zeigt sich, daß das Verschwinden des Vitamins C nicht durch diese Mikroorganismen, sondern durch den Sauerstoff, der sich in dem pflanzlichen Gewebe selbst befindet, verursacht wird. (Journ. Biol. Chem. **66**. 49—56. 1925. Madison, Univ. Wisconsin.) HIRSCH-K.

Alfred F. Hess, **Mildred Weinstock** und **Elizabeth Sherman**, *Die antirachitische Wirksamkeit von bestrahltem Cholesterin und Phytosterin.* IV. *Über Faktoren, die seine biologische Aktivität beeinflussen.* (III. vgl. Journ. Biol. Chem. **64**. 193; C. **1925**. II. 1462.) *Bestrahltes vegetabilisches Öl* behält seine erworbene antirachit. Wrkg. wenigstens ein Jahr lang u. *Trockenmilch* wenigstens für drei Monate. *Aktiviertes Cholesterin* verliert diese Fähigkeit viel schneller, am schnellsten im getrockneten Zustand, weniger schnell in W. gel. u. nur langsam in öliger Suspension. Verlängerte intensive Bestrahlung macht diese Eigenschaften des aktivierten Cholesterins unwirksam. Cholesterin kann aktiviert werden in N-haltiger Atmosphäre. Umkrystallisieren von bestrahltem Cholesterin vermindert seine antirachit. Wirksamkeit. Durch Aceton, Chloroform u. Bzl. wird keine Änderung in der Wirkungsweise des aktivierten Cholesterins hervorgerufen. — Cholesterinextrakt aus Eigelb oder Knochenmark hat keine antirachit. Wirksamkeit. (Journ. Biol. Chem. **66**. 145—60. 1925. New York, Columbia Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

G. Payling Wright, *Über die Dialysierfähigkeit des das Wachstum beschleunigenden Prinzips in Extrakten von embryonalen Geweben.* Bekanntlich steigern Extrakte embryonalen Gewebes in Zellkulturen das Wachstum. Dieses Prod. passiert Kollodiummembranen, die für Eiweiß impermeabel sind. Die Substanz ist also diffusibel. (Journ. Exp. Med. **43**. 591—94. St. Louis.) MÜLLER.

O. Meyerhof und **K. Lohmann**, *Über den Unterschied von links- und rechts-Milchsäure im Organismus.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **168**. 128; C. **1926**. I. 2491.) Vf. untersucht den Unterschied zwischen der bei den höheren Tieren allein vorkommenden *d-Milchsäure* u. ihrem opt. Antipoden u. findet, daß die Geschwindigkeit des Lactatverbrauches u. der Zuckersynthese im intakten Froschmuskel mit *l-Lactat* etwa 4-mal langsamer als mit d-Lactat bezw. mit rac. Lactat ist. Ähnlich verhält sich die Atmungssteigerung. Noch größer ist der Unterschied zwischen beiden Säuren bei verschiedenen Säugetiergeweben. Im Lebergewebe, wo d-Milchsäure Atmungssteigerung um 100%

bewirkt, bleibt eine Wrkg. von l-Milchsäure fast völlig aus. Ähnliches gilt von der grauen Substanz des Gehirns. Nur beim Nierengewebe fand sich eine geringe Steigerung der Atmung mit l-Milchsäure. Die allen Organen des Warmblüters zukommende Fähigkeit, Milchsäure oxydativ umzusetzen, ist demnach mindestens in ihrer Geschwindigkeit von der opt. Konfiguration abhängig. (Naturwissenschaften **14**. 437. Berlin-Dahlem.) JOSEPHY.

A. Alexejew, *Zur Frage des Zerfalls des Traubenzuckers im tierischen Organismus.* Um das Vorhandensein der *Reduktase* u. *Carboxylase* in tier. Geweben zu beweisen, untersuchte Vf. die CO_2-Entw. aus mit Gewebeauszügen versetzten u. neutralisierten *Milchsäure*lsgg.: $CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH \longrightarrow CH_3 \cdot CO \cdot COOH \longrightarrow CH_3CHO + CO_2$. Sie ist sehr gering, wenn der Auszug vorher gekocht wurde; durch Zusatz von Methylenblau zum ungekochten Auszug wird sie noch bedeutend gesteigert. Der wss. Auszug aus Rinderleber u. -muskeln ist bei $p_H = 7{,}0$, am wirksamsten. Sonst wurden wss. Extrakte aus Ochsenlungen u. -gehirn, aus Schafsleber, -muskeln, -lungen u. aus der frischen Menschenleber benutzt. — Da die Milchsäure bei dem Abbau der Glucose eine große Rolle spielt, so wird nach obigen Verss. auch die Bedeutung der Reduktase u. Carboxylase in den inneren Atmungsprozessen unverkennbar. (Bull. de l'Univ. de l'Asie centrale (Taschkent) **10**. 39—49. 1925.) BIKERMAN.

F. A. Cajori, C. Y. Crouter und **Ralph Pemberton**, *Die Wirkung von Zirkulationsänderungen auf die Kohlehydratverwertung.* Unters. der verschiedenen Faktoren, die bei der niedrigen Zuckertoleranz der Arthritiker eine Rolle spielen können. Vff. kommen zu dem Ergebnis, daß nur mechan. Momente hierbei in Erwägung zu ziehen sind. (Journ. Biol. Chem. **66**. 89—100. 1925. Philadelphia.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Robert Meyer-Bisch und **Willi Wohlenberg**, *Untersuchungen über den Mineralstoffwechsel bei Zuckerkranken.* III. Mitt. *Die Veränderung des Salz- und Kochsalzstoffwechsels im diabetischen Koma. Die Berechtigung der Alkalitherapie.* (II. vgl. MEYER-BISCH u. GÜNTHER, Biochem. Ztschr. **152**. 286; C. **1925**. I. 696.) Beim Coma diabeticum besteht Gesamtbluteindickung u. Hypochlorurie, meist auch Hypochlorämie. Erstes Zeichen des drohenden Comas ist (vor der Entw. deutlicher klin. Symptome) das Absinken der renalen NaCl-Konz. Auf der Höhe des Comas ist *Insulin* allein häufig nicht imstande, die lebensbedrohlichen Symptome mit der nötigen Schnelligkeit zu beseitigen, da seine Beeinflussung des W.- u. Salzstoffwechsels sich nur langsam entwickelt. Dagegen vermag Na_2CO_3 die Gefahren der Austrocknungsintoxikation in kurzer Zeit zu beheben. Im Coma verhält sich der W.- u. Salzhaushalt gegenüber der Infusion einer hoch-%ig. NaCl-Lsg. durchaus anders als der n., infolge Hypofunktion des Pankreas. (Ztschr. f. klin. Med. **103**. 260—71. Göttingen, Med. Klin.) WOLFF.

László Kürti, *Beitrag zu den Beziehungen zwischen Harnsäure- und N-Stoffwechsel.* Gesunde u. Nierenkranke wurden einer gleichmäßigen purinfreien Eiweißkost unterworfen u. die N- u. Harnsäureausscheidung im Harn wie der Harnsäuregehalt des Blutes ständig kontrolliert. Nach Zufuhr von 20 g Harnstoff war die Harnsäureausscheidung bei Gesunden vermehrt (14%), der Bluthamsäurespiegel aber unverändert. Bei den Nierenkranken blieb die Ausscheidungssteigerung aus u. der Harnsäuregehalt des Blutes stieg an. Bei Einnahme von 20 g nucleinsaurem Na war das Ergebnis entsprechend, also eine geringere Steigerung der Nichtpurin-N-Ausscheidung bei den Nierenkranken. Der Zusammenhang zwischen Eiweiß- u. Purinstoffwechsel ist doch stärker als angenommen wurde. (Orvosképzés **15**. 289—96. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 511—12. Ref. HARI.) OPPENHEIMER.

Richard Truszkowski, *Untersuchungen über Purinstoffwechsel.* I. *Veränderungen im Nucleinplasmaverhältnis bei der ausgewachsenen Ratte.* II. *Synthese von Purinen durch den ausgewachsenen Säugetierorganismus.* I. Das Verhältnis von Kern zu Plasma in den Zellen weißer Ratten wurde unter wechselnden Bedingungen aus dem Purin-

u. Eiweiß-N bestimmt mit dem Ergebnis, daß es im Hunger etwas unter die Norm fällt, daß hierbei also ein stärkerer Verlust an Kern- als an Plasmamaterial eintritt, was zu einer Revision der Rubnerschen Eiweißreservetheorie nötigt. Da Purinfütterung keine Zunahme des Verhältnisses bedingt, wird gefolgert, daß Purine vom Säugetierorganismus nicht assimiliert u. gespeichert werden. — II. Der Beweis für die Purinsynthese wurde in der Weise geführt, daß Ratten bis zu einem gewissen Grade ausgehungert, dann bis zu genügender Gewichtszunahme gefüttert wurden, worauf sie getötet u. der Puringehalt bestimmt wurden. Der Gewinn im Verhältnis Kern : Plasma gegenüber dem Hungertier entsprach den Erwartungen. (Biochemical Journ. **20**. 437—46. Poznań [Polen], Univ.) SPIEGEL.

William C. Rose und **Gerald J. Cox**, *Weitere Versuche über die angebliche Austauschbarkeit von Arginin und Histidin im Stoffwechsel.* Gegenüber STEWART (Biochemical Journ. **19**. 1101; C. **1926**. I. 2810), dessen experimentelles Material in dieser Richtung sehr mangelhaft ist, halten Vff. das Ergebnis ihrer früheren Verss. (Journ. Biol Chem **61**. 747; C. **1925**. I. 247; vgl. auch ROSE u. COOK, Journ. Biol. Chem. **64**. 325; C. **1925**. II. 2002), nach denen Zusatz von Arginin zu einer an Histidin mangelhaften Nahrung ganz ohne Einfluß auf Wachstum u. Purinausscheidung ist, durchaus aufrecht. Es haben sich fernere Beweise dafür gelegentlich von zu anderem Zwecke vorgenommenen Unterss. ergeben. Die von STEWART gegen die Berechtigung ihrer Schlüsse erhobenen Einwände werden widerlegt. (Journ. Biol. Chem. **68**. 217 bis 223. Urbana, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

Harold Levine und **Arthur H. Smith**, *Eine Käfigvorrichtung zum Studium von Ketosis- und Stickstoffstoffwechsel bei kleinen Tieren.* Das wesentliche ist, daß der Harn, um den Verlust von leichtflüchtigen Bestandteilen wie Aceton zu verhindern, unter einer Schicht von Mineralöl gehalten wird. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 168—72. 1925. New Haven [Conn.], YALE Univ.) SPIEGEL.

Joseph B. Muenzen, Leopold R. Cerecedo und **Carl P. Sherwin**, *Vergleich des Stoffwechsels gewisser aromatischer Säuren.* VIII. *Acetylierung von Aminoverbindungen.* (VII. vgl. CERECEDO u. SHERWIN, Journ. Biol. Chem. **62**. 217; C. **1925**. I. 698.) *o-Aminobenzoesäure* wird nach Verfütterung an Menschen, Hunden u. Kaninchen im Harn unverändert ausgeschieden, ihr *Acetylderiv.* von den letzten beiden gleichfalls, ohne daß Spaltung eintritt. *m-Aminobenzoesäure* wird von Hunden unverändert ausgeschieden, von Menschen u. Kaninchen aber acetyliert, während SALKOWSKI eine *Uraminobenzoesäure* u. etwas *m-Aminohippursäure* als Stoffwechselprodd. angibt. Auch *p-Aminobenzoesäure* gegenüber zeigen die verschiedenen Arten das gleiche Verh. wie gegen die m-Verb. *p-Hydrazinobenzoesäure* wurde sowohl verfüttert wie auch injiziert. Sie ist so giftig, daß Injektion von 0,5 g einen Hund von 12 kg Gewicht in $<$ 8 Stdn. tötete. Die Vergiftungserscheinungen waren diejenigen einer Hydrazinvergiftung; auch per os ist die Säure so giftig, daß ihr Verh. im Stoffwechsel nicht verfolgt werden konnte. — *p-Aminohippursäure*, $C_9H_{10}O_3N_2$, durch Red. der Nitroverb. mit $NH_4 \cdot SH$, Prismen (aus h. W.), F. 199°, l. in A., Bzl., Chlf., Aceton, unl. in k. W., Ä. u. CCl_4. (Journ. Biol. Chem. **67**. 469—76. New York, FORDHAM Univ.) SPIEGEL.

N. Jean Novello, S. R. Miriam und **Carl P. Sherwin**, *Vergleich des Stoffwechsels gewisser aromatischer Säuren.* IX. *Das Schicksal einiger Halogenderivate der Benzoesäure im tierischen Körper.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Die *o-*, *m-* u. *p-Chlor-*, *Brom-* u. *Jodbenzoesäuren* wurden an Hunde u. Kaninchen verfüttert. Die Kaninchen zeigten geringere Neigung, diese Säuren mit Glykokoll zu kombinieren; nur die o- u. p-Brom- u. die p-Jodbenzoesäure wurden von ihnen zu den entsprechenden Hippursäuren verarbeitet, während Hunde diese Kombination bei allen Säuren außer o- u. m-Chlorbenzoesäure vollzogen. — Die verschiedenen in Betracht kommenden Hippursäuren wurden synthet. hergestellt. *o-Chlorbenzoylchlorid*, aus o-Chlorbenzoesäure durch $SOCl_2$, $Kp._9$ 87°. — *o-Chlorhippursäure*, aus dem vorigen u. Glykokoll nach SCHOTTEN-

BAUMANN, hellgelbe Blättchen (aus h. W.), F. 176°,, ll. in h. W., A. u. Essigester, unl. in PAe., Bzl., Ä., Chlf. *Ca-* u. *Ba-Salz* unl., amorph. *Cu-Salz,* grüne Plättchen (aus h. W.). — *m-Chlorbenzoylchlorid,* aus der Säure durch PCl_5, $Kp._{15}$ 110°. — *m-Chlorhippursäure,* Nadelbüschel (aus W.), F. 143—144°, ll. in h. W. u. A., fast unl. in k. W., Ä., PAe. u. Bzl. — *p-Chlorbenzoylchlorid,* $Kp._{16}$ 210—212°. — *p-Chlorhippursäure,* unregelmäßige Blättchen (aus W.), F. 143°, wl. in k. W., Ä., PAe., CCl_4, ll. in A., Essigester u. h. W. — *o-Brombenzoylchlorid,* $Kp._{10}$ 118°. — *o-Bromhippursäure,* Nadeln (aus W.), F. 192—193°, unl. in k. W., Butylalkohol, Ä., PAe., sll. in h. W. u. Essigester. — *m-Brombenzoylchlorid,* $Kp._{14-15}$ 122,5—123,5°. — *m-Bromhippursäure,* Nadelbüschel (aus W.), F. 146—147°, ll. in h. W., CH_4O, A. u. Eg., wl. in Bzl., Toluol, k. W. *Ag-Salz* amorph. *Äthylester,* aus dem folgenden Cyanid in absol. A. durch HCl-Gas Öl, Kp. 110—118°. — *m-Bromhippuronitril,* aus Aminoacetonitrilsulfat u. m-Brombenzoylchlorid unter zeitweiligem Zusatz von sehr verd. NaOH-Lsg., F. 103,5—104,5°, sll. in CH_4O, A. u. Eg., mäßig l. in h. W. u. Ä., unl. in k. W., Bzl. u. Toluol. — *o-Jodbenzoylchlorid,* F. 40°. — *o-Jodhippursäure,* Nadeln (aus W.), F. 170°, l. in h. W., Ä., A., Essigester u. Chlf., swl. in k. W. u. Bzl. — *m-Jodhippursäure,* nur mühsam über das Ca-Salz erhältlich, Blättchen (aus h. W.), F. 167—169°, zwl. selbst in h. W., A. u. Ä., unl. in Aceton, Chlf., CCl_4, Bzl. — *p-Jodbenzoylchlorid,* $Kp._9$ 126°. — *p-Jodhippursäure,* schwachgelbe Blättchen (aus h. W.), F. 188—190°, wl. in h. W., ll. in A. u. Essigester, unl. in k. W., Aceton, Ä. u. CCl_4. (Journ. Biol. Chem. **67**. 555—66. New York, FORDHAM Univ.) SPIEGEL.

Eugen Bacharach, *Untersuchungen über den sauren Geschmack.* Die Schwellenwerte für die [$H^•$], die gerade sauren Geschmack auslösen, wurden bei einem Puffergemisch von Na-Phosphat bei $p_H = 6,4$, von K-Na-Phosphat bei $p_H = 6,2$, von Na-Acetat bei $p_H = 5,9$, von K-Acetat bei $p_H = 5,6$ u. von Mg-Acetat bei $p_H = 5,3$ gefunden. Dabei wurde festgestellt, daß K u. Mg einen typ. bitteren Geschmack hinterlassen u. daß deshalb das Na-Ion, da es keinen Nebengeschmack verursacht, für Verss., die auf den sauren Geschmackscharakter gerichtet sind, die größte Eignung besitzt. Die Abhängigkeit von p_H u. der Zeit bis zum Einsetzen des Geschmacks ergab sich in Gestalt einer Exponentialfunktion. Der Geschmack hängt aber nicht allein von der [$H^•$], sondern sicher auch von der Konz. der Säurekomponente ab. (Ztschr. f. Biologie **84**. 335—46. Bern, Physiol. Inst.) OPPENHEIMER.

Louis M. Gompertz und **Martin G. Vorhaus,** *Untersuchungen über den Einfluß von Histamin auf die menschliche Magensekretion.* Subcutane Injektion von 1 ccm 1%ig. Lsg. von Histaminhydrochlorid wird anscheinend ohne Schaden vertragen. Sie führt beim Menschen eine Anregung der Magensekretion herbei, kann zur Unterscheidung von wahrer u. Pseudo-Achylie, vielleicht auch zur Frühdiagnose von Pyloruscarcinom dienen u. bei verminderter Verdauungsfunktion therapeut. wirken. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 14—21. 1925. New Haven [Conn.]. New York.) SPIEGEL.

R. Krimberg und **S. Komarow,** *Weitere Untersuchungen über den Einfluß der sogenannten Carnosinfraktion des Fleischextraktes auf die Sekretion der Magendrüsen.* Aus frischem Fleisch dargestellte Carnosinfraktion enthielt zu 85%, aus Liebigs Fleischextrakt 44,% Carnosin. Dementsprechend war die Wirksamkeit des ersten Extrakts in bezug der Magensekretionanregung ca. doppelt so groß. (Biochem. Ztschr. **171**. 169—76. Riga, Physiol. Institut.) MEIER.

E. Tschopp, *Zur Kenntnis des Cholesterins. Beitrag zur Funktion der Gallenblase.* Vergleichende analyt. Studien über Leber- (Hepaticus-) u. Gallenblasengalle. Es besteht zwischen den einzelnen Komponenten der verschiedenen Gallen kein einfaches Verhältnis, da der fehlenden Resorption der schwer diffusiblen Moll. zur Erhaltung des osmot. Druckes eine starke Resorption der leicht diffusibleren entspricht. Das Verhältnis Cholesterin : Lecithin bleibt wenigstens in n. Fällen gleich. (Zentralbl.

f. allg. Path. u. path. Anat. **36**. 123—24. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 302. Ref. ARNDT.) OPPENHEIMER.

A. E. Barclay und **F. M. Fellows**, *Behandlung des Hyperthyreoidismus mit Röntgenstrahlen.* Vf. berichtet über Erfolge der Behandlung des Hyperthyreoidismus mit Röntgenstrahlen. (Lancet **210**. 593—95.) HÜCKEL.

C. I. Reed und **W. R. Tweedy**, *Studien über die physiologische Wirkung des Lichts.* VII. *Blutcalcium bei direkter Bestrahlung des Blutes.* In vivo ist direkte Bestrahlung des Blutes mit Bogenlampenlicht ohne Einfluß auf den Ca-Gehalt des Blutes von narkotisierten Hunden. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 54—58. Hull Labb. Chicago.) M.

Aldo Zamparo, *Über die Beziehung zwischen der chemischen Konstitution und dem Geschmack der Stoffe.* Zusammenstellung auf Grund der Literatur. Eigene Unterss. über das Thema sind im Gange. (Boll. Chim. Farm. **65**. 193—202.) SPIEGEL.

R. Schnitzer, *Chemotherapie.* Zusammenstellung der bisher bekannten Chemotherapeutica. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 242—43. 289—91.) HÜCKEL.

S. Debenedetti, *Die Diffusion von Quecksilbersalzen nach subkonjunktivaler Injektion (histochemische Untersuchung).* $HgCl_2$ dringt nach subkonjunktivalen Injektionen nicht in den Augapfel. Prüfung an histolog. Schnitten. Nachweis durch $SnCl_2$-Einw. (Arch. per le scienze med. **47**. 261—73. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 291. Sassari, Clin. oculist. univ. Ref. KAISER.) OPPENHEIMER.

Mariannina Levi, *Untersuchungen über die Wirkung des Chloroforms auf das isolierte Herz.* Spontankontraktionen von Kröten- u. Schildkrötenherzen treten unter Konzz. von 7% Chlf. nicht auf, wohl aber auf elektr. Reizung nach Stillstand. Die Kontraktur, die durch Summation von Restkontrakturen entsteht, geht zurück, wenn Chlf. abgesetzt wird. Unter Chlf. weiter: Zunahme der Latenzzeit u. Überleitungszeit, Abnahme der refraktären Phase; Dauer der Systole bleibt unverändert. (Arch. di fisiol. **22**. 479—505. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 431—32. Turin. Ref. STROSS.) OPPENHEIMER.

Antanas Gylys, *Die Beeinflussung der geistigen Arbeit durch verschiedene Konzentrationen von Alkohol.* Für motor. Leistungen bedingt eine schwache A.-Konz., für „intellektuelle" Leistungen eine stärkere Konz. größere Schädlichkeiten. (Psychol. Arb. **9**. 157—94. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 395. Ref. LIPMANN.) OPPENHEIMER.

Ralph S. Lillie, *Die Aktivierung von Sternfischeiern durch Säuren.* Nicht befruchtete Eier in isoton. ausbalancierten Salzlsgg. werden durch verd. Lsgg. von Säuren aktiviert. Die Schnelligkeit der Aktivierung ist ungefähr proportional der Konz. u. abhängig von der Temp. (Buttersäure 0,00075—0,004 Mol.). Man kann einen mol. für jede Säure charakterist. Schnelligkeitswert aufstellen. — Im allgemeinen wächst er mit der Dissoziationskonstante u. Oberflächenaktivität. *Ameisensäure* ist 4-mal wirksamer als *Essigsäure.* Essigsäure = Propionsäure $\leqq$ Buttersäure $<$ Valeriansäure $<$ Capronsäure. — CO_2 hat nur $^1/_{14}$ des Essigsäurewertes. — HCl u. Milchsäure sind fast unwirksam. Sie dringen schwer in die Zellen ein. — 0,002—0,004-mol. Essigsäure wirkt stärker (um 10—20%) nach Zusatz von 0,002—0,016 $NaC_2H_3O_2$. — Die Aktivierung scheint eine mol., keine ionale Funktion zu sein. Acetat- u. H-Ionen sind unwirksam. — Bei wenig wirksamer 0,001-mol. Essigsäure verlangsamt Na-Acetat noch mehr. — Nur undissoziierte Moll. dringen in die Zellen leicht ein. Die Schnelligkeit der Aktivierung hängt von p_H in dem Ei ab. (Journ. Gen. Physiol. **8**. 339—67. Chicago.) MÜLLER.

Y. Satake und **S. Hirayama**, *Resorption von Lävulose durch die Pfortader.* Nach 2,5 g *Fructose* pro kg bei Hunden mit durchschnittenen hinteren Wurzeln steigt der Zuckergehalt des Portalvenen- u. Ohrvenenbluts an. (Journ. of biophysics **1**. 70. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 372. Sendai, Tohoku imp. univ. Ref. BLOCH.) OPP.

H. de Waele und **G. Bulcke**, *Die Gefäßwirkung des Guanidins. Guanidin*injektion macht das Blut ungerinnbar, läßt Plasma aus den Capillaren austreten u. steigert

den Grundstoffwechsel, führt zu Vasokonstriktion, durch die der Blutdruck eine deutliche Tendenz zum Anstieg erhält. (Arch. intern. de physiol. **25**. 74. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 582. Ref. György.) Oppenheimer.

U. Hintzelmann, **G. Joachimoglu** und **H. Ohle**, *Chemie und Pharmakologie einer neuen Benzylverbindung* (*Betilon*). Chemischer Teil (von **H. Ohle**). Benzylester der Oxysäuren eignen sich wegen der leichten Verseifbarkeit gut zu therapeut. Anwendung, sind aber wie die meisten bisher verwendeten Benzylpräparate in W. unl. Dieser Übelstand läßt sich beseitigen durch Überführung in ihre Schwefelsäurehalbester, wobei Säuren entstehen, die mit neutraler Rk. sll., von Säuren u. Alkalien mit größter Leichtigkeit zerlegbare Alkalisalze liefern. Von vielen derartigen Salzen, die Vf. darstellte, ist aus chem. Gründen am besten das als „Betilon“ bezeichnete Na-Salz des *Schwefelsäurehalbesters des Mandelsäurebenzylesters*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(O \cdot SO_3H) \cdot C_6H_5$, geeignet. Krystallisiert aus 95%ig. A. bei Zusatz von Ä. in glasklaren Nadeln, aus Aceton durch Bzl.-Zusatz in feinen Nädelchen mit 1 Mol. H_2O, das im Vakuumexsiccator über $CaCl_2$ abgegeben, aber an feuchter Luft wieder aufgenommen wird. Verd. HCl spaltet beim Kochen in Mandelsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ u. H_2SO_4, verd. KOH schon in Kälte in Mandelschwefelsäure u. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$. Die zugrunde liegende Benzylmandelatschwefelsäure gibt schön krystallisiertes, wl. *Ba-Salz* mit 6 H_2O, F. 90° (im Krystallw.), Zers. ca. 160°, swl. u. gut krystallisierende Salze mit *Brucin*, Nädelchen (aus A.), W.-frei, F. nach Sintern unscharf 212° (Zers.) u. *Strychnin*, Drusen glänzender Krystalle (aus A., worin h. leichter l. als das vorige), W.-frei, Sintern von 210° an, F. 212—214°. Mit bas. Pb-Acetat entstehende, milchige Trübung, sich harzartig absetzend, in A. l., u. das in W. fast unl. *Cinchoninsalz* konnten nicht krystallisiert erhalten werden. — Das Betilon wird von der Auguste Viktoria-Apotheke, Berlin SW 11, hergestellt.

Pharmakologischer Teil (von **U. Hintzelmann** u. **G. Joachimoglu**). Verss. am Meerschweinchenuterus u. an der glatten Muskulatur des Blutegels, sowie über die Einw. auf den Blutdruck zeigen, daß Betilon pharmakolog. ebenso wie die von Macht beschriebenen Benzylester zu bewerten ist. Verss. mit subcutaner Injektion der wss. Lsg. bei Kaninchen ergaben die Dosis letalis zu 3,56 g pro kg, intravenös viel geringer. Bei einem n. Menschen wurden nach Verabreichung der Lsg. von 0,2 g in 30 ccm W. (die Lsg. schmeckt stark u. anhaltend bitter) keinerlei Symptome beobachtet. (Biochem. Ztschr. **164**. 126—34. 1925. Berlin, Univ.) Spiegel.

Tamura Shizuaki, *Über das Verhalten des Methylchinoliniumhydroxyds im Tierkörper. Methylchinoliniumhydroxyd*, das bei Fütterung von *Chinolin* bei Hunden u. Hühnern im Harn erscheint (vgl. Acta scholae med. Kyoto **6**. 449; C. **1926**. I. 2598) wird bei direkter Fütterung unverändert ausgeschieden u. kann im Harn als Platindoppelsalz nachgewiesen werden. (Acta scholae med. Kyoto **6**. 459—60. 1924; Ber. ges. Physiol. **34**. 588. Ref. Kapfhammer.) Oppenheimer.

Lota Dehorne und **F. Morvillez**, *Beitrag zum Studium der Wirkung der Alkaloide auf die Infusorien. Faktoren, die die Resistenzveränderungen bedingen.* Verss., aus denen die Artunterschiede im Verh. von Paramäcien, Vorticellen, Colpidien u. a. m. gegen *Coffein, Brucin, Strychnin, Atropin, Hyoscyamin, Yohimbin, Emetin* hervorgehen. Individuelle Empfindlichkeiten, Verhältnis der Protozoenmenge zur Giftmenge, Temp.-Einfluß werden besprochen. (C. r. soc. de biologie **94**. 704—06. Lille.) Oppenh.

P. K. Mc Cowan, **J. S. Harris** und **S. A. Mann**, *Hyoscin bei Encephalitis lethargica, mit besonderer Beachtung seines Einflusses auf den Kohlehydratstoffwechsel.* Die klin. Symptome des Parkinsonismus bessern sich erheblich nach Hyoscin. Die durch Zufuhr von Glucose hervorgerufene Hyperglykämie wird beim N. durch Hyoscin abgeschwächt, beim Encephalitiker, der eine außerordentlich starke Blutzuckererhöhung nach Glucose bekommt, wird diese auf n. Maß herabgesetzt. (Brit. Medical Journal **1926**. I. 779—81. London, Mandsley Hospital.) Meier.

George H. Boyd, *Therapeutische Wirkung von Chininhydrochlorid und gewisser Chininderivate in künstlichen Infektionen mit Plasmodium praecox.* Chininhydrochlorid u. andere Chininderivv. wurden bei der Plasmodium-praecox-Erkrankung der Vögel angewandt. Die Wrkgg. waren verschieden. (Amer. Journ. Hygiene **6**. 173—95. Baltimore, JOHN HOPKINS Universität.) HÜCKEL.

Friedrich Pels Leusden, *Über die Wirkung kleiner Konzentrationen einiger Chinabasen auf das freischlagende Froschherz.* In besonderer Versuchsanordnung wird die Wrkg. von *Chinin, Chinidin* u. *Cinchonin* in Konzz. von 1 : 10^7 bezw. 1 : 10^6 am isolierten Froschherzen festgestellt u. auf die von andern Autoren geleugnete Leistung steigernde Einw. hingewiesen. Diskussion der Pathogenese der Herzunregelmäßigkeiten u. deren Beeinflussung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **112**. 225—41. Greifswald, Pharmak. Inst.) OPPENHEIMER.

James Davidson, *Über Lebernekrose und Cirrhose experimentell hervorgerufen durch Steinkohlenteer.* Durch Aufpinseln von Teer oder subcutane Injektion äther. Lsgg. werden schwere Veränderungen an der Leber der Versuchstiere hervorgerufen, die dem Bilde der atroph. Cirrhose sehr ähneln. (Journ. of path. a bacter. **28**. 621—28. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 509—10. Edinburgh, Dep. of pathol.) OPPENHEIMER.

F. Lickint, *Über den Einfluß des Tabaks auf den Magen.* In vitro-Nachweis, daß Tabak (Zigarren etc., Raucherspeichel, Tabakextrakte) die Eiweißverdauung durch menschlichen Magensaft, sowie die Labgerinnung der Milch hemmt. (Arch. f. Verdauungskrkh. **35**. 230—47. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 800. Dresden, Stadtkrh. Ref. BAUMECKER.) OPPENHEIMER.

Walter J. Dilling, *Chlorocodon Whiteii: ihre Bestandteile und deren pharmakologische Wirkung.* In der Wurzel dieser Asklepiadacee findet sich 1,2% gelbes *flüchtiges Öl* mit Cumaringeruch, 2,8% bei 50° schmelzendes Öl, 20% Glucose, 0,7% Harz u. 0,045% Glucosid. Das flüchtige Öl zeigt Reizwrkg. an Haut u. Schleimhaut, das Glucosid bewirkt Lähmung der Atmung u. Reflexe, Herzunregelmäßigkeit u. Stillstand. Pharmakolog. Bedeutung gering. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **26**. 397 bis 411. Liverpool Univ. Dep. of Pharmacology.) MEIER.

D. E. Jackson und **Louis A. Lurie**, *Experimentelle und klinische Beobachtungen über die Wirkung und therapeutische Anwendung der Äthylisopropylbarbitursäure.* Dieses Mittel hat sich bzgl Sicherheit u. Wirksamkeit den älteren Schlafmitteln sowohl im Tiervers. als in klin. Anwendung überlegen gezeigt. Die Spanne zwischen therapeut. u. tödlicher Gabe ist sehr groß, ungünstige Wrkgg. auf Herz, Lunge oder Niere wurden nicht beobachtet. Der erreichte Schlaf ähnelt sehr dem natürlichen u. hinterläßt kein Gefühl der Mattigkeit oder Schwere. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 116—22. 1925. Cincinnati [Ohio], Univ. of Cincinnati; Jewish Hosp.) SPIEGEL.

William R. Meeker, *Die Potenzierung von Novocainlösungen.* Von den für Potenzierung der Novocainlsgg. vorgeschlagenen Stoffen sind $MgSO_4$, Na_2SO_4, $NaHCO_3$ u. *Gelatine* für sich ohne örtlich anästhesierende Wrkg., $CaCl_2$ u. *K-Salze* schwach wirksam, *Chloreton* u. *Chininharnstoffhydrochlorid* von ausgesprochener Wrkg. Für Oberflächenanästhesie gaben nur $NaHCO_3$ oder $KHCO_3$ wahre Potenzierung, so daß für Schleimhautanästhesie Novocainlsgg. den Cocainlsgg. nahezu gleichwertig gemacht werden können. Für Injektionsanästhesie scheint keine der vorgeschlagenen Substanzen genügend wirksam. Die Abhandlung enthält eine eingehende Kritik der zur Prüfung der Anästhetica gebräuchlichen Laboratoriumsmethoden. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 139—62. 1925. Chicago [Ill.], Univ. of Illinois Coll. of med.) SPIEGEL.

T. Harrison Butler und **R. U. Gillan**, *Die klinische Bedeutung des Borocains in der Augenheilkunde. Borocain* ist minderwertiger als Cocain: hinsichtlich des anästhet. Effekts sowie der Konstanz der Wrkg. (Brit. Medical Journal **1926**. I. 83—84.) HÜ.

A. J. Copeland, *Beta-Eucainborat.* β-Eucainborat hat 1/10 der Toxizität des Cocainhydrochlorids. Es wirkt leicht reizend, ruft etwas Hyperämie hervor, besonders

in der Nase u. erregt in größeren Dosen das Zentralnervensystem. Die anästhet. Wrkg. an der Kaninchencornea ist 3-mal so stark wie die des Cocainhydrochlorids. (Brit. Medical Journal **1926**. I. 82—83. Cambridge, Pharmakolog. Labor.) Hückel.

Ralph Coyte, *Die klinische Anwendung des Borocainborats und des β-Eucainborats für die Urethralanästhesie. β-Eucainborat* in 0,5% Lsg. ist ein vollendetes Urethralanästheticum. In 0,25% Lsg. ist es von der Wrkg. einer 0,5% Cocainhydrochloridlsg. *Borocainborat* war in 2% Lsg. eine Verbesserung gegenüber einer 0,5% Cocainlsg. hinsichtlich Anästhesie u. Muskelerschlaffung. (Brit. Medical Journal **1926**. I. 84—85. London, Queens Hospital for children.) Hückel.

Ernst Köhler, *Versuche mit Tutokain als Lokalanästhetikum beim Pferde. Tutokain* war als Lokalanästhetikum beim Pferde gut verwendbar, tox. oder andere unangenehme Nebenerscheinungen waren nicht zu beobachten. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **34**. 353. Hannover, Tierärztl. Hochschule.) Frank.

H. Cardot und **J. Régnier**, *Beitrag zum pharmakologischen Studium des Cocainchlorhydrats. Wirkung auf die Chronaxie des motorischen Nerven.* In Ringerscher Lsg. gel., so daß die Lsg. $p_H = 6{,}8$ hat, beseitigt das Salz schnell die Erregbarkeit des motor. Nerven bei Konzz. von $> 0{,}4\%$. In kleineren Dosen modifiziert es sie in reversibler Weise unter Erhöhung der Rheobase u. Erniedrigung der Chronaxie, beide Veränderungen treten um so schneller ein, je stärker die Dosis ist, das Steigen der Rheobase setzt sich während der ganzen Einwirkungszeit fort, während das Sinken der Rheobase bald bei einem konstanten Niveau, für Dosen von 0,10—0,43% bei 40—75%, stehen bleibt. Man könnte die erhaltenen Werte für die Titrierung von Cocainslgg. verwenden, erhält aber nur durch eine größere Zahl von Verss. annähernd richtige Werte. (Bull. Sciences Pharmacol. **33**. 10—16. 77—91. Paris, Fac. de méd.) Sp.

Oskar Hübler, *Über die Verwendbarkeit des Coramins in der Chirurgie.* Das *Coramin* ist ein ausgezeichnetes u. durch seine prompte Wrkg. fast unentbehrliches Analepticum, das sich insbesondere bei Narkoseschädigungen des Atemzentrums in der Operationspraxis bewährt hat. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 425—26. Wien, Chirurg. Abtlg. des Wilhelminenspitals.) Hückel.

Hans Feriz, *Über Erfahrungen mit neuen Analepticis in der Chirurgie.* Vf. prüfte *Hexeton* u. *Cardiazol* u. spricht sich zugunsten des letzten aus, das an spezif. Wrkg. u. Schnelligkeit derselben die Campherpräparate übertrifft, anscheinend auch eine vorbeugende Anregung der Herztätigkeit durch Gebrauch vor der Operation gestattet. (Nederl. Tijdschrift Geneeskunde **70**. I. 1890—96. Amsterdam, Univ.) Spiegel.

Fritz Lange, *Erfahrungen mit Cardiazol und Hexeton.* In 4 Fällen traten nach intravenöser Injektion von Hexeton schwerste Krampfzustände auf. Die deshalb bevorzugte subcutane oder intramuskuläre Darreichung erschien in ihrer Wrkg. geringer als die des Cardiazols, bei dessen Anwendung niemals Erregungszustände beobachtet wurden. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 272—74, München, I. medizin. Universitätsklinik.) Hückel.

M. Jacobson, *Acetylsalicylsäure in verträglicher Form.* Lösl. Acetylsalicylsäure, wie sie im *Asparol* enthalten ist, wird, im Gegensatz zu den unl. Salicylpräparaten, beschleunigt vom Körper aufgenommen u. zeigt daher prompte therapeut. Wrkg. ohne Belästigung von Magen u. Herz. Vf. berichtet über günstige Erfolge u. empfiehlt die Asparolmedikation bei allen Krankheiten, bei denen eine Salicylsäureanwendung gegeben erscheint. (Wien. med. Wchschr. **76**. 475—76.) Hückel.

Oskar Nemetz, *Zur therapeutischen Wirksamkeit der Salze der Acetylsalicylsäure.* Das Calciumsalz der Acetylsalicylsäure, von der Firma Gedeon Richter als *Kalmopyrin* dargestellt, wurde an Stelle von Aspirin, Hydropyrin oder anderer Salicylate fast stets mit gutem Erfolge verabreicht. Ein großer Vorzug ist das Ausbleiben einer störenden Wrkg. auf Herzaktion u. Kreislauf. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 422. Wien, II. medizin. Abtlg. des Krankenhauses der barmherz. Brüder.) Hückel.

Günther, *Über Argochrombehandlung.* 2 Fälle von unklarem septischem Fieber wurden durch Argochrom in kurzer Zeit geheilt. (Münch. med. Wchschr. **73**. 742—43. Hamburg, Tropenkrankenhaus.) MEIER.

Ernst Falk, *Über Arcanol. Arcanol*, ein Kombinationspräparat aus *Acetylsalicylsäure* u. *Atophan* (Herst. SCHERING, Berlin), bewährte sich bei Behandlung von Bronchitis u. Angina. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 795. Königsberg i. Pr., Hoeftmannische Klinik.) FRANK.

C. G. Lambie, *Novasurol und andere Diuretica bei cardialem Ödem.* Bericht über die Rk. einiger Fälle mit Herzinsuffizienz auf Novasurol u. anderer Diuretica. (Brit. Medical Journal **1926**. I. 80—82. Edinburgh, Medizin. Klinik.) HÜCKEL.

Alexander Kaffler, *Über Supersanbehandlung (Menthol-Eukalyptol) bei Erkrankungen der Lungen und Luftwege.* Bericht über günstige Erfolge mit *Supersan*, einem Kombinationspräparat aus Menthol, Eukalyptol, Antifebrin u. Antipyrin (Herst. Kronenapotheke, Breslau) bei Bronchitiden, Pneumonien u. anderen Erkrankungen der Atmungsorgane. Das Mittel wird intraglutäal angewendet. (Therapie d. Gegenwart **67**. 184—85. Breslau, Krankenh. Allerheiligen.) FRANK.

Ralph Major, *Über die mögliche Beziehung zwischen Guanidin und hohem Blutdruck.* (Vgl. Bull. Johns Hopkins Hosp. **36**. 357. 1925; C. **1926**. I. 428.) Auch im Tierexperiment läßt sich die Beziehung von *Methylguanidin* zu Blutdruckerhöhung demonstrieren. Im Blutserum von Hypertonikern ist Guanidin aber nicht vermehrt. Parathyreoidextrakt verhindert die Guanidinwrkg.; ebenso Veratrin, Amylnitrit, $CaCl_2$; verstärkt wird sie durch KCl. (Am. journ. of the med. scienc. **170**. 228—32. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 410. Kansas city, Dep. of intern. med. Ref. BÜTTNER.) OPP.

P. Boyer und **H. Cardot**, *Wirkung des Pelletierins auf das isolierte Herz der Weinbergschnecke.* Konzz. von 0,015% an des *Pelletierinsulfats* führen je stärker sie sind desto rascher zu systol. Stillstand, *Methylpelletierin* ist schwächer wirksam. Das Semicarbazon des Pelletierin-HCl ist fast unwirksam. (C. r. soc. de biologie **94**. 658—59. Paris, Labor. de physiol, Fac. de méd.) OPPENHEIMER.

Rudolf Rittmann und **Otto Form**, *Elektrolytverschiebungen bei der Guanidinwirkung am Kaltblütermuskel.* Guanidin bewirkt am in Ringerlsg befindlichen Froschmuskel vermehrten Austritt von K, wechselnde Abgabe von PO_4, in 0,7% NaCl-Lsg. Vermehrung der Ca-Abgabe. Durch Adrenalin werden die Guanidinzuckungen in Ringerlsg. aufgehoben, dagegen nicht in NaCl-Lsg. Adrenalin dürfte also durch Ca-Zuführung wirken. OH, KCl u. NaCl fördern die Guanidinwrkg. Das nach einiger Zeit eintretende Aufhören der Zuckungen (Guanidinlähmung) ist wahrscheinlich eine Ermüdung durch Anhäufung von Milchsäure, Durchleiten von O_2 durch die Lsg. — Oxydation u. Resynthese der Milchsäure zu Glykogen — läßt die Zuckungen neu auftreten u. lange Zeit fortbestehen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **48**. 191—203. 1925. Innsbruck, Inst. f. allg. u. exper. Pathologie.) MEIER.

C. Gordon-Watson, *Venesectio und Bluttransfusion bei Kohlenoxydvergiftung.* Vf. berichtet über gute Erfolge der Behandlung der Kohlenoxydvergiftung mittels Bluttransfusion in 6 Fällen. (Brit. Medical Journal **1925**. II. 1049—50. London, Bartholomeus Hospital.) HÜCKEL.

A. Remond und **H. Colombies**, *Vergiftung mit Allional, i-Propylpropenylbarbitursaurem Pyramidon.* Einnahme von 3,84 g Allional. 24 Stdn. komatöser Zustand, Fieber, Albuminurie, epileptiforme Anfälle. Im Serum: Harnstoff 0,41, Rest-N 0,183, Harnsäure 0,21, Chloride 0,57. Nach therapeut. Maßnahmen Wiederherstellung. (Ann. de méd. lég. **5**. 338—41.; Ber. ges. Physiol **32**. 835. 1925. Paris, Soc. de méd. lég. de France. Ref. FROMHERZ.) OPPENHEIMER.

H. W. Southgate und **Godfrey Carter**, *Die Alkoholausscheidung im Urin als Zeichen der Alkoholvergiftung.* Die Alkoholkonz. im Blut ist das beste Maß für den

Grad der Alkoholvergiftung. Die Konz. des Alkohols im Urin ist der im Blute proportional. (Brit. Medical Journal **1926**. I. 463—69. Sheffield, Univ.) Hückel.

Franz Suchanka, *Vergiftung und Tod nach einer Wurmkur mit Oleum Chenopodii.* Bericht über einen Todesfall bei einem 20-jährigen, gesunden Mädchen nach *Oleum Chenopodii*, von dem die Patientin insgesamt etwa 12 g in Dosen von 3-mal täglich 10—15 Tropfen zu sich genommen hatte. Anführung ähnlicher Fälle aus der Literatur. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 160—62. Feldkirch.) Frank.

L. C. Scott, **F. A. Loria** und **J. C. Tardo**, *Experimentelle Morphinvergiftung.* Bei Hunden wird eine chron. Morphinvergiftung erzeugt u. nach Pause mit den Injektionstagen festgestellt, daß nach 10 Tagen die letzte Dosis der Injektionsserie nicht mehr vertragen wird. Antikörper sind also nicht vorhanden. Morphin wird durch Blut nicht zerstört. Dagegen verändert Lebergewebe das Alkaloid derart, daß keine Vergiftungssymptome mehr hervorgerufen werden. (Arch. of internal med. **35**. 472—81. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 589. New Orleans. Ref. Schübel.) Oppenheimer.

Hiroshi Takahashi, *Quantitative Studien über die Empfindlichkeit junger Kaninchen gegen Gifte.* An jungen u. ausgewachsenen Kaninchen wird die letale (zeitlich begrenzte) Dosis mehrerer Gifte bestimmt. Junge Tiere sind gegen *Atropin, Nicotin, Coffein* u. *Antipyrin* weniger empfindlich. Gegen *Veronal-Na, Aconitin* (amorph), *Morphin, Codein, Cocain, Pilocarpin* u. *Physostigmin* besteht eine etwas höhere Empfindlichkeit der jungen Tiere u. noch größer ist die Empfindlichkeit gegen *A., Chloralhydrat, Urethan, Chinin, Strychnin, Digitoxin* u. *Strophanthin.* (Tohoku journ. of exp. med. **6**. 72—74. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 591. Ref. Flury.) Oppenheimer.

Izrael Hieger, *Der Einfluß von Kupferverbindungen auf das Wachstum des Carcinoms bei der Ratte.* Sugiura u. Benedict (Journ. Cancer Res. **7**. 329 [1922]) haben unter zahlreichen Metallen Cu (in Form von $CuSO_4$) am wirksamsten zur Hemmung der Entw. von Rattencarcinom gefunden. Vf. bestimmte mittels einer für diesen Zweck ausgearbeiteten elektrolyt. Methode den Cu-Gehalt in carcinomtragenden Ratten ohne u. nach Behandlung mit Cu-Verbb. ($CuSO_4$, Glycin-Cu, Cu-Zuckerverbb.). Unbehandelte Tiere zeigten, auf Trockensubstanz bezogen, 2—4-mal so viel Cu im Tumor als im Körperrest. Durch die mehrmonatliche Behandlung wurde der durchschnittliche Gehalt im Körper um mehr als 75% erhöht (erhebliche individuelle Schwankungen), im Tumor um ca. 66%, so daß das Verhältnis zwischen Tumor u. Körper nicht wesentlich verändert erscheint. Die Cu-Behandlung schien in einigen Reihen, aber nicht konstant das Wachstum des Carcinoms zu hemmen. (Biochemical Journ. **20**. 232—36. London, Cancer Hosp. Res. Inst.) Spiegel.

Helen Miller Noyes, **Kanematsu Sugiura** und **K. George Falk**, *Vergleichende Studien über Lipasewirkung menschlicher Tumoren.* (Vgl. Ber. ges. Physiol. **31**. 448; C. **1925**. I. 2010.) Best. der Lipasetätigkeit einer Anzahl menschlicher Tumoren. (Journ. of cancer. research. **9**. 105—34. 1925; Ber. ges. Physiol. **32**. 818. New York, Harriman research labor. Ref. Wertheimer.) Oppenheimer.

Frank Coke und **J. B. Cook**, *Bemerkungen über die Anwendung kolloidalen Bleis bei der Krebsbehandlung.* Vff. injizierten eine stabile kolloidale Suspension von Pb u. Hg intravenös mit guter Wrkg. auf den Patienten. (Brit. Medical Journal **1926**. I. 415—17.) Hückel.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Em. Švagr, *Wert des einheimischen Opiums.* Die Unterss. des böhm. Opiums ergaben einen höheren Gehalt an Morphin (17,38%) u. Codein (1,49%) sowohl als auch an fetten u. harzigen Substanzen, die die Verarbeitung nach gewöhnlichen Methoden unmöglich machen. Da Narkotin vollständig fehlt, kann es nicht als dem levantinischen gleichwertig betrachtet werden. (Chemické Listy **19**. 68—73.) Stojanová.

Maurice L. Tainter, *p_H und Wirksamkeit von Digitalisinfusen.* Vf. bestimmt von Digitalisinfusen u. Tinkturen p_H u. findet, daß der Wert bei Abkochungen beim Stehen zunimmt, unabhängig davon, ob sie mit destilliertem oder gewöhnlichem W., oder nach Vorschrift der U. S .P. IX oder X angefertigt wurden u. unabhängig von Aufbewahrungstemp. u. Zusatz von Konservierungsmitteln. Ggw. von Mikroorganismen kann Richtung u. Größe des p_H-Wechsels bestimmen. Der Verlust an physiolog. Wrkg., nach der offiziellen „1 Stdn. Froschmethode" bestimmt, wird nicht verändert oder aufgehalten durch Zusatz von Konservierungsmitteln, wie 10% A., Chlf., Thymol oder Zimtöl. Wertverminderung verläuft ebensoschnell in sterilem als infiziertem Medium u. scheint von hydrolyt. Spaltung der Glucoside abhängig zu sein. Physiol. Wrkg. von frischem, abgestandenem u. zersetztem Infus ist unabhängig vom p_H-Wert. Die Acidität von Digitalisinfusen ist ziemlich hoch u. entspricht etwa 0,001-n. HCl. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 255—59. San Francisco, Stanford Univ. School of Med.) Rojahn.

O. A. Beath, *Extrakte von Aconitum Columbianum.* Vf. stellt den Alkaloidgehalt von Knollen u. Kraut obiger in den „Rockymountains" weit verbreiteten Art fest. Mutter- u. Tochterknollen der blühenden Pflanze (I) enthalten bis 0,839%, der jungen Pflanze (II) bis 0,774%, Kraut von I bis 0,350, von II bis 0,758%. Extrakte von reifen Knollen u. Samen waren beim Meerschweinchen etwa dreimal so stark giftig als die übrigen. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 265—66.) Rojahn.

A. Labat, *Einige Beobachtungen über Jodotanninsirup.* Vf. stellte einen Jodotanninsirup im Gegensatz zur Vorschrift des französ. Codex durch Erhitzen von J u. Tannin mit W. im Rohre auf 115° u. verd. mit Zuckersirup her. Etwa $^2/_3$ des J gingen in organ. Bindung u. waren daher nicht titrierbar. Vf. fordert, daß der Codex zur Best. des *J*-Gehaltes u. ferner auch zum Nachweis von *A.* u. *Glycerin* bestimmte Vorschriften gibt. (Bull. Soc. Pharm. Bordeaux **64**. 92—93.) Rojahn.

J. Golse, *Die Arzneimittel ehemals und heute.* Längerer Vortrag. (Bull. soc. pharm. Bordeaux **64**. 96—143.) Rojahn.

A. Lawrynowicz und **P. Alisow**, *Über die Anwendung des Optochins bei der Zubereitung von Vaccinen.* Optochin in 1—2% Lsg. tötet die zu Impfzwecken zubereiteten Bakterienkulturen in 2—3 Stdn. ab ohne Beeinträchtigung der antigenen Eigenschaften. (Medycyna doświadczalna i społeczna **4**. 294—99. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 426. Ref. Anigstein.) Oppenheimer.

Susie E. Frasier, Seattle, Washington, V. St. A., *Äußerliches Arzneimittel*, bestehend aus einer Lsg. von Phenol u. Myrrhentinktur. — Das Prod. findet bei Fußentzündungen, z. B. Leichdorn, therapeut. Verwendung. Die erkrankten Stellen werden gründlich gereinigt u. das Mittel wiederholt auf sie aufgetragen. (**A. P. 1 581 798** vom 20/10. 1923, ausg. 20/4. 1926.) Schottländer.

The Bayer Co. Inc., Rensselaer, New York, übert. von: **John W. Forbing**, Albany, New York, V. St. A., *Herstellung in Wasser leicht löslicher Silberproteintabletten.* Ag-Proteinverbb. werden mit Brausemischungen, wie festen Säuren oder sauren Salzen u. Carbonaten oder Dicarbonaten, sowie W. bindenden Stoffen gemischt u. zu Tabletten geformt. — Man mischt z. B. Citronensäure, Weinsäure oder NaH_2PO_4, ferner $NaHCO_3$ u. wasserfreies Na_2SO_4 oder $MgSO_4$ oder Na_2HPO_4 mit einer *Ag-Proteinverb.* u. formt zu *Tabletten.* Diese sind lange Zeit, auch in Berührung mit der Luft, haltbar, zerfallen beim Eintragen in W. leicht unter der mechan. Einw. der frei werdenden CO_2 u. klumpen oder kleben nicht an der Verpackung an. Die W. bindenden Stoffe verhindern ein Feuchtwerden der Brausemischung u. der Ag-Proteinverb. (hierzu vgl. auch Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Janssen, Wesenberg u. Taub, D. R. P. 392038; C. **1924**. I. 2450). (**A. P. 1582742** vom 9/11. 1925, ausg. 27/4. 1926.) Schottl.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, übert. von: **Edwin Stanton Faust**, Basel, Schweiz, *Injizierbare Lösungen wasserunlöslicher Arzneistoffe.* (**A. P. 1 582 456** vom 15/6. 1923, ausg. 27/4. 1926. — C. **1924**. II. 723.) SCHOTTLÄNDER.

Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), (Erfinder: **Wilhelm Ruppel**), Berlin, *Verfahren zur Trennung von Antigenen und spezifischen Impfstoffen aus dem Blutserum sowie aus Exsudaten und Transsudaten von erkrankten Individuen oder von Rekonvaleszenten*, dad. gek., daß man die von erkrankten Individuen stammenden Fll. im Mittelraume eines Dreizellenapp. der Wrkg. des elektr. Gleichstroms aussetzt, den hierbei entstehenden Nd. durch Filtrieren oder Zentrifugieren sammelt, in alkal. W. löst u. die erhaltene Lsg. durch Kerzenfiltration von abgestorbenen oder lebenden Erregern trennt, während aus der von dem Nd. befreiten Lsg. das Pseudoglobulin durch Fällung mit neutralen Salzen abgeschieden, der erhaltene Nd. in W. gel. u. diese Lsg. auf elektroosmot. Wege gereinigt wird. — Z. B. wird in der Bauchhöhle von tuberkulösen Patienten befindliche *Ascitesfl.* gesammelt u. zur Entfernung fester Bestandteile durch Papier filtriert. Das Filtrat wird in den Mittelraum eines Dreizellenapp. gebracht u. der Einw. eines elektr. Stromes von anfänglich 20—30 Volt Spannung u. 10—12 Amp. Stromstärke unterworfen. Innerhalb von 2 Stdn. sinkt die Stromstärke auf 0,05—0,1 Amp., während die Spannung auf 200—220 Volt ansteigt. In der Fl. scheidet sich nun bei einer p_H von 6,4 ein flockiger Nd ab, der abzentrifugiert wird. Man löst ihn in alkal. NaCl-Lsg. zu einer trüben Fl. Diese enthält neben spezif. *Tuberkuloseantigen* von hoher Wrkg. häufig geringe Mengen unversehrter Tuberkelbazillen, die durch Kerzenfiltration entfernt werden. Die klare, bakterienfreie Fl. wird als Antigen zum Schutz gesunder Individuen oder auch zur Therapie erkrankter Personen verwendet. Die von dem obigen flockigen Nd. befreite, völlig klare Fl. wird mit krystallisiertem $MgSO_4$ gesätt. oder mit so viel gesätt. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. versetzt, daß alle *Pseudoglobuline* abgeschieden werden. Der von der überstehenden Fl. getrennte Nd. wird in wenig W. gel., zur Beseitigung der überschüssigen H_2SO_4 mit Ba-Acetat versetzt u. vom $BaSO_4$ abfiltriert. Die klare Lsg. wird dann erneut im Dreizellenapp. der Elektroosmose unterworfen. Die völlig klare Fl. kann gegebenenfalls im Vakuum bei niedrigeren Tempp. konz. oder zur Trockne eingedampft werden. Das trockene *Pseudoglobulin* ist zum Gebrauch als Heilmittel gegen *Tuberkulose* in physiol. NaCl-Lsg. aufzulösen. Die Durchschnittsausbeute aus 3 l *Ascitesfl.* beträgt 0,5 g *Euglobulin* (Antigen) u. 1 g trockenes *Pseudoglobulin.* (**D. R. P. 423 822** Kl. 30h vom 2/7. 1924, ausg. 4/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Lucien Goldenberg, Paris, Frankreich, *Herstellung von Impfstoffen.* Abgetötete Bakterien werden in einer Lsg. von Bakterien derselben Art u. Rasse emulgiert. — Zur Herst. eines *Impfstoffes gegen Gonorrhoe* werden z. B. frische Kulturen von *Gonokokken* verschiedener Arten zunächst sorgfältig durch mindestens 5-maliges Auswaschen vom Kulturmedium befreit u. dann in 4 Anteile gesondert. Der erste Teil der Mikroben wird in 3,3%ig. NaOH-Lsg. während 24 Stdn. bei 37° emulgiert, das Ganze genau mit HCl neutralisiert u. die Lsg. mit NaCl isoton. gemacht. Der zweite Teil wird durch Erhitzen auf 58° abgetötet, der dritte durch Belassen während 24 Stdn. im Gefrierschrank, während der vierte Teil in einer 0,13%ig. CH_2O-Lsg. emulgiert u. nach Stehenlassen auf Eis durch wiederholtes Auswaschen vom CH_2O befreit wird. Diese 3 Teile der in verschiedener Weise abgetöteten Bakterien werden dann in der isoton. Bakterienemulsion suspendiert. Um einen *polygenet. Impfstoff* zu erhalten, unterwirft man Reinkulturen des *Synococcus*, eines Begleiters des Gonococcus bei *Blennorhoe*, dem obigen Verf. u. mischt den so erhaltenen Impfstoff mit dem polyvalenten Gonokokkenimpfstoff. Gegenüber den bisher bekannten Impfstoffen unterscheiden sich die neuen durch ihre höhere spezif. Wrkg. Sie finden in Form von subcutanen Injektionen Verwendung. (**A. P. 1 581 340** vom 7/2. 1923, ausg. 20/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Paul Bommarito, Detroit, Michigan, V. St. A., *Mittel zur Behandlung von Kropf*, bestehend aus J, KJ, Guajacol, dest. W. u. Glycerin. — Das Prod. dient zu intramuskulären Injektionen u. soll die Kropfschwellungen beseitigen u. die innere Sekretion der Schilddrüse wieder anregen. (**A. P. 1 580 400** vom 4/5. 1925, ausg. 13/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

John Thomas Short, Wagga Wagga, Neu Süd Wales, Australien, *Heilsalbe*, bestehend aus reinem Schweineschmalz, gereinigtem Stockholmteer u. Paraffinwachs. — Der Teer wird auf 100° erhitzt u. von ausgeschiedenem W. abgetrennt, hierauf h. mit dem geschmolzenen Schweineschmalz u. Paraffinwachs gründlich gemischt. Die Salbe dient zur Behandlung von Ekzemen, Brandwunden u. anderen Hautschäden. (**Aust. P. 17 705** vom 12/5. 1924, ausg. 19/2. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Leon Ingrassia, Brooklyn, New York, V. St. A., *Haarwellmittel*, bestehend aus 80 Teilen $Na_2B_4O_7$, 1 Teil weißem Vaselinöl u. 4 Teilen $Na_2S_2O_3$. — Das Gemisch der 3 Komponenten wird innig gemischt u. gegebenenfalls mit W. zu einer Paste angerührt. Das Prod. dient zum Behandeln von Kopfhaaren, insbesondere dünnen, brüchigen oder gefärbten, um sie gegen höhere Tempp. oder Verbrennung beim Wellen zu schützen. (**A. P. 1 581 577** vom 25/3. 1922, ausg. 20/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Paul Saxl, Wien, und **Eduard Kriwatschek**, Baden b. Wien, *Herstellung stark keimtötender, indifferenter Suspensionen von Silber- und Quecksilbersalzen* durch Umsetzen von $AgNO_3$ bezw. $HgNO_3$ mit NaCl bei Ggw. von Gummi arabicum, dad. gek., daß man der Ag- bezw. Hg-Salzlsg. unter kurzem, scharfem Aufkochen u. nachfolgendem schnellen Abkühlen solche Mengen einer Lsg. von NaCl u. Gummi arabicum zusetzt, daß als Endprod. eine 1—5%ig. Suspension der Chloride entsteht. — Beispiele für die Herst. einer feinverteilten Suspension von *AgCl*, sowie einer solchen von Hg_2Cl_2 sind angegeben. Die letztere kann ohne schädliche Nebenwrkgg. mit gutem Erfolge bei *Lues*kranken per os angewendet werden, während die AgCl-Suspension ebenfalls per os genommen werden kann u. bei *ulcus ventriculi* et *duodeni*, sowie bei *akutem* u. *chron. Gelenkrheumatismus* die Schmerzen sofort behebt u. die bzgl. Leiden günstig beeinflußt. (**D. R. P. 423 666** Kl. 30h vom 21/10. 1922, ausg. 8/1. 1926. **Oe. P. 101 025** vom 6/11. 1922, ausg. 25/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

G. Analyse. Laboratorium.

A. Benedetti-Pichler, *Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1915 bis 1924.* (Vgl. Mikrochemie **3**. 117; C. **1926**. I. 1849.) (Mikrochemie **4**. 21—96. 109 bis 127. Graz, Techn. Hochsch.) BUSCH.

W. Kinzel, *Lockerung festgekitteter Glasstöpsel.* Festgekittete Glasstöpsel lassen sich ohne Erwärmung mit der Bredemannschen *Salzsäure-Chloralhydratlsg.* (10 Teile Chloralhydrat, 5 Teile Glycerin, 5 Teile W. u. 3 Teile HCl zu 25%) herauslösen. (Chem.-Ztg. **50**. 383. München.) JUNG.

J. J. Hopfield, *Capillarventile für Gase.* Das Ventil besteht aus einer Glasnadel, die bei der Eintrittsstelle des Gases von einem weiteren in ein Capillarrohr verschieden tief in die Capillare eingeführt werden kann. An die Nadel ist ein Glasrohr mit einem Fe-Kern angeschmolzen, die Verschiebung erfolgt von außen durch einen Magneten. Mit der Einrichtung ist es möglich, den Gasstrom so fein zu regulieren, daß in 1 Stde. 0,1 ccm Luft von Atm.-Druck ins Vakuum fließt. — Ein anderes Ventil beruht darauf, daß durch Biegung eines Glasrohres ein in seiner Wand befindlicher Längssprung erweitert oder verengert werden kann. Das Rohr mit dem Sprung ist in ein weiteres eingeschmolzen, das vordere Ende des engeren Rohres wird mit der Wand des weiteren fest verschmolzen. Die Biegung der Anordnung wird durch einen Quetschhahn erzeugt. (Journ. Opt. Soc. America **12**. 391—92.) KELLERMANN.

Ferdinand Kryz, *Über neuartige Kühlgefäße für heiße Probelösungen.* Zum schnellen Abkühlen h. dickflüssiger zum Spindeln bestimmter Fll. schlägt Vf. Probegefäße aus Blech vor, in welche ein Kühlrohr eingelötet ist. (Österr. Chem.-Ztg. **29**. 66.) Hesse.

R. Strebinger, *Ein neuer Mikrobrenner.* Es wird ein *Mikrobrenner* beschrieben, der sowohl als einflammiger Mikrobrenner, nach Art der Dackelbrenner, zu verwenden ist, wie auch durch eine einfache Drehung des Hahnes sofort als *Flammenkranzbrenner* benutzt werden kann. Zum Erhitzen der Mikro-Kjeldahl-Aufschlußkölbchen wird er mit Vorteil verwendet. Zu beziehen von Karl Wegricht, Wien VII, Kaiserstr. 100, Konstruktionswerkstätte für Optik, Mechanik u. Elektrotechnik. (Mikrochemie **4**. 14. Wien.) Busch.

Elliot Q. Adams, *Eine allgemein anwendbare Ableselupe für Büretten und Thermometer.* Die durch Parallaxe entstehenden Ablesefehler werden durch einen horizontalen Okularschlitz vermieden, der sich im Abstand der Brennweite befindet. Um bei durchsichtigen Lsgg. den tiefsten Punkt des Meniskus genau ablesen zu können, verbindet Vf. die Linsenfassung mit einem Metallstreifen, der sich gleichzeitig auf der Rückseite der Bürette verschieben läßt u. einen zweckmäßigen Hintergrund erzeugt. (Journ. Opt. Soc. America **12**. 375—77.) Kellermann.

J. Marwedel, *Thermometerhalter zum Messen der Temperatur beheizter Flächen.* Der im Original abgebildete *Thermometerhalter* für *Heizplatten* besteht aus einem kleinen eisernen, brünierten, in der Mitte ausgehöhlten Kern. Der Boden ist in der Mitte kaum 1 mm stark u. glatt geschliffen, um gute Wärmeübertragung zu bewirken. In die Vertiefung bringt man Quecksilber oder Metallspäne u. senkt das Thermometer hinein. Der Halter ist auch vorteilhaft für mit Gas beheizte Trockenschränke zu gebrauchen. Er wird in der Fabrik chem. App. C. Gerhardt, Bonn, in den Handel gebracht. (Chem.-Ztg. **50**. 383.) Jung.

Ludvig Ramberg, *Ein modifizierter Quecksilberthermoregulator.* Der vom Vf. (Svensk Kem. Tidskr. **36**. 107; C. **1924**. II. 1115) beschriebene *Thermoregulator* ist in einigen Teilen etwas vereinfacht worden. (Svensk Kem. Tidskr. **38**. 94—95.) Hant.

R. Zsigmondy, *Über feinporige Filter und neue Ultrafilter.* (Biochem. Ztschr. **171**. 198—203. Göttingen, Inst. f. anorg. Chemie. — C. **1926**. I. 2938.) Meier.

R. M. Archer, *Über die Verdampfungsverluste aus Gefäßen mit Vakuummänteln vom Dewartyp.* Vf. gibt in sehr ausführlicher Darst. eine Diskussion der Verdampfungsverluste, wie sie in metall. Dewargefäßen auftreten. Die Verluste lassen sich durch experimentelle Beobachtungen auf Wärmeableitung durch den Hals der Gefäße u. Strahlungsverluste zurückführen. Vf. beschreibt eine Methode zur Prüfung von adsorbierenden Substanzen. Graph. u. tabellar. Material ergänzt die Abhandlung. (Proc. Physical Soc. London **38**. 247—72. Oxygen Lab. of the Air Ministry.) Frbu.

H. Fortner, *Eine einfache Methode zur Färbung der Bakterien und der Kerne von Leukocyten und Epithelien in Sputumausstrichen.* Die vom Vf. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie **42**. 134; C. **1926**. I. 175) angegebenen Verff. zur Färbung von Kernderivv. mittels eines *NH_3-Methylenblau*gemisches finden ihre theoret. Grundlagen in der durch Bokorny (Biol. Zentralbl. **35**. 25 [1915]) nachgewiesenen durch NH_3 im aktiven Eiweiß bewirkten Umlagerung der Gruppe $NH_2 \cdot C \cdot HO$ in die Gruppe $NH \cdot C \cdot H(OH)$ u. in der Additionsfähigkeit der Amine für Halogenalkyle unter Übergang des N (III) in N(V). (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie **43**. 111—12. Prag.) Böttger.

Fr. Hoffmann, *Über die Spaltbreitenkorrektion bei Messungen mit dem Spektralphotometer nach König-Martens.* (Ztschr. f. Physik **37**. 60—71. Charlottenburg.) Jos.

B. Kurrelmeyer, *Der Gebrauch von Bögen und anderen veränderlichen Lichtquellen in der photoelektrischen Photometrie.* (Vgl. Koch, Ann. der Physik [4] **39**. 705

[1912].) Bögen u. flackernde Lichtquellen sind im allgemeinen bei der photoelektr. Photometrie unbrauchbar. Vf. beschreibt jedoch eine Versuchsanordnung, mit deren Hilfe es in den meisten Fällen gelingt, die opt. Wege zu den beiden photoelektr. Zellen durch Anwendung eines teilweise reflektierenden, ebenen Spiegels prakt. ident. zu machen. (Nature **117**. 657—58. HARVARD Univ.) JOSEPHY.

A. Hock, *Eine neue Skala zur direkten p_H-Ablesung.* Beschreibung einer Papptafel mit Index, auf der die Umrechnung der Potentialdifferenz in p_H bei verschiedenen Tempp. u. Vergleichselektroden ausgeführt ist. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 646—47.) TRÉ.

A. Hock, *Die elektrometrische Messung der Wasserstoffionenkonzentration mit Hilfe des Chinhydronverfahrens und eine neue gebrauchsfertige Apparatur dazu.* Beschreibung der üblichen Laboratoriumseinrichtung zur elektrometr. Best. der [H˙] nach POGGENDORF, die auf einem Brett gebrauchsfertig montiert ist. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 647—51. Weihenstephan, Hochsch.) TRÉNEL.

I. M. Kolthoff und **F. Tekelenburg**, *Die potentiometrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration bei höheren Temperaturen.* (Vgl. KOLTHOFF, Chem. Weekblad **22**. 332; C. **1925**. II. 1474.) Vff. stellten sich die Aufgabe, den Temperaturkoeffizienten der H_2- u. *Chinhydronelektrode* zu bestimmen, da die Literatur hierüber wenig Daten bringt. Es wurden die Koeffizienten vorgenannter Elektroden u. der *n-Kalomelelektrode* sowohl einzeln wie von Elementen aus verschiedenen Elektroden aufgebaut, bestimmt. In Zusammenfassung ergibt sich, daß die Kalomelelektrode zum Gebrauch bei höheren Tempp. nicht als Standardelektrode zu empfehlen ist. Der Gleichgewichtszustand wird bei Änderung der Temp. nur langsam erreicht, während Kalomel in suspendiertem Zustande Einfluß auf das Potential hat. Insbesondere stellt das Gleichgewicht sich äußerst langsam ein, wenn man eine Elektrode von einer höheren Temp. auf eine niedere bringt. Bei Serienmessungen ist die Chinhydronelektrode in einer Fl., die 0,01-n. an HCl u. 0,09-n. an KCl ist (Standard-HCl-Gemisch), als Vergleichselektrode zu empfehlen. Bei einer Temp. über 40° ändert sich das Potential jedoch ziemlich rasch mit der Zeit, so daß man bei höheren Tempp. die Fl. jedesmal erneuern muß. Für die Messung bei höherer Temp. ist daher prinzipiell die H_2-Elektrode im Standardsäuregemisch vorzuziehen. — Der Temperaturkoeffizient der n. Kalomelelektrode wurde gefunden zu +0,00059 (RICHARDS +0,00061); der Chinhydronelektrode im Standardsäuregemisch zu —0,00031; der H_2-Elektrode im gleichen Gemisch zu +0,00046. Aus letzterem Wert berechnet sich ein Temperaturkoeffizient der Normalwasserstoffelektrode zu +0,00087 (SÖRENSEN u. KOEFOED 0,00085). Von dem Element Chinhydronelektrode/H_2-Elektrode wurde ein Temperaturkoeffizient von —0,00076 gefunden. (BIJLMANN u. KRARUP —0,00074). (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 190—99. Utrecht, Univ.) K. WOLF.

H. Lüers, *Eine neue gebrauchsfertige Apparatur zur elektrometrischen Messung der Wasserstoffionenkonzentration.* In übersichtlicher Weise auf einer Grundplatte montierte Meßvorrichtung mit Meßdraht. (Biochem. Ztschr. **171**. 119—25. München, Technische Hochschule, Lab. f. angew. Chemie.) MEIER.

W. Böttger, *Zur Ausführung maßanalytischer Bestimmungen mit Hilfe von Fixanallösungen.* (Vgl. Österr. Chem.-Ztg. **29**. 4; C. **1926**. I. 1857.) Kurze Hinweise u. Regeln zur Benutzung von „*Fixanalsubstanzen*". (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **66**. 266 bis 267. Leipzig.) JUNG.

O. Tomiček, *Neue Indicatoren in der Argentometrie.* Argentometr. Bestst. von *Chloriden, Bromiden* u. *Jodiden* nach MOHR, VOLHARD u. in Ggw. von Fluorescein u. Eosin nach FAJANS u. WOLF werden verglichen. Die Methoden VOLHARD u. FAJANS geben prakt. gleiche Resultate; bei Titrationen von Bromiden u. hauptsächlich bei Jodiden erlaubt die Fajanssche Methode besseres Erkennen des Endpunktes der Rk. u. ist genauer als die Best. nach MOHR. Bei pharmazeut. wichtigen Bestst. der Alkali-

chloride, -bromide u. -jodide kann die Methode von Fajans empfohlen werden. (Časopis Československého Lékarnictva **5**. 1—3. 15—16.) Stojanová.

H. W. van Urk, *Die Farbe des Yatrens in wässeriger Lösung bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen und eine mögliche Anwendung dieses Stoffes als Indicator.* Bei $p_H = 4$ ist die Farbstärke des Yatrens am größten, bei $p_H = 8$ noch sehr gering u. bei $p_H = 1$ wieder gleich 0. Es kann als Indicator dienen, doch ist zu beachten, daß es sowohl in alkal., wie in saurer Lsg. farblos ist. (Pharm. Weekblad **63**. 685—87.) Grosz.

K. Schröder, *Zur Titerstellung der Thiosulfatlösung mit Kaliumpermanganat.* Vf. stellt fest, daß er die jodometr. Einstellung der $KMnO_4$-Lsg. nicht, wie Popoff u. Whitman (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2259; C. **1926**. I. 444) fälschlich zitieren, bei 50°, sondern, wie in der in Betracht kommenden Arbeit (Ztschr. f. anal. Ch. **58**. 218; C. **1910**. II. 791) ausdrücklich gesagt ist, in der kühl gehaltenen Lsg. vorgenommen hat. (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 233—34.) Böttger.

Eugen Schilow, *Die Methode und Apparatur der Mikrovolumanalyse.* Mit Hilfe der hahnlosen Bürette (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 232; C. **1926**. I. 2385) kann man leicht Volumina von etwa 0,001—0,0005 ccm ausfließen lassen, wenn man den Querschnitt proportional verkleinert ohne die Höhe der Bürette zu verändern. Mikroanalyt. Verss. haben bewiesen, daß die *Mikrovolumanalysenmethode* mit Hilfe des Niveauapp. der gewöhnlichen Maßanalyse an Genauigkeit, Einfachheit u. Geschwindigkeit nicht nachsteht bei einer 80—90%ig. Ersparnis an Reagenzien. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 582—83. Journ. f. chem. Ind. [russ.] **2**. 568—69. Iwanowo-Woznessensk.) Jung.

J. Pollak, *Zur Trocknung kleiner Substanzmengen im Vakuum.* Zur Trocknung schwer zu trocknender organ. Substanzen für die Verbrennung im Vakuum wird ein Glasrohr von 15—20 cm Länge u. 6—8 mm äußerem Durchmesser an einem Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasen, in diese die Substanz (2—5 mg) eingeführt; in einer Entfernung von 40—50 mm von der Kugel läßt man das Glas sich verengen, legt hinter der Verengung ein Bäuschchen Watte ein, darauf 50—60 mm $CaCl_2$, darauf wieder Watte u. zieht dahinter nochmals zu einer Verengung aus u. schließt das Ende des Glasrohres an eine Wasserstrahlpumpe an. Gegebenenfalls wird die Verengung zugeschmolzen u. so die Substanz im Vakuum unter Ausschluß von Feuchtigkeit aufbewahrt. (Mikrochemie **4**. 19—20. Wien XVI, Chem. Labor. des Vereins Volksheim.) Busch.

Walter P. White, *Kupferdeckel für Calorimeterumhüllungen.* Vf. hat bei seinen Arbeiten die Erfahrung gemacht, daß für Calorimetergefäße Deckel aus Kupferblech, die in das das Calorimeter umgebende W. tauchen, viel geeigneter sind als wärmeisolierende Deckel. Sie ersparen das Arbeiten unter W., auch wenn eine Genauigkeit von 1‰ verlangt wird. Die Temp. der Kupferdeckel selbst läßt sich leicht kontrollieren, u. daher lassen sie sich gut bei allen adiabat. Methoden anwenden. Nur in einer Hinsicht sind sie dem Arbeiten unter W. unterlegen, sie verhindern nicht die Wärmeleitung in den Thermometern, Drähten etc. von dem äußeren Raume direkt in das Calorimeter. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1149—54. Washington [D. C.], Carnegie Inst.) Josephy.

Walter P. White, *Zwei schnelle und genaue Methoden in der Calorimetrie.* Es wird eine neue Methode zur Berechnung des Temperaturverlustes beim Calorimetrieren angegeben, welche einfacher u. schneller, aber ebenso genau wie die übliche Methode ist. — Durch Anwendung der Simpsonschen Regel (Encyclopedia Britannica 11th ed. **18**. 143) auf die Beobachtungen des Temperaturanstiegs wird eine Methode gewonnen, die weniger Beobachtungen erfordert u. höhere Genauigkeit liefert als das gewöhnliche Verf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1146—49. Washington [D. C.], Carnegie Inst.) Josephy.

Ivan Roy Mc Haffie, *Ein Apparat zur Analyse kleiner Dampfmengen in indifferenten Gasen.* Vf. beschreibt einen App., der zur Messung sehr kleiner Wasser-

dampfmengen in Luft konstruiert worden ist, aber auch zur Best. anderer Dämpfe in anderen Gasen angewandt werden kann. Die mit dieser Vorr. erreichbare Genauigkeit ist 1 in 1000. Vgl. genaue Beschreibung u. Abb. im Original. Um den App. u. die Meßmethode zu prüfen, bestimmt Vf. den Dissoziationsdruck von $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (vgl. Philos. Magazine [7] **1**. 561; C. **1926**. I. 3305). (Journn. Americ. Chem. Soc. **48**. 1143—45. London, Univ.) Josephy.

Josef Švéda, *Bestimmung brennbarer Gase durch Verbrennung mit Kupferoxyd* II. (Vgl. Chemické Listy **19**. 41; C. **1925**. II. 790.) Zur Beseitigung des störenden Einflusses der CO_2-Adsorption bei CO-Verbrennungen konstruiert Vf. eine besondere Verbrennungspipette. Die Verbrennung von H verläuft bei 280—290° quantitativ, ebenso die Verbrennung von CO, wodurch bewiesen wird, daß Ggw. von CO_2 die Verbrennung von CO nicht verzögert. Verbrennungen von H-CO-Gemischen ergaben vollkommene Verbrennung beider Gase, die Behauptung Scherbs, daß die Verbrennung des CO dem Partialdruck des H proportional ist, also bei geringer [H˙] unvollkommen, ist unberechtigt. (Chemické Listy **19**. 73—79.) Stojanová.

Elemente und anorganische Verbindungen.

R. Strebinger und **J. Pollak**, *Über die Verwendbarkeit der Pyrophosphate als Wägungsform in der Mikroanalyse.* Durch Fällen mit Diammoniumphosphat u. Überführen der Metallammonphosphate in die entsprechenden Pyrophosphate können *Mn, Zn* u. *Co* bestimmt werden, wenn die Fällungsvorschrift u. ein gewisses Grenzintervall in der Konz. der zu bestimmenden Metallsalzlsg. eingehalten wird. — *Mn* kann in Mengen von 0,3 mg bis 1,5 mg bestimmt werden, wenn 1—2 ccm der mit NH_3 eventuell vorher neutralisierten Probelsg. bei ca. 80° mit 2 ccm einer 5%ig. Diammonphosphatlsg. versetzt, 10 Min. ein Luftstrom durchgeleitet, abgekühlt, mit Hilfe der automat. Filtriervorrichtung nach Wintersteiner (Mikrochemie **2**. 15; C. **1924**. II. 1245) filtriert, mit A. u. 1%ig. Lsg. von NH_4NO_3 gewaschen u. der Nd. im Mikro-Neubauertiegel in einem größeren Quarztiegel im elektr. Ofen bei Rotglut in $Mn_2P_2O_7$ übergeführt wird. — 3—4 ccm einer schwach NH_3-haltigen *Zn*-Salzlsg. werden mit 1—2 ccm 5%ig. Diammonphosphatlsg., einem Tropfen sehr verd. neutraler Lackmuslsg. u. unter einem schwachen Luftstrom mit $^1/_{50}$-n. HCl versetzt, bis Farbumschlag in Violett eintritt, dann im Wasserbad erhitzt, abgekühlt, filtriert, mit NH_4NO_3-Lsg. u. 50%ig. A. gewaschen u. geglüht. — 2—3 ccm neutrale *Co*-Salzlsg. werden mit h. 5%ig. Diammonphosphatlsg. (1—2 ccm) im Luftstrom versetzt, abgekühlt, ausgewaschen; der Nd., der rot u. krystallin. sein muß, wird dann langsam erhitzt. Der Mindestgehalt an Co, der noch bestimmbar ist, liegt bei 0,15—0,2 mg. (Mikrochemie **4**. 15—18. Wien, Techn. Hochsch.) Busch.

N. Tananajew, *Vollständiger systematischer Gang der qualitativen Analyse der Kationen mit Hilfe der Tüpfelmethode.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **140**. 320; C. **1925**. I. 552.) Die Tüpfelmethode wird auf die mit Na_2S nicht fällbaren Kationen ausgedehnt u. der systemat. Analysengang geschildert. Die Tüpfelmethode spart Zeit, Präparate u. Apparate u. kann die gewöhnliche qualitative Analyse mit Vorteil ersetzen. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **2**. Wissenschaftl. Teil. 27—42. Kiew, Polytechn. Inst.) Bikerman.

G. G. Longinescu und **Gabriela Chaborski**, *Trennung der Metalle der dritten Analysengruppe.* Vff. besprechen die Mängel der Salzsäuremethode u. schlagen folgenden Trennungsgang vor. Der Nd. sämtlicher Sulfide u. Hydroxyde wird mit $KClO_3$ u. konz. HCl gel. Nach Neutralisation mit K_2CO_3 u. Abfiltrieren des ausgeschiedenen S wird 20%ig. NaOH zugegeben. Nach Aufkochen wird der entstandene Nd. abfiltriert u. im Filtrat *Zn* u. *Al* in der üblichen Weise bestimmt. Der Nd. enthält die Hydroxyde von *Mn, Cr, Fe, Ni* u. *Co*. Hiervon lösen sich in 10 ccm 20%ig. $(NH_4)_2CO_3$ beim Kochen Ni, Co u. ein Teil des Cr, der im folgenden nicht störend

wirkt. Nach Abrauchen des NH_3 wird Ni als $Ni(OH)_3$, Co als $K_3[Co(NO_2)_6]$ nachgewiesen. Alleinige Anwesenheit von Ni ist durch blaue, alleinige Anwesenheit von Co durch violette Farbe der Lsg. zu erkennen. Mn u. Cr wird nach der Methode von Chaborski (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucuresti **26**. 1; C. **1924**. I. 577) u. Fe als $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ oder $Fe(SCN)_3$ bestimmt. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucuresti **27**. 41—44. 1924. Bukarest, Univ., Labor. f. anorg. Chemie.) Leszynski.

Kin'ichi Someya, *Die Anwendung von flüssigem Amalgam in der volumetrischen Analyse.* IV.—VI. Mitt. (III. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148**. 58; C. **1926**. I. 446.) IV. *Über die reduzierende Wirkung von Wismutamalgam, die Reduktion von Uran und die Verwendung von Bichromattitration.* Vf. findet, daß bei der Bichromat titration von U^{III}, U^{IV}, Ti^{III} u. der salzsauren Lsg. von *Ferroacetat* sich *Diphenylamin* gut als innerer Indicator eignet (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **138**. 291; C. **1924**. II. 2191). Bei der Titration von Ferroacetat ist eine Indicatorkorrektion von +0,32 ccm anzubringen. Die Red. von *Titanisulfat* oder *-chlorid* durch Bi-Amalgam gelingt schon glatt bei Zimmertemp., wenn die Säurekonz. verhältnismäßig groß ist. Auf Grund dieses Befundes arbeitet Vf. eine Differentialtitration von *Fe-Ti*-Gemischen aus. *Chromsäure* u. *Chlorat* können durch Rücktitration von überschüssigem Titanosalz mit Bichromat sehr gut bestimmt werden. Eine nähere Unters. der reduzierenden Wrkg. von Bi-Amalgam auf *Vanadinsäure* u. *Molybdänsäure* unter verschiedenen Bedingungen zeigte, daß man bei der Red. von Mo in salzsaurer Lsg. u. Anwesenheit von Luft in Ggw. von 1,73—2,63-n. HCl vollständige Red. zu Mo^V erreicht, während mit zunehmender Acidität bis 4,47-n. die Red. immer weiter geht; über 4,78-n. verläuft die Red. nahe von Mo^{III}. In einer CO_2-Atmosphäre herrschen ähnliche Verhältnisse. Bei Verwendung einer schwefelsauren Lsg. geht die Red. an Luft oder unter CO_2 nicht viel weiter als bis zu Mo^V. Im Falle des V führt die Bi-Amalgamred. in schwefelsaurer Lsg., bei nicht zu großer Acidität quantitativ zu V^{IV}. Bi-Amalgam ist in gleicher Weise wie Pb-Amalgam zur *Phosphorsäurebest.* (l. c. Mitt. III) nach der Molybdänmethode verwendbar. *U* wird von Bi-Amalgam in salz- oder schwefelsaurer Lsg. zu U^{IV}, von Zn-Amalgam zu U^{III} reduziert, was, wie Vf. zeigt, zu einer zuverlässigen Methode der U-Best. benutzt werden kann. Dank dieser Tatsache u. da Ti^{IV} durch beide Amalgame zu Ti^{III} reduziert wird, läßt sich eine Differentialtitration von U-Ti-Gemischen ausführen.

V. *Bestimmung von Phosphorsäure durch Uranylacetat.* Nach der von Vf. ausgearbeiteten Methode zur *Best.* von *Phosphorsäure* wird die betreffende, mit 30⁰/₀ig. Eg. versetzte Lsg. in der Siedehitze mit Uranylacetat unter Zugabe von Ammoniumacetatlsg. ausgefällt, verd. u. filtriert. Das krystallin. ausgefallene Uranylammoniumphosphat wird mit HCl aufgenommen, im Amalgamreduktor mit Zn- (HCl-Konz. 2—6-n.) oder Bi- (HCl-Konz. 6—10-n.) Amalgam reduziert u. unter Anwendung von Diphenylamin als Indicator mit $K_2Cr_2O_7$ titriert.

VI. *Bestimmung von Chromsäure, Ferricyanid mittels Titanosulfat.* Bei Benutzung von *Diphenylamin* als inneren Indicator erhielt Vf. gute Resultate bei der *Best.* von *Chromsäure*, einem *Chromsäure-Ferrieisen*-Gemisch u. von *Ferricyanid* mit Hilfe von Titanosulfat. Diphenylamin gibt auch einen scharfen Endpunkt beim Titrieren von Ferricyanid mit *Stannochlorid.* — Das angewandte *Titanosulfat* stellt Vf. wie folgt dar: Reinstes TiO_2 wird mit $KHSO_4$ im Porzellantiegel geschmolzen, mit 15⁰/₀ig. H_2SO_4 aufgenommen, verd. u. in einer CO_2-Atmosphäre mit Zn-Amalgam reduziert. Der Titer wird mit Ferrieisen oder Chromsäure jedesmal neu bestimmt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 368—81. 382—85. 386—90.) Ulmann.

Kin'ichi Someya, *Bestimmung von Vanadium in Gegenwart von Eisen.* Berichtigung. (Vgl. vorst. Ref.) Wiederholungen der *Best.* von *V* mit $FeSO_4$ in heißer Lsg., unter Anwendung von Diphenylamin als innerem Indicator (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **139**. 237; C. **1925**. I. 134) zeigten, daß die Zers. des Diphenylaminindicators

in den meisten Fällen so erheblich ist, daß diese Methode der direkten Titration von V-Lsgg. sich als unbrauchbar erweist. Dagegen ergibt die indirekte Best. mit $K_2Cr_2O_7$-Überschuß in k. Lsg. zufriedenstellende Resultate (vgl. Science Rep. Tahoku Imperial Univ. **14**. 577; C. **1926**. I. 2725). (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 391—92. Sendai [Japan], Univ.) Ulmann.

Hans Roth, *Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung von Hydrosulfit.* Der Vf. hat ein Verf. zur titrimetr. *Hydrosulfitbest.* ausgearbeitet unter Verwendung einer genau $^1/_{10}$*Ferriammoniumsulfatlsg.* bei Ggw. von Essigsäure, überschüssigem Na-Acetat u. Salicylsäure als Indicator in einer CO_2-Atmosphäre, die durch Dicarbonat erzeugt wird. Der Überschuß des Ferrisalzes wird mit alkal. Hydrosulfitlsg., das unter PAe. aufbewahrt wird, schnell zurücktitriert. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 645—46. Konstanz.) J.

O. Dommer, *Ein Beitrag zur automatischen Bestimmung von Schwefeldioxyd in Röstgasen.* Es wird ein App. zur registrierenden Best. des *SO_2 in Röstgasen* beschrieben, bei dem das zu untersuchende Gas nicht in die eigentliche Apparatur kommt, sondern nur ein als Meßelement dienendes Bleirohr von 20 mm lichter Weite u. 4 m Länge durchstreicht. Das Meßprinzip beruht auf der Messung des Auftriebes des Gases. Der App. ist im Original abgebildet. (Chem.-Ztg. **50**. 382—83.) Jung.

G. Denigès, *Silbernitrat als Reagens zum mikrochemischen Nachweis des Schwefelsäureions.* SO_4-Ion läßt sich bei Abwesenheit von Halogenen mittels 3%ig. $AgNO_3$-Lsg. u. Mk. durch das entstehende typ. krystallisierende Ag_2SO_4 leicht nachweisen. Am besten benutzt man trockene Substanz oder konz. Lsg., wobei Reihen mit Glasnadel Abscheidung beschleunigt. (Bull. soc. pharm. Bordeaux **64**. 57—60.) Rojahn.

Alfred Bock, *Eine einfache Methode zur Bestimmung von Chlor in technischen Cyanalkalien.* Der Vf. hat eine Methode zur *Trennung des Chlors von Cyan in Cyankali* ausgearbeitet, die auf der Rk.

$$KCN + H_2O_2 = KCNO + H_2O \qquad KCNO + 2H_2O = KHCO_3 + NH_3$$

beruht. Da bei dieser Rk. vorhandene Chloride unverändert bleiben, kann in der von Cyan befreiten Lsg. Cl als AgCl bestimmt werden. (Chem.-Ztg. **50**. 391.) Jung.

D. Dobrosserdow, *Vergleichende Untersuchung einiger Bestimmungsmethoden der Perchlorate.* Es wurden die Methoden von Sjollema (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **42**. 127; C. **1904**. II. 1587), Rothmund (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **62**. 108; C. **1909**. I. 1831) u. Lamb u. Marden (Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 812; C. **1912**. II. 749) verglichen. Die erste [Red. von $KClO_4$ durch $Fe(OH)_2$] liefert zu geringe Werte. Die zweite [Red. durch $Ti_2(SO_4)_3$], mit der geringen Abänderung, bestehend darin, daß man das Titan-(3)-sulfat aus $Ti(SO_4)_2$ durch nascierenden Wasserstoff in größeren Mengen darstellte, lieferte auf 0,13—0,16% genaue (zu geringe) Werte. Die dritte [Red. durch Erhitzen] ist ebenso genau. Sie kann auch auf die Perchlorate der Metalle ausgedehnt werden, deren Chloride flüchtig sind, wenn man sie befeuchtet u. mit Na_2CO_3 unter- u. überschichtet; die stattfindende Rk. z. B.:

$$2\,Al(ClO_4)_3 + 3\,Na_2CO_3 + 3\,H_2O = 6\,NaClO_4 + 2\,Al(OH)_3 + 3\,CO_2.$$

(Journ. Chimique de l'Ukraïne **2**. Wissenschaftl. Teil. 1—13. Odessa, Uhiv.) Bikm.

D. Dobrosserdow und **W. Erdman**, *Eine neue Erhitzungsmethode zur quantitativen Bestimmung von Chlor in Perchloraten.* (Vgl. vorst. Ref.) Man erhitzt das Perchlorat in einem Pt-Tiegel statt eines schwerschmelzbaren Reagensgläschens. Der Tiegel wird mit einem Asbestdeckel, welcher noch mit Na_2CO_3 gedichtet wird, verschlossen. Das Perchlorat wird befeuchtet u. mit Soda unter- u. überschichtet. Genauigkeit: $\pm$ 0,1% Cl. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **2**. Wissenschaftl. Teil. 15—18. Odessa, Univ.) Bikerman.

L. W. Haase, *Über quantitative, colorimetrische Nitratbestimmung.* Für die colorimetr. Nitratbest. empfiehlt der Vf. eine Lsg. von 5 g *Brucin* in 100 ccm reinen Chlf. Diese Lsg. ist schwach gelblich gefärbt u. wochenlang beständig. 0,2 ccm dieser Lsg. werden zu 10 ccm der zu untersuchenden Fl. hinzugegeben, darauf mit 20 ccm konz.

H_2SO_4 vorsichtig versetzt. Durch die Erwärmung verdampft das Chlf. Nach dem Erkalten wird auf 30 ccm W. aufgefüllt u. im Keilapp. verglichen. Die mit dieser Methode erhaltenen Färbungen sind äußerst intensiv u. mehr als 24 Stdn. beständig. Die Empfindlichkeit der quantitativen Bestimmbarkeit reicht bis 0,5 mg/l N_2O_5. (Chem.-Ztg. **50**. 372. Berlin-Dahlem.) Jung.

K. Kürschner, *Ist die Stickstoffbestimmung nach J. Kjeldahl bei organischen Körpern allgemein anwendbar?* Vf. ist der Ansicht, daß die Unbrauchbarkeit des Kjeldahlschen Verf. bei gewissen organ. N-Verbb. die Folge eines Oxydationsprozesses ist, der sich in der h. H_2SO_4-Lsg. abspielt u. durch die H_2SO_4 hervorgerufen wird. Er bewirkt deshalb durch den Zusatz eines Gemenges von CuO u. Fe-Pulver zu der reagierenden Fl. in ihr eine langsam verlaufende Entw. von H, die jener Oxydation entgegenwirkt. Genauer beschrieben wird das Verf. beim *Phenylhydrazin,* welches in Form seines Hydrochlorids verwendet wurde. 0,15 g dieser Verb. ergaben bei 2—3-std. Aufschließen bei Anwendung des aus 1 g CuO u. 7 g Fe-Pulver bestehenden Gemenges im Mittel aus 4 Verss. 19,25% N, während der theoret. Gehalt 19,38% beträgt. Ähnliche, noch günstigere Ergebnisse wurden beim *Antipyrin, Brucin* u. *m-Dinitrobenzol* erhalten. (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 209—16. Brünn, Deutsche Techn. Hochschule.) Böttger.

Dionis Köszegi, *Titrimetrische Methode zur Bestimmung der unterphosphorigen Säure und der Hypophosphite.* Die Titration der H_3PO_2 mit $KMnO_4$ gibt genaue Resultate, wenn man sie nicht in saurer, sondern in neutraler Lsg. ausführt, wobei sich MnO_2 abscheidet. Man kocht die stark verd. Lsg. des Hypophosphits 5 Min. lang mit einem gemessenen Vol. von 0,1-n. $KMnO_4$, filtriert vom ausgeschiedenen MnO_2 ab u. titriert das unveränderte $KMnO_4$ zurück, indem man zum Filtrat KJ fügt u. das ausgeschiedene J mit 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ titriert. Das ausgeschiedene MnO_2 ist äußerst fein verteilt u. nicht filtrierbar; es wird jedoch durch gleichzeitig ausfallendes Ca-Phosphat mit zu Boden gerissen. Deshalb versetzt man, wenn Alkalihypophosphite vorliegen, die ursprüngliche Lsg. mit überschüssigem Gipswasser. Wegen der genaueren Vorschriften muß auf die Abhandlung verwiesen werden. (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 216—20. Szeged, Ungar. Franz Josephs-Univ.) Böttger.

L. Zivy, *Über einige Bestimmungen nach der Oxydationsmethode mit Hilfe von Kaliumpermanganat. Phosphorige und unterphosphorige Säure und Calciumhypophosphit.* Die phosphorige u. unterphosphorige Säure, sowie deren Salze lassen sich mit $KMnO_4$ titrieren, u. zwar können zu diesem Zweck Lsgg. von 0,05-n. $KMnO_4$ u. stärkere verwandt werden. Vf. prüfte die Methode von Gailhat (Bull. Soc. Chim. de France **25**. 395 [1901]) u. konnte die Ergebnisse dieses Forschers bestätigen. Es muß nur darauf geachtet werden, daß die Säurekonz. hoch genug ist u. die Erhitzung etwa 30 Min. dauert. Der Überschuß an $KMnO_4$ wird durch Oxalsäure zerstört, welche mit $KMnO_4$ zurücktitriert wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 496—500.) En.

Anna F. Shireman, *Über die Bestimmung von Phosphorsäure und Natriumphosphaten.* Vf. prüft die verschiedenen bekannten Methoden der Titration von H_3PO_4, NaH_2PO_4 u. Na_2HPO_4 mittels $AgNO_3$ oder NaOH bei Ggw. einfacher u. gemischter Indicatoren nach u. findet, daß alle Unter- oder Überwerte geben. Die besten Resultate erhielt sie beim Titrieren der mit $CaCl_2$-Lsg. versetzten u. auf 55—70° erwärmten Lsg. mittels 0,1-n. NaOH u. Phenolphthalein als Indicator. Das Verhältnis Phosphat zu $CaCl_2$ soll 1 : 2 bis 1 : 5 sein. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 267—76.) Rojahn.

Haufe, *Beitrag zum metallographischen Nachweis des Phosphors.* Vf. prüft die verschiedenen Phosphorätzmittel u. empfiehlt für die Praxis die Lsg. von Heyn (100 Teile W. u. 12 Teile Kupferammoniumchlorid), jedoch in Fällen, wo der Cu-Nd. festhaftet, die Lsgg. von Oberhofer oder Fry II, für mkr. Nachprüfung Fry-Lsg. I. (Kruppsche Monatshefte **7**. 66—69.) Brauns.

L. Rosenthaler, *Die jodometrische Bestimmung der Arsensäure.* Vf. bemerkt zu

der Arbeit von Ormont (Ztschr. f. anal. Ch. **67**. 417; C. **1926**. I. 2607), daß bei seinem Verf. das AsO_4'''-Ion vollständig reduziert werden muß, obwohl der Vorgang

$$AsO_4''' + 2J' + 2H^{\cdot} \rightleftharpoons AsO_3''' + J_2 + H_2O$$

umkehrbar ist, weil J_2 durch die Titration beständig entfernt wird; daß die indirekte jodometr. Methode von Fleury derjenigen von Ormont vorzuziehen ist; u. daß daher für ihn kein Grund vorliegt, das letztere Verf. an Stelle seines einfachen direkten Verf. anzuwenden. (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 232. Bern, Univ.) Böttger.

L. Barthe und **R. Massy**, *Über den Einfluß unlöslicher Stoffe in der Marshschen Apparatur auf die Bestimmung.* Vff. prüfen die Genauigkeit der Marshschen *As-Best.* durch Titration der zum Abfangen des AsH_3 vorgelegten $^1/_{50}$-n. $AgNO_3$ bei Ggw. größerer Mengen (0—1,36 g) $CaSO_4$ im Entwickelungskolben nach u. finden erhebliche Unterwerte infolge Adsorption durch das das Zn einhüllende $CaSO_4$. (Bull. soc. pharm. Bordeaux **64**. 66—70.) Rojahn.

R. Meurice, *Bemerkungen über die maßanalytische Bestimmung des Kaliums als Ditartrat.* Das früher (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **7**. 161; C. **1926**. I. 447) angegebene Verf. ist verbessert worden u. wird jetzt wie folgt ausgeführt: Die Lsg., die etwa 1 g KCl enthält, wird mit einem Überschusse von Na-Ditartrat behandelt, so daß die Säure der Lsg. 0,45—0,5 ccm $^1/_{10}$-n. entspricht; man gibt dann einen der wss. Lsg. gleichen Raumteil Methanol (Merck) von 97° hinzu, kühlt 1 Stde. in W. von 12° ab, erwärmt dann auf 20°, filtriert u. wäscht mit einem Gemisch gleicher Teile W. u. Methanol von 97° solange aus, bis das verd. Methanol mit K-Acetat keinen Nd. mehr gibt. Man löst den Nd. in einem Überschusse von NaOH u. titriert den Überschuß in Ggw. von Phenolphthalein zurück. Die Genauigkeit des Verf. beträgt über 1°/₀ des vorhandenen K_2O. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **8**. 129—30. Gembloux [Belgien].) Rühle.

T. Gaspar y Arnal, *Ein Reagens von großer Empfindlichkeit für die Kalium- und Ammoniumionen.* Ferrocyannatrium u. Calciumchlorid werden in 50°/₀ig. Äthylalkohol aufgelöst; gibt man zu dieser Lsg. einige Tropfen einer K- oder NH_4-Ionen enthaltenden Fl., so entsteht ein weißer Nd., dessen Zus. wahrscheinlich der Formel $CaMe_2Fe(CN)_6$ entspricht, wo Me gleich K oder NH_4 ist. Die Fällung verläuft nahezu quantitativ, so daß die Möglichkeit besteht, dieses Salz zur quantitativen *Best. von K- oder NH_4*-Salzen zu benutzen. Vf. hat einige derartige Bestst. so ausgeführt, daß er das ausgefällte Salz mit verd. H_2SO_4 zerlegte u. die Ferrocyanwasserstoffsäure mit Permanganat titrierte, wobei sich gute Resultate ergaben. Doch steht der Proportionalitätsfaktor noch nicht fest. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 99—105. Madrid.) Ha.

A. Lassieur, *Über das Mitreißen von Magnesium durch Aluminium.* (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **8**. 97—98. — C. **1926**. I. 2608.) Jung.

A. Franke und **R. Dworzak**, *Über die Bestimmung von Chrom in Chromeisenstein.* Die Ferrosulfat-Permanganatmethode u. die jodometr. Methode zur Best. von Cr in Chromeisenstein u. Ferrochrom wurde miteinander verglichen. Beide Methoden sind genügend genau (Fehler ± 0,2°/₀). Die Vff. geben aber der Ferrosulfat-Permanganatmethode den Vorzug, weil sie bedeutend rascher auszuführen ist. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 642—44. Wien, Univ.) Jung.

Fritz Zetzsche und **Marcel Nachmann**, *Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen.* III. *Eine Eisenbestimmungsmethode.* I. (II. vgl. Zetzsche u. Zurbrügg, Helv. chim. Acta **9**. 297; C. **1926**. I. 3018.) Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten (vgl. Zetzsche u. Loosli, Liebigs Ann. **445**. 283; C. **1926**. I. 1209) stellte sich das Bedürfnis nach einem Verf. zur Überführung von Fe^{III} in eine in Säuren unl. Form heraus. Zu diesem Zwecke wurde eine Anzahl *organ. Phosphorsäuren* untersucht, indem ihre Alkalisalze mit $FeCl_3$ umgesetzt u. etwa gebildete Fe-Salze auf Zersetzlichkeit durch n. HCl geprüft wurden. Als hinreichend säurebeständig erwiesen sich nur die Salze der *p-Chlorphenyl-*, *p-Bromphenyl-*, *Bis-p-chlorphenyl-* u. *Bis-o-chlorphenylphosphorsäure.* Die frisch dargestellten, k. gefällten

Salze werden von $2^0/_0$ig., in Ggw. von NH_4-Salzen erst von über $4^0/_0$ig. HCl zers. Läßt man sie aber längere Zeit stehen oder erhitzt sie noch besser auf sd. Wasserbad, so werden sie in Ggw. von $2^0/_0$ NH_4Cl erst von über $8^0/_0$ig. HCl zers. Weiter ist es vorteilhafter, die Salze nicht durch doppelte Umsetzung herzustellen, sondern direkt aus saurer Lsg. auszufällen. Für dieses Verf. kommen nur noch die beiden letzten der obigen Säuren in Betracht. Vff. haben der Bis-p-chlorphenylphosphorsäure wegen ihres höheren F. den Vorzug gegeben. Die prakt. Ausführung des Verf. geht aus folgendem Beispiel hervor: Eine ca. 0,03 g Fe enthaltende $FeCl_3$-Lsg. wird auf ca. 150 ccm verd., 3—4 g NH_4Cl — die Konz. des Salzes soll nach der Fällung über $1^0/_0$ betragen — u. 25 ccm HCl (D. 1,19) zugesetzt. Nun läßt man aus einer Bürette eine $^1/_{10}$-n. Lsg. von bis-p-chlorphenylphosphorsaurem Na oder NH_4 zutropfen, bis die Lsg. über dem Nd. entfärbt ist, erhitzt $^1/_2$ Stde. auf sd. Wasserbad, gibt noch ca. $^1/_5$ der verbrauchten Menge Reagens zu, erhitzt noch $^1/_2$ Stde., kühlt in k. W. ab, filtriert auf 11 cm-Filter u. wäscht mit 100 ccm n. HCl, 50 ccm k. u. 100 ccm h. W. aus. Der Nd. wird in dasselbe Glas zurückgespült, auf 100 ccm verd., etwas NH_4Cl u. bei 70° verd. NH_4OH zugegeben, 10 Min. erhitzt, $Fe(OH)_3$ durch dasselbe Filter filtriert, gewaschen, verascht u. geglüht. Bei größeren Fe-Mengen muß ein entsprechend größeres Fl.-Vol. genommen werden, da die Fällung sehr voluminös ist. Die Resultate sind recht befriedigend. Die Bis-p-chlorphenylphosphorsäure kann aus dem Filtrat durch starke HCl zurückgewonnen werden.

p-Chlorphenyl- u. *Bis-p-chlorphenylphosphorsäure.* 88 g p-Chlorphenol u. 93 g $POCl_3$ 8—11 Stdn. gelinde kochen, dann fraktionieren. Bei 142° (11 mm) geht p-Chlorphenylphosphorsäuredichlorid über. Dieses mit $10^0/_0$ig. NaOH verseifen, Lsg. mit viel A. versetzen, Filtrat vom NaCl eindampfen, mit konz. HCl p-Chlorphenylphosphorsäure ausfällen (Ausbeute ca. $7^0/_0$). Obigen Dest.-Rückstand mit $20^0/_0$ig. NaOH erwärmen, beim Erkalten auskrystallisierendes Na-Salz aus W. umkrystallisieren. Ausbeute an Bis-p-chlorphenylphosphorsäure, F. 133—135° (korr.), ca. $76^0/_0$. Gibt mit zahlreichen Aminen in Essigsäure wl. Salze, dagegen nicht mit Harnstoff. Fällt Gelatine u. Eiweiß. — *Ferribis-p-chlorphenylphosphat,* $(C_{12}H_8O_4Cl_2P)_3Fe$. Durch Fällen überschüssiger salzsaurer $FeCl_3$-Lsg. mit Na-Salz, bei 100—110° trocknen. Schwach gelbliches, amorphes Pulver, ohne Krystallwasser, Zers. bei höherer Temp. Wird von h. Laugen, NH_4OH, Carbonaten, k. konz. HCl schnell, von K_4FeCy_6 langsam zerlegt. Reagiert nicht mit Harnstoff, NH_4SCN, H_2S. Wird von viel W. unter Braunfärbung hydrolysiert, frisch gefällt von A. u. Ä. so fein verteilt, daß es durch ein Filter geht. — *Bis-o-chlorphenylphosphorsäure,* $C_{12}H_9O_4Cl_2P$. Ebenso aus o-Chlorphenol. Da das Na-Salz ll. ist, trägt man seine Lsg. in überschüssige salzsaure $FeCl_3$-Lsg. ein, zerlegt das Fe-Salz mit NH_4OH, dampft das Filtrat wiederholt ein u. krystallisiert den Rückstand aus W. um. Das *NH_4-Salz,* $C_{12}H_{12}O_4NCl_2P$, bildet Nadeln ohne Krystallwasser. Freie Säure, verfilzte Nadeln, F. 105—106° (korr.), der p-Säure ähnlich. — *p-Bromphenylphosphorsäure,* $C_6H_6O_4BrP$. Durch Bromieren der Phenylphosphorsäure oder ihres Dichlorids in sd. Chlf. (ca. 30 Stdn.). Nach Umfällen aus alkal. Lsg. Blättchen aus Chlf., Säulen aus A., F. 161°, ll. in sd. Ä., A., Chlf., wl. in W. Wird von sd. konz. HCl langsam verseift. — *Bis-p-bromphenylphosphorsäure,* $C_{12}H_9 \cdot O_4Br_2P$. Ebenso aus Diphenylphosphorsäure (3 Tage). Verfilzte Nadeln aus W. oder Chlf., F. 199—201°, etwas schwerer l. als das vorige. (Helv. chim. Acta **9**. 420 bis 428. Bern, Univ.) LINDENBAUM.

Wilhelm Moldenhauer, *Elektroanalytische Bestimmung von Nickel in Nickelstahl usw.* Verss. über die elektrolyt. *Fe-Abscheidung* in ammoniakal. Lsg. an einer Platindrahtnetzkathode zeigten, daß aus einem Ferrosalz enthaltenden Elektrolyten sich Eisen abscheidet. Ist aber Ferrihydroxyd in ammonsalzhaltigem Ammoniak suspendiert, so wird weder Eisen kathod. abgeschieden, noch Ferrisalzhydroxyd reduziert. Wenn aber die Pt-Kathode vorher einen Ni-Überzug erhalten hat, dann nimmt sie

bei längerer Elektrolysendauer kleine Fe-Mengen auf, ungleich mehr Eisen wird abgeschieden, wenn die Abscheidung des Nickels selbst in Ggw. von Ferrihydroxyd stattfindet. Es folgt daraus, daß nur der an Ni, nicht aber der an Pt sich entladende H_2 die Fähigkeit besitzt, Ferrihydroxyd zu reduzieren. Es ist anzunehmen, daß der am Ni entladene H_2 größere Aktivität besitzt. Es wurde festzustellen versucht, ob man bei vorsichtigem Fernhalten des Ferrihydroxydes von der Kathode das Nickel eisenfrei u. dabei quantitativ abscheiden könne. Aus einer Tabelle ergibt sich, daß man auf diese Weise *Nickel* quantitativ u. prakt. eisenfrei erhalten kann. Durch doppelte Fällung mittels Schnellelektrolyse ist die Best. des Nickels neben Eisen in $1^1/_2$—$2^1/_2$ Stdn. möglich. Weitere Tabellen zeigen die Resultate elektrolyt. Verss. der Trennung von Fe u. Ni in verschiedenen Zusammensetzungen u. weiterer Analysen von *Nickelstahl.* (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 640—42. Darmstadt, Techn. Hochschule.) JUNG.

B. Reinitzer und **P. Conrath**, *Über die maßanalytische Bestimmung des Chroms und Mangans mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung.* I. Teil. Wie die Vff. festgestellt haben, werden Cr(III)-Salzlsgg., die schwach essigsauer u. mit einem Überschuß von $NaC_2H_3O_2$ versetzt sind, beim Kochen mit der Lsg. von $KMnO_4$ sehr schnell zu Chromaten oxydiert, ohne daß dabei braunes Chromichromat entsteht. Der sich bildende Nd. besteht vielmehr aus reinem MnO_2, bis zu dem das $KMnO_4$ abgebaut wird. Ein im Verhältnis zum Cr(III)-Salz großer Überschuß von $NaC_2H_3O_2$ u. starke Verd. sind zum raschen Verlauf der Rk. erforderlich, die nach der Gleichung:

$$Cr_2O_3 + Mn_2O_7 = 2CrO_3 + 2MnO_2$$

erfolgt, gemäß deren der Verbrauch von $KMnO_2$ proportional der Menge der Cr(III)-Salzlsg. ist. Auf diesen Tatsachen beruht das von den Vff. ausgearbeitete Titrationsverf., welches als für Lsgg. von Cr-Alaun u. von $CrCl_3$ brauchbar erwiesen wurde. Die entstehende CrO_3 wurde in beiden Fällen durch $BaCl_2$- oder $Ba(NO_3)_2$-Lsg., die beim Beginn der Titration zur Fl. gefügt war, gefällt. Die Vorteile des neuen Verf. gegenüber dem auf ähnlichen Vorgängen beruhenden Verf. von BOLLENBACH (Chem.-Ztg. **31**. 760; C. **1907**. II. 845) werden hervorgehoben. — Bei den Verss., das angegebene Verf. zur Best. des Cr neben Fe zu verwenden, wie es z. B. bei der Unters. von Cr-Stählen notwendig ist, ergab sich Folgendes. Bei Gehalten von 5% Cr an aufwärts kann die Best. von Cr auch neben Fe ohne wesentliche Verlängerung der Titrationsdauer u. ohne Beeinflussung der Genauigkeit stattfinden, bei Gehalten unter 5% bis zu 2% Cr mit starker Verlängerung der Titrationsdauer. Cr-Gehalte unter 1% können auf diese Weise überhaupt nicht mehr genau bestimmt werden. HCl darf neben größeren Mengen Fe nicht vorhanden sein, da sie ebenso wie bei der Mn-Titration einen Mehrverbrauch an $KMnO_4$ bedingt. Das $NaC_2H_3O_2$ bewirkt die Fällung des Fe als bas. Fe(III)-Acetat u. ermöglicht die Erkennung des Endpunktes in der klaren farblosen Fl. Gleichzeitig in geringer Menge mit fallendes $Cr(OH)_3$ wird in der Siedehitze ebenfalls zu CrO_3 oxydiert. Von den Verbb. des 2-wertigen Fe, Mn, Co u. Ni läßt sich das Cr_2O_3 durch aufgeschlämmtes $BaCO_3$ mittels Hindurchleiten eines kräftigen CO_2-Stroms in einer Viertelstde. vollständig trennen. Durch Anwendung dieses Verf. ist es möglich, das Cr auch in Cr-armen Cr-Fe-Legierungen rasch u. genau maßanalyt. mit $KMnO_4$ nach der Acetatmethode zu bestimmen. (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 81—114. Graz, Techn. Hochsch.) BÖTTGER.

B. S. Evans und **S. G. Clarke**, *Ein genaues Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber in Lösung.* Es wurde beabsichtigt, ein schnelles u. genaues Verf. zur Best. von Hg als Mercuronitrat in Ggw. verhältnismäßig großer Mengen Cu- u. Zn-Nitrat zu finden. Der Zweck wurde erreicht durch Abscheidung des Hg auf Cu, durch Sublimation des Hg u. Wägung. Die Abscheidung des Hg erfolgt im Dauerperkolator von EVANS (vgl. nächstes Ref.), die Sublimation des Hg im App. von ESCHKA u. HOLLOWAY nach einigen Abänderungen. Die Ausführung des Verf. wird genau beschrieben u. die dabei einzuhaltenden Bedingungen werden erläutert. Vorhandene HCl muß

vorher entfernt werden; As, Sb u. Bi stören nicht. (Analyst **51**. 224—29. Woolwich.) Rühle.

B. S. Evans, *Ein Apparat für ununterbrochenes Perkolieren und für Filtrieren in neutraler Atmosphäre.* Der App. wird an Hand einer Abbildung nach Einrichtung u. Handhabung beschrieben (vgl. vorst. Ref.). (Analyst **51**. 229—35. Woolwich.) Rüh.

R. Meurice, *Über eine qualitative Reaktion der Cadmiumsalze, die Cadmium in Gegenwart von Kupfer nachzuweisen erlaubt.* Im Laufe der klass. Metallanalyse erhält man eine ammoniakal. Lsg., die Cu u. Cd enthalten kann; jenes gibt sich durch die Färbung der Lsg. zu erkennen, zur Prüfung auf dieses neutralisiert man mit H_2SO_4, gibt Brucinsulfat u. dann KBr hinzu; ein weißer Nd. gibt Cd, auch in Spuren, an. Mit dieser Rk. kann man auch Alkalibromide von Alkalichloriden unterscheiden, von denen diese die Rk. nicht geben; ersetzt man das Cd-Salz durch $HgCl_2$, so erhält man sowohl mit dem Chlorid als auch mit dem Bromid einen Nd. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **8**. 130—31. Gembloux [Belgien].) Rühle.

N. Tananajew und **G. Pantschenko**, *Nachweis des Titans und Urans mit Hilfe der Tüpfelanalyse.* (Journ. Chimique de l'Ukraïne **2**. Wissenschaftl. Teil. 43—46. — C. **1926**. I. 1862.) Bikerman.

Organische Substanzen.

N. Bezssonoff, *Über eine schnelle Darstellung der Monophosphormolybdänwolframsäure, des Reagens auf Polyphenole und Vitamine.* Nach der früher (Biochemical Journ. **17**. 420; C. **1923**. IV. 566) gegebenen Vorschrift scheidet sich das Reagens langsam u. mit geringer Ausbeute aus. Auf Grund der Beobachtung, daß die Löslichkeit des Reagens in Säuren mit steigender Konz. letzterer stark abnimmt (z. B. 45% in n., 2% in 6-n. H_2SO_4), hat Vf. folgendes verbesserte Verf. ausgearbeitet: Zur 45° w. Lsg. von 74 g Na-Wolframat, 8 g Phosphormolybdänsäure u. 10 ccm H_3PO_4 (D. 1,75) in 250 ccm W. (über $KMnO_4$ dest.) gibt man tropfenweise 85 ccm einer H_2SO_4, hergestellt durch Verdünnen von 125 ccm konz. H_2SO_4 auf 250 ccm bei 15°. Die nach 3 Stdn. ausgefallenen Krystalle wäscht man mit 50 ccm 15 Vol.-%ig. H_2SO_4, löst sie (ca. 60 g) in 100 ccm W. von 45°, fällt sie mit 35 ccm 50 Vol.-%ig. H_2SO_4 wieder aus u. wäscht sie mit 15 Vol.-%ig. H_2SO_4. Das Reagens ist rein, wenn einige Tropfen der konz. wss. Lsg. mit 2—3 ccm 1‰ig. Pyrogallollsg. eine braungelbe, mindestens 2 Stdn. haltbare Färbung geben. Man kann es in gelber, gut verschlossener Flasche ca. 2 Monate aufbewahren. Zur Herst. des Reagens werden 15 g auf Filtrierpapier schnell getrocknet u. in 100 ccm 5 Vol.-%ig. H_2SO_4 gel. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1223 bis 1224.) Lindenbaum.

Juan A. Sánchez, *Über eine neue Farbreaktion der primären cyclischen Amine und ihre analytischen Anwendungen.* Als charakterist. Rk. für *primäre cycl. Amine* wird die intensive Färbung erkannt, die beim Zugeben von einigen Tropfen *Furfurol* in wss. Lsg. mit etwas Essigsäure zu den entsprechenden Aminen entsteht u. durch Zugabe von konz. HCl vertieft wird. Bei den freien Basen, wie *p-Phenetidin, Benzidin* entsteht ohne weiteres eine eosinrote Färbung, bei acylierten (z. B. *Antifebrin, Phenacetin, Lactophenin, Phenokoll* u. *Phenylurethan*, $C_6H_5NHCOOC_2H_5$) nach Zusatz von Alkali. Die Ggw. einer Phenolgruppe im Mol. des Amins äußert sich in einer Modifikation der Farbtönung, die in diesem Fall gelblicher als beim reinen Amin ausfällt. Auch die Metallverbb., wie *Atoxyl* u. *Arsenobenzole* geben die Rk., desgleichen Diamine. Aliphat. u. sekundäre cycl. Amine reagieren nicht in dieser Weise mit Furfurol. (Anales Asoc. Quim. Argentina **13**. 431—39. 1925. Buenos Aires, Facultad de Ciencias Médicas.) Hantke.

J. Tillmans und **A. Alt**, *Über den Gehalt der wichtigsten Proteinarten der Lebensmittel an Tryptophan und ein neues Verfahren der Tryptophanbestimmung.* Statt der Voisenetschen Rk., der Violettfärbung, die in Ggw. einer Spur CH_2O mit schwach

nitrithaltiger konz. HCl eintritt u. von FÜRTH u. NOBEL zur colorimetr. Best. des Tryptophans benutzt wurde, verwenden Vff. die mit CH_2O in Ggw. von stark überschüssiger 66%ig. H_2SO_4 eintretende weingelbe Färbung, die sie als ganz neue Eiweißrk. beschreiben u. als spezif. für Tryptophan erkannten. Als Vergleichslsg. verwenden sie Lsg. von Tryptophan in 50%ig. A., die ohne Zusatz besonderer antisept. Mittel sich gut hält; eine mit der Zeit eintretende Gelbfärbung beeinträchtigt die Best. nicht u. geht nicht mit Änderung des colorimetr. Wertes einher. Bei einigen Proteinen, die in Begleitung von Stärke auftreten, erfolgte die Rk. schon durch die H_2SO_4 ohne Zusatz von CH_2O u. ließ sich dann ebenso wie die mit solchem Zusatz durch Behandlung mit N_2O_3 oder H_2O_2 in die Voisenetsche Rk. überführen; mit reiner Tryptophanlsg. gab H_2SO_4 in Ggw. von Zucker allmählich Gelbfärbung, aber niemals maximal u. auch nicht deutlich in die Voisenetsche Rk. überführbar. Die von FRITZMANN (Ztschr. f. öffentl. Ch. **3**. 610; C. **98**. I. 218) zum Nachweis von Nitrat in Milch angegebene Rk. beruht auf der Voisenetschen Rk., die hier durch die Oxydation infolge gleichzeitig durch H_2SO_4 freigemachter HNO_3 u. HCl ermöglicht wird. Die Methode von FÜRTH u. NOBEL ist wegen der Verschiedenheit der Färbungen in reiner Tryptophanlsg. u. in Eiweißlsgg. als quantitative Methode auszuschalten. Die nach ihr erhaltenen Tryptophanwerte sind viel zu hoch. Dagegen stimmen die Werte der Vff. mit einigen an denselben Eiweißstoffen nach den Methoden von MAY u. ROSE (Journ. Biol. Chem. **54**. 213; C. **1923**. I. 770) u. von FOLIN u. LOONEY (Journ. Biol. Chem. **51**. 421; C. **1922**. IV. 351) ermittelten befriedigend überein; vor beiden zeichnet sich das Verf. der Vff. aber durch größere Einfachheit aus, da sie keine vorherige Aufspaltung der Eiweißkörper erfordert.

Die an zahlreichen Eiweißstoffen so durchgeführten Bestst. des Tryptophangehaltes ergaben folgendes: Die Proteine der *Frauenmilch* sind reicher an Tryptophan als diejenigen von *Kuh-* u. *Ziegenmilch*, zwischen denen sich diesbezüglich kein Unterschied ergab. Durch den Reifungsprozeß im *Käse* wird das Tryptophan nicht verändert. Die *Myosine* von Fleisch verschiedener Tierarten, besonders auch von Pferd u. Rind, ließen keine erheblichen Unterschiede erkennen. *Weizenproteine* haben im allgemeinen höheren Gehalt als *Roggenproteine*, aber nicht so verschieden, daß auf diesem Wege eine Unterscheidung dieser Proteine möglich wäre. Das V. von je 4 verschiedenen Bestandteilen in diesen Proteinen wird bestätigt; Extraktionsverss. gaben Einblick in die Löslichkeit der einzelnen Bestandteile u. gestatten die Aufstellung von Richtlinien für ihre Isolierung. Da dem *Zein* Tryptophan fehlt, kann man eine Verfälschung von Weizenmehl durch Maismehl durch Best. des Tryptophangehaltes in dem in A. l. Protein feststellen; er darf nicht $< 0,8\%$ betragen. Bei den übrigen Cerealiensamen ist der Gehalt der Proteine an Tryptophan von dem des Weizen- u. Roggenmehles im großen u. ganzen nicht verschieden, ebenso wenig bei den Proteinen der *Leguminosensamen*. (Biochem. Ztschr. **164**. 135—62. 1925. Frankfurt a. M., Univ.) SPIEGEL.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Ludwig Pincussen, *Analytische Mitteilungen*. IV. **Georg Cronheim**. *Mikrobestimmung von Ionen in Organen und ähnlichem Material*. (III. vgl. Biochem. Ztschr. **132**. 242; C. **1923**. II. 987.) Veraschung von Organen, u. besonders pflanzlichem Material mit HNO_3 u. H_2O_2, Mikrobest. von *Na* (Kalium-Caesium-Wismut-Nitrit), *K* (Natriumkobaltnitrit), *Ca* (Oxalat), *Mg* (Ammoniumphosphat), *P* (Molybdänstrychnin), *Halogene* ($AgNO_3$). (Biochem. Ztschr. **171**. 7—14. Berlin, Krankenhaus am Urban.) MEIER.

Josef Schumacher, *Zur Chemie der Zellfärbung*. VIII. Mitt. *Über den Nachweis der Lipoide in Zelle und Gewebe*. (*Zugleich ein Beitrag zum Problem der Vitalfärbung und dem chemischen Aufbau der Leukocyten*). (Vgl. Biochem. Ztschr. **166**. 214; C. **1926**.

I. 2020. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **97**. 81; C. **1926**. I. 2369.) Zur Färbung der Lipoide u. Lipoideiweißverbb. in Zellen u. Geweben benutzt Vf. hauptsächlich 3 Methoden: I. Methode der Säurehydrolyse. Durch Einw. von Mineralsäure werden alle sauren Zellinhaltsstoffe aus Zelle u. Gewebe entfernt mit Ausnahme von Lipoiden u. Lipoideiweißverbb., die dann mit den Lipoidfärbern (Fuchsin, Viktoriablau) dargestellt werden können. — II. Methode der Nucleinsäureblockierung. Den Farbstoffen wird durch Behandlung mit nucleinsaurem Na die Fähigkeit zur Färbung der Zellkerne genommen, während die Fähigkeit zur Färbung der Lipoide usw. bei geeigneten Farbstoffen bestehen bleibt. — III. Methode der Basenfärbung. Die Farbbasen der Lipoidfärber sind prakt. in W. unl., aber stark lipoidlösliche Körper, die noch in außerordentlich hohen Verdd. bis 1 : 1 000 000 mit lipoidhaltigen Zellinhaltsstoffen in Rk. treten können u. mit ihnen Farbsalze liefern. — Während also bei I. erst alle anderen sauren Zellinhaltstoffe entfernt werden müssen, ist dies bei II. nicht erforderlich. Während Suspensionen der Farbbasen von Viktoriablau u. Neufuchsin Lipoide u. Lipoideiweißverbb. färben, werden nur die letzten gefärbt bei Verwendung einer Lsg. der Viktoriablaubase in Xylol oder Eucalyptol, wobei eine indirekte, durch Formalin vermittelte Färbung vorliegt. Diese indirekte Färbung von Lipoideiweiß gelingt im formalinfixierten Material auch mit einer Lsg. des Viktoriablausalzes in Chlf. Auch Doppelfärbung nicht lipoidhaltiger u. lipoidhaltiger saurer Zellinhaltstoffe ist auf dieser Grundlage unter Verwendung von Carbolpyronin u. Viktoriarot möglich. — Unterscheidung der freien u. der an Eiweiß gebundenen Lipoide erfolgt durch Vorbehandlung mit A. u. Ä. — Die Lipoideiweißverbb. teilen sich ferner in gram- u. viktoriablaupositive u. -negative. — Fette nehmen die freie Farbbase der Lipoidfärber auf u. färben sich in deren Farbton (mit Viktoriablaubase rot), während die sauren Lipoide mit ihr Farbsalze bilden, sich daher mit Viktoriablaubase blau färben. — Schließlich wiederholt u. erweitert Vf. seine in früheren Mitteilungen gegebenen Erörterungen, daß die Zellfärbung als chem. Prozeß aufzufassen sei. (Chemie d. Zelle u. Gewebe **12**. 433—72. 1 Tafel. Berlin.) Spiegel.

E. Navarro, *Die Alkalixanthogenate als Mittel zur Erkennung von Alkaloiden.* Verschiedene Xanthogenate geben mit einer großen Anzahl von Alkaloiden krystallin. Ausscheidungen, deren mkr. Unters., wenn man unter geeigneten Bedingungen arbeitet, nicht nur die Unterscheidung verschiedener Alkaloide, sondern auch, da bei einigen von ihnen (z. B. Strychnin, Brucin, Chinin) die Bilder je nach dem im Xanthogenat vorhandenen Alkyl verschieden ausfallen, zur Unterscheidung von Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isoamyl- u. Isobutylalkohol nach Überführung in ihre Xanthogenate dienen können. Die Rkk. werden am besten in wss.-alkoh. Lsgg. angestellt. K-Xanthogenate können als solche oder nach Zusatz der berechneten Menge verd. H_2SO_4 oder $CH_3 \cdot CO_2H$ verwendet werden. Die entstehenden Krystalle werden auf Grund der Analysen als wahre salzartige Verbb. aufgefaßt. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 125—49. 16 Tafeln, Granada, Univ.) Spiegel.

E. Kaufmann, *Modifikation und Verfeinerung der Mikro-Blutzuckerbestimmung nach Becher und Herrmann.* Vf. verwendet als Vergleichsfll. lichtechte Farbstofflsgg., die die bei der Mikromethode zur Schätzung des Blutzuckers nach Becher u. Hermann erforderliche ständige Herst. von nicht haltbaren Vergleichsfll. überflüssig machen. (Münch. med. Wchsch. **73**. 771—72. Köln, Univ.) Frank.

Paul Wiemer, *Über die direkte und indirekte Diazoreaktion im Blutserum.* Bei Best. des Bilirubins im Serum mit Diazork. werden bei direkter Ausführung u. nach Fällung des Eiweißes mit A. verschiedene Werte erhalten, die durch Adsorption des Bilirubins am ausgefällten Eiweiß zu erklären sind. Diese adsorbierte Menge steht in keinem bestimmten Verhältnis zum absoluten Gehalt an Bilirubin. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **151**. 154—71. München, Städt. Krankenhaus r. d. Isar.) Meier.

G. Piotrowski, *Der Mechanismus der direkten und indirekten Diazoreaktion.* Direkte Diazork. gibt nur freies *Bilirubin.* Ist alles Bilirubin an Eiweiß gebunden, so ist nur die indirekte Rk. positiv. Durch Zusatz von Albumin zu Galle kann die direkte Rk. verschwinden. Im Serum Ikterischer mit direkter Rk. sind Globulin u. Fibrinogen vermindert. (Arch. des malad. de l'appar. dig. et de la nutrit. **15**. 798—803. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 522—23. Ref. BLOCH.) OPPENHEIMER.

A. Kowarski, *Zur Vereinfachung der Reststickstoffbestimmung im Blute und der Gesamtstickstoffbestimmung im Harne.* Beschreibung einer vereinfachten Methode zur Best. des Rest-N im Blute u. des Gesamt-N im Harne colorimetr. mittels Nesslers Reagens. Die Verbrennung der Substanz erfolgt in 50 ccm fassenden Kjeldahlkolben, wobei durch eine einfache gebogene Glasröhre mit einer glockenartigen Erweiterung, die auf den Kolben gesetzt wird, die lästigen Dämpfe in Lauge geleitet u. absorbiert werden. Das Blut wird am besten nach HAGEDORN u. JENSEN mit $ZnSO_4$- u. NaOH-Lsg. enteiweißt. Als Colorimeter wird ein dem Hämoglobinometer ähnlicher App. verwendet, wobei durch einen blauen Hintergrund eine genaue Einstellung der Farbengleichheit der gelben Fll. erreicht wird. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 790—91. Berlin, Institut f. mediz. Diagnostik.) FRANK.

E. A. Hewitt, *Eine Methode zur Klärung wolkigen Harns für die Phenolsulfonphthaleinprobe.* Bei dem Vers., diese Prüfung der Nierenproduktion bei Rindern anzuwenden, ergaben sich wolkige Trübungen, die eine colorimetr. Best. ausschlossen, sobald der Harn mit NaOH behandelt u. verd. wurde. Durch Zusatz von 1 Teil $5^0/_0$ig. $Ba(OH)_2$-Lsg. auf 5 Teile Harn u. Filtration gelang die Beseitigung der trübenden Bestandteile ohne Beeinträchtigung der Färbung. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 87—88. 1925. St. Paul [Minn.], Univ. of Minnesota.) SPIEGEL.

Guido Tötterman, *Über Harneiweißbestimmung mit Esbachs Albuminimeter.* Eine Fehlerquelle bei der Eiweißbest. mit ESBACHs Albuminometer liegt in der verschiedenen Temp. Ferner — aber nur bei Benutzung der kon. Röhren, nicht der runden — in einer alkal. Rk., die den Eiweißnd. voluminöser gestaltet u. ein falsches Ergebnis vortäuscht. (Finska läkaresällskapets handlinger **66**. 722—30. 1924; Ber. ges. Physiol. **34**. 531—32. Ref. HELLSTRÖM.) OPPENHEIMER.

R. Girard und **H. Blanc**, *Mikrobiologische Harnuntersuchung.* Ausführlicher Bericht. (Bull. soc. pharm. Bordeaux **64**. 82—92.) ROJAHN.

Maximilian Sternberg, *Zum Nachweis des Bilirubins.* Zum *Harn* wird die gleiche Menge H_3PO_4, H_2O_2 u. $96^0/_0$ A. zugefügt u. erwärmt, bei Anwesenheit von Bilirubin grüne Farbe durch B. von Biliverdin. (Biochem. Ztschr. **171**. 217. Wien, Krankenhaus Wieden.) MEIER.

L. Barthe, *Zur Toxikologie des Bariums. Nachweis des Giftes.* Der Nachweis des Ba in Vergiftungsfällen ist nicht leicht. Er gelingt nach einem Vorschlag von DENIGÈS mikrochemisch. Man versetzt eine Spur der am Pt-Draht ausgeglühten nach der Zerstörung der organ. Substanz erhaltenen Fällung von $BaSO_4$ auf dem Objektträger mit 1 Tropfen $10^0/_0$ig. HJ. Die zu Bündeln gruppierten nadelförmigen Prismen von BaJ_2 unterscheiden sich typ. von eventuell gleichzeitig vorhandenen Ca- u. Sr-Salzen. (Bull. soc. pharm. Bordeaux. **64**. 60—66) ROJAHN.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

W. Meinecke, *Die Säureförderung durch stopfbüchslose Kreiselpumpen.* Beschreibung der von der Firma Rheinhütte G. m. b. H., Biebrich a. Rh. auf den Markt gebrachten stopfbüchslosen Kreiselpumpe. Die Pumpe ist absol. dicht u. eignet sich außer zur Förderung von Säuren auch für schlammige Fll. (Chem. Apparatur **8**. 114—15.) JUNG.

—, *Über die Verwendung von Aluminium im Apparatebau.* Kurzer Bericht über Verss. betreffend die Angreifbarkeit von *Al-Blech* durch *Aktivin* (greift nicht an), *Methyl-* u. *Äthylalkohol* (geringste Einw. bei einer Konz. des Alkohol-W.-Gemischs von 20⁰/₀ Alkohol), *Äthylentribromid* (bei 20⁰ keine Einw., beim Sieden der Fl. stürm. Zers. des Al), *Äthylentrichlorid* (weder Einw. in der Kälte, noch beim Sieden), *Ameisensäure* (geringe Einw.), *Amylacetat* (keine Einw.), saures *Bier* (prakt. keine Einw.), *Essigsäure* (wenig Einw. in der Kälte, starke beim Sieden), *KOH* (starke Einw.), *Phenol* (schwache, mit der Erhitzung steigende Einw.), $MgCl_2$ (geringe Einw.), *Moor- u. Stahlbäder* aus Bad Elster (keine Einw.), Lsgg. von $NaHCO_3$, *NaCl* (geringe Einw.), von Na_2CO_3 (starke Einw.), *Petroleum* (keine Einw.), *Salpetersäure* (wirkt am stärksten in einer Konz. von 70⁰/₀, stärkste Einw. der 60—70⁰ w. Säure wurde bei 60⁰/₀ig. Säure festgestellt), *Schweflige Säure* (veränderlich mit der Konz. der Lsg.), *Teer* (keine Einw. durch k. Teer, in der Hitze greift das Teerphenol stark an), CCl_4, *Zellstoffmasse* u. *Zwiebelsäfte* (keine Einw.). (Metallbörse **16**. 873—74. 929—31. 986—87.) Behrle.

A.-D. Luttringer, *Die Wiedergewinnung der flüchtigen Lösungsmittel.* (Vgl. Caoutchouc et Guttapercha **22**. 12627—29; C. **1925**. II. 588.) Beschreibung einer Anlage zur Wiedergewinnung von Bzl. u. Bzn. in einer Gummifabrik. (Caoutchouc et Guttapercha **22**. 12858—60. 12702—03. 13080—86. 1925.) Evers.

W. J. Couvée, *Die Kühlmaschine ohne Aufsicht und ohne Motor (zum Gebrauch für Laboratorien und kleine Betriebe).* Beschreibung der von den schwed. Ingenieuren von Platen u. Munters konstruierten Maschine, die von der N. V. „Electrolux" in Stockholm geliefert wird, u. ihres Arbeitsganges. (Chem. Weekblad **23**. 252—54. Delft.) Spiegel.

Hanns Eckart, *Frostschutzmittel „Thermolyt".* Das Mittel, dessen Zus. nicht angegeben wird, soll das Einfrieren der Kühlfl., Oxydbildung u. Ausscheidung von Kesselstein verhindern, Rost oder andere Ansätze lösen u. damit erhöhten Wirkungsgrad u. größere Wärmebeständigkeit ermöglichen. Verss. ergaben, daß es bis zu —24⁰ nicht fest wird u. Metalle nur in geringem Maße angreift. (Auto-Technik **15**. Nr. 9. 6.) B.

Säureschutz-Gesellschaft m. b. H., Berlin-Altglienicke (Erfinder: **Johann Karl Wirth**, Berlin-Wilmersdorf), *Chemikalienbeständige Gefäße und andere Vorrichtungen und Verfahren zu ihrer Herstellung.* 1. Gefäße mit Überzügen von vulkanisiertem Kautschuk, dad. gek., daß sie aus Holz bestehen, das mit mehreren homogen verbundenen, dünnen, kaltvulkanisierten Kautschukschichten überzogen ist u. diese gegebenenfalls anorgan. oder organ. Füllstoffe oder engmaschige oder weitmaschige Gewebeeinlagen aus Faserstoffen, Metallen o. dgl. enthalten. — 2. Verf. zur Herst., dad. gek., daß auf die auszukleidende Holzfläche gegebenenfalls nach Ausfüllen der Fugen mit einem Kautschukkitt mehrere dünne Lagen von unvulkanisiertem Kautschuk aufgebracht werden, die einzeln oder gruppenweise nacheinander auf k. Wege vulkanisiert werden. (**D. R. P. 427 946** Kl. 12f vom 26/10. 1924, ausg. 22/4. 1926.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Herstellung von Emulsionen.* Als Emulgierungsmittel für in W. unl. Stoffe, wie Öle, Fette, KW-stoffe usw. werden aromat. oder hydroaromat. Sulfosäuren verwendet, welche Aryl- oder Aralkyl- u. aliphat. Reste enthalten, wie z. B. Benzylbutylnaphthalinsulfosäure, Amylbutylbenzylnaphthalinsulfosäure u. dgl. An Stelle der Säuren können auch ihre Salze verwendet werden. (**E. P. 247 588** vom 11/2. 1926, Auszug veröff. 14/4. 1926. Prior. 11/2. 1925.) Oelker.

Gustav Hall, Berlin, *Vorrichtung zur Durchführung von Koch- und Schmelzprozessen* in der chem. u. Lackindustrie, dad. gek., daß das Dunstrohr des Reaktionsgefäßes (Koch- bezw. Schmelzkessel, Autoklav o. dgl.) mittels eines Hosenstückes

mit den Ein- u. Austrittsendstutzen eines Schlangenkühlers bezw. mit einer Sauganlage durch Einbau von Mehrweghähnen im Sattel des Hosenstückes oder in dessen Schenkeln verbunden wird, so daß ein in sich geschlossener App. entsteht, welcher lediglich durch Umstellung der Hähne zur Dest., Kondensation als Vakuumanlage oder als Autoklav Verwendung finden kann. (**D. R. P. 428177** Kl. 12g vom 17/6. 1924, ausg. 30/4. 1926.) Kausch.

Marcus Brutzkus, Berlin-Lichterfelde, *Ausführung von chemischen Reaktionen zwischen Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten in Kompressoren*, dad. gek., daß man nach Einleitung der Rk. gleichzeitig u. kontinuierlich von außen her auf den Druck, auf die Temp. u. auf die Konzz. oder nur auf zwei dieser Faktoren des Systems der reagierenden Stoffe einwirkt in Richtungen, die denen durch die gewünschte Rk. allein hervorgerufenen gerade entgegengesetzt sind. — Als Beispiele sind angeführt die Oxydation des CH_4 durch O_2 zu CH_3OH, diejenige des CH_3OH durch O_2 zu CH_2O u. die Hydrierung der ungesätt. Fette. (**D. R. P. 428305** Kl. 12g vom 22/4. 1923, ausg. 5/5. 1926. **Zus. zu D. R. P. 389294; C. 1924. I. 1429.**) Kausch.

Hans Eicheler, Wesseling, *Durchführung von Reaktionen und Mischungen von Gasen* oder Fll. im Kreislaufe, z. B. bei der Herst. von HNO_3 u. H_2SO_4, dad. gek., daß man die durch einen Strahlapp. angesaugten Gase oder Fll. in eine Rohrleitung drückt u. durch eine Pumpe oder einen Kompressor von neuem als treibendes Mittel in den Strahlapp. einführt. (**D. R. P. 411637** Kl. 12g vom 9/4. 1921, ausg. 29/4. 1926.) Kausch.

Kohlenveredlung G. m. b. H., Berlin (Erfinder: **Otto T. Post**, Schladern a. Sieg), *Entstauben von Gasen durch feststehende Zentrifugalgasreiniger*, bei dem durch eine einen Unterdruck bewirkende Fördervorr. das in die Staubkammern gelangende Gas angesaugt u. weiterbefördert wird, gemäß Patent 403860, dad. gek., daß die Saugwrkg. der Fördervorr. auf die einzelnen mit ihren Staubkammern hintereinander geschalteten Gasreiniger durch zwischen den einzelnen Staubkammern angeordnete Drosselvorr. geregelt wird. (**D. R. P. 428538** Kl. 12e vom 10/3. 1923, ausg. 8/5. 1926. **Zus. zu D. R. P. 403860; C. 1924. II. 2688.**) Kausch.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Georg Schwalm**, Berlin-Siemensstadt), *Reinigen von durchlässigen Niederschlagselektroden elektrischer Gasreinigungsanlagen*, insbesondere von netz- oder siebförmigen, ketten- oder drahtförmigen Niederschlagselektroden, 1. dad. gek., daß mehrere dicht aneinanderliegende Netze o. dgl. innerhalb einer Niederschlagselektrode derart gegeneinander verschoben werden, daß die gegenseitige Überdeckung der Maschen oder Löcher der einzelnen Elektrodenteile sich ändert; 2. dad. gek., daß die einzelnen Niederschlagselektroden oder deren Gruppen nacheinander gereinigt werden. — 3. Verf. nach 2. mit übereinander angeordneten Elektroden, dad. gek., daß die jeweilig unten liegenden Niederschlagselektroden oder deren Gruppen so eingestellt werden, daß eine Überdeckung der Maschen oder Löcher nicht erfolgt. (**D. R. P. 428539** Kl. 12e vom 30/8. 1923, ausg. 6/5. 1926.) Kausch.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Hans Höfler**, Charlottenburg), *Schüttelantrieb für elektrische Gasreinigungskammern*, 1. bei der die zu schüttelnde Elektrode durch eine Stange o. dgl. mit dem von einem Nocken ständig bewegten Schüttelhebel verbunden ist, gek. durch eine Vorr., die das Ein- u. Ausschalten der Schüttelung dadurch bewirkt, daß das Drehlager des Schüttelhebels festgestellt u. gel. wird. — 2. gek. durch einen Keil, der zur Feststellung u. Lsg. des Drehlagers des Schüttelhebels dient. (**D. R. P. 428593** Kl. 12e vom 19/11. 1924, ausg. 8/5. 1926.) Kausch.

Thomas William Stainer Hutchins, Davenham bei Northwich, Chester, und **James Swinburne**, London, *Reinigen von Gasen von Staub oder anderen festen Stoffen.* Man verwendet dabei einen dünnen Metallzylinder, der durchlocht ist. Ferner sind

Vorr. vorgesehen, die die Luft oder Gase mit gleichmäßiger Geschwindigkeit durch den sich schnell drehenden Zylinder treiben. (**Can. P. 256 036** vom 9/3. 1925, ausg. 8/12. 1925.) KAUSCH.

Compagnie Générale d'Exploitation des Brevets et Procédés de Récuperation Brégeat, S. A., Paris, *Wiedergewinnung flüchtiger Flüssigkeiten.* (**N. P. 39 365** vom 9/7. 1923, ausg. 28/7. 1924. F. Prior. 21/7. 1922. — C. **1923**. IV. 900 [E. P. 201 119].) SCHOTTLÄNDER.

Jacobus Hendrikus Akkerman, Rotterdam, *Verfahren und Vorrichtung zum Eindampfen von Flüssigkeiten durch Zerstäubung.* 1. Verf. mit Hilfe umlaufender Platten, Bänder oder ähnlicher Körper, dad. gek., daß die Fll., Suspensionen usw. durch Zentrifugalkraft über eine Anzahl in gleicher Richtung u. mit gleicher Winkelgeschwindigkeit umlaufender Platten, Bänder oder ähnlicher Körper geführt, teilweise eingedampft, dann abgeschleudert u. im Trockenraum zerstäubt werden, in dem ein gegebenenfalls erwärmter Gas- oder Luftstrom auf sie einwirkt. — 2. Vorr. dad. gek. daß in einer mit einer Zuführungsöffnung für das Trocknungsmedium u. einer Abführungsöffnung für das fertige Prod. versehenen Kammer eine Anzahl Platten, Bänder oder ähnlicher Körper angeordnet sind, welche auf einer gemeinsamen Welle unter einem Winkel von weniger als 90°, vorzugsweise etwa 45°, sitzen, wobei der Rand je einer Platte usw. in derselben achsialen Richtung jedesmal weiter reicht als der Rand der vorhergehenden Platte. — 3. dad. gek., daß gegenüber u. in der Nähe der Zuführungsöffnung für die Fl. eine flache oder gebogene Platte auf der Welle angeordnet ist. (**D. R. P. 428 264** Kl. 12a vom 26/10. 1924, ausg. 29/4. 1926. Holl. Prior. 22/9. 1924.) KAUSCH.

Oskar Zitzke, Berlin-Hohenschönhausen, *Rektifiziervorrichtung* für Fll. mit mehreren konzentr. Kondensationsräumen, 1. dad. gek., daß die Zwischenwandung zweier Kondensationsräume derart als Kühlmantel ausgebildet ist, daß sie beide Kondensationsräume kühlt. — 2. dad. gek., daß alle ineinander angeordneten Kondensationsräume ihr Kondensat unmittelbar in einen an sich bekannten, zentral im Verdampfungsraum angeordneten Behälter entleeren. — 3. dad. gek., daß das im Verdampfungsraum im zentralen Behälter angesammelte Kondensat mittels eines porösen Gespinstes ausgesaugt u. zur erneuten Verdampfung gebracht wird. — 4. dad. gek., daß die zu rektifizierende Fl. durch die Kühlräume hindurch in eine im Flüssigkeitsbehälter angeordnete, von innen erhitzte Kammer geleitet wird u. aus dieser auf gerauhte, geriffelte oder mit porösem Gewebe bespannte Verdampfungsflächen übertritt. (**D. R. P. 428 678** Kl. 12a vom 27/1. 1925, ausg. 7/5. 1926.) KAU.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

A. O. Jones, *Unfallverhütung in chemischen Werken.* Sicherheitsmaßnahmen an Maschinen, bei Feuer, Explosionen, beim Behandeln u. Transportieren von Materialien u. gegen Vergiftungen werden besprochen. (Journ. Soc. Dyers Colourists **42**. 83—86.) SÜVERN.

May R. Mayers, *Bleianämie.* Unter 381 beschriebenen Blutunterss. bei *Bleianämie* befindet sich kein Fall von akuter Bleivergiftung, sondern es handelt sich nur um die Veränderungen im Blut von solchen Arbeitern, die ihre Erkrankung selbst nicht bemerken. Die Merkmale solcher Erkrankung sind: Die Zahl der roten Blutkörperchen aus Hämoglobin sind nur wenig reduziert, der Farbindex ist durchschnittlich nur etwas geringer als 1; diese geringe Anämie ist mit einer Veränderung der Gestalt der roten Blutkörper verbunden, die sehr von den Erscheinungen bei einer gleich schwachen gewöhnlichen Anämie abweicht. Die Zahl der weißen Blutkörperchen ist n. Die Durchschnittszahl der Lymphocyten wurde zu 39% gefunden, die der Mononuclearzellen zu 6%. Die aschfarbige Blässe bei Bleivergiftungen scheint in keiner Beziehung zur Blutkörperchenzahl zu stehen, der Hämoglobingehalt des Blutes oder

der Grad der Intoxikation scheint von einer capillaren Störung der Nervengefäße herzurühren. Auf die Bedeutung des gesamten Blutbildes neben der klin. Unters. zur Feststellung einer Bleivergiftung wird besonders hingewiesen. (Journ. Ind. Hygiene **8**. 222—31. New York.) JUNG.

W. H. Howell, A. J. Chesley, David L. Edsall, Reid Hunt, W. S. Leathers, Julius Stieglitz und **C. E. A. Winslow**, *Bericht über Tetraäthylblei.* Bericht über die Einw. von „*Äthylgasolin*" im Automobilbetrieb auf die Gesundheit der damit beschäftigten Personen. Die Beobachtungen erstreckten sich auf 252 Personen innerhalb einer Periode von 2—3 Jahren. Es wurden keine Fälle erkennbarer Bleivergiftung oder anderer Schädigungen durch die Verwendung von Äthylgasolin als Betriebsstoff festgestellt bei einer Konz. von nicht mehr als 1 Teil *Tetraäthylblei* auf 1300 Teile Gasolin. Die Notwendigkeit weiterer Beobachtungen wird indessen als notwendig erörtert. (Journ. Ind. Hygiene **8**. 248—56.) JUNG.

—, *Die Gefahren des Tetrachloräthans.* Es wird über einige Fälle von Vergiftungen mit $C_2H_2Cl_4$ berichtet u. Schutzmaßnahmen dagegen empfohlen. (Rev. gén. den Matières plastiques **2**. 316—17.) BRAUNS.

Amos A. Fries, *Anwendung und Bedeutung des Chlors in der chemischen Kriegsführung.* Schilderung des deutschen Chlorgasangriffs bei Ypern (April 1915). Nach Meinung des Vf. kommt dem Cl_2 selbst als Kampfgas für die Zukunft keine Bedeutung mehr bei, da die wirksamen Konzz. 5—10-mal so hoch liegen wie bei anderen Gasen; wohl aber in Mischung mit *Phosgen*, um dessen Dampfdruck zu erhöhen. Im Herstellungsweg fast aller Gaskampfstoffe ist es jedoch unentbehrlich. Zum Beweis führt Vf. die Darst. von *Phosgen*, *Senfgas* (*β,β'-Dichlordiäthylsulfid*), *Lewisit* (*β-Chlorvinyldichlorarsin*), *Chloracetophenon*, *Brombenzylcyanid*, *Diphenylchlorarsin* („*Blaukreuz*", in Amerika *D. A.* benannt), *Diphenylaminchlorarsin* (= *D. M.*) u. der Nebelerzeuger *Titantetrachlorid* u. *Zinkchlorid* in statu nascendi an. (Trans. Amer. Electr. Soc. **49**. 8 Seiten. Sep.) HEIMANN.

Julius Meyer, *Die Wirkungen der Gaskampfstoffe.* Kritik an den Ausführungen Gertrud WOKERS (Vorträge, Broschüren, Zeitungsartikel). (Chem.-Ztg. **50**. 321 bis 323.) JUNG.

J. H. Vogel, *Seifenverbrauch bei der Körperreinigung in einem Kaliendlaugen enthaltenden Waschwasser.* TJADEN (Die Kaliindustrie und ihre Abwässer, Berlin 1915) hat in der Vermehrung der Härte des Flußwassers eine Schädigung der Bevölkerung deshalb gesehen, weil dadurch zum Waschen mehr Seife bezw. Soda gebraucht werde, was zahlenmäßig belegt wurde. Die hohen Zahlenwerte veranlaßten Vf. zu einer Nachprüfung, deren Ergebnis ist: beim Waschen unter n. Bedingungen wird bei weitem nicht alle Härte ausgefällt, nämlich nur 1,18—2,88 Grade, u. zwar unabhängig von der vorhandenen Härtemenge. Selbst fortgesetztes, starkes Einseifen führte nicht zur vollständigen Enthärtung. Die ausgefällte Härte ist ganz überwiegend Ca, nur in prakt. bedeutungsloser Menge auch Mg. Infolgedessen kann ein wirtschaftlicher Nachteil bei Reinigungsoperationen durch Ggw. von Kaliendlaugen normalerweise nicht entstehen, so daß TJADENS Schlußfolgerungen hinfällig sind. Die Ergebnisse der Verss. des Vfs. sind in mehreren Tabellen niedergelegt. (Kali **20**. 166—73. Berlin.) HELLER.

Julius Obermiller, *Regulierung und exakte Messung der Luftfeuchtigkeit in den Betrieben.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 46; C. **1926**. I. 2060.) Auf die Wichtigkeit der Aufrechterhaltung eines beliebigen, möglichst gleichbleibenden relativen Luftfeuchtigkeitsgrades wird hingewiesen. Zur Messung der Feuchtigkeit sind prakt. die Haarhygrometer am geeignetsten. Ein Justierapp. wird empfohlen. (Kunstseide **8**. 90—92. M.-Gladbach.) SÜVERN.

Jakob Fohlen, Paris, *Feuerlöschmittel.* (**Oe. P. 102 011** vom 6/10. 1923, ausg. 10/12. 1925. D. Prior. 7/10. 1922. — C. **1924**. I. 1081.) OELKER.

V. Anorganische Industrie.

Georg Illert, *Die Erzeugung von Sauerstoff.* Genaue Beschreibung u. schemat. Darst. einer *Gas-Sauerstoff-Erzeugungsanlage* nach dem Luftverflüssigungsverf. u. Schilderung der Vorteile dieses Verf. gegenüber dem elektrolyt. Verf. (Chem.-Ztg. **50**. 377—79. Hannover.) JUNG.

Henry G. Greenish, *Die Erzeugung von Schwefelblumen.* Beschreibung der Fabrikationsanlagen der Firma Messrs. BRANDRAM Bros. and Co., Ltd., Philpot Lane. (Pharmaceutical Journ. **116**. 541—43.) JUNG.

B. Waeser, *Die Erzeugung von Schwefelsäure aus natürlichen Sulfaten, Hochofenschlacken und Abgasen.* (Metallbörse **16**. 817—18. 875—76. 930—31. Berlin.) BEHRLE.

Wolf J. Müller, *Über das Gips-Schwefelsäure-Verfahren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.* (Vgl. Umschau **30**. 29; C. **1926**. I. 1871.) Es werden die verschiedenen Patente u. Unterss. besprochen. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 169—74.) EN.

W. Maljarewski, *Darstellung der Salpetersäure durch katalytische Oxydation des Ammoniaks.* Eingehende Beschreibung der NH_3-Gewinnung in Kokereien. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **1**. Techn. Teil. 97—140. 1925.) BIKERMAN.

W. Maljarewski, *Katalytische Oxydation des Ammoniaks.* (Vgl. vorst. Ref.) Deckt sich mit der Arbeit von MALIAREWSKI u. MALIAREWSKAJA (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 1113; C. **1926**. I. 1261). (Journ. Chimique de l'Ukraïne **1**. Techn. Teil. 141—63. 1925.) BIKERMAN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Koppe** und **Hermann Oehler**, Neurössen), *Kontinuierliche Gewinnung von Schwefel* aus Ammonpolysulfidlsgg., 1. dad. gek., daß man diese einer Fl. in einem geschlossenen Kochgefäß zuführt, die bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck auf einer über dem F. des S liegenden Temp. gehalten wird. — 2. dad. gek., daß man eine unter den Arbeitsbedingungen über dem F. des S sd. Salzlsg. verwendet. (**D. R. P. 428 087** Kl. 12i vom 14/3. 1925, ausg. 26/4. 1926.) KAUSCH.

Horace Freeman, Vancouver, Province of British Columbia, und **Canada Carbide Co. Ltd.**, Montreal, Kanada, *Herstellung von Natriumsulfid.* (**D. R. P. 427 929** Kl. 12i vom 12/2. 1924, ausg. 23/4. 1926. A. Prior. 14/2. 1923. — C. **1924**. II. 224.) KAUSCH.

Adolf Grosche, Berlin-Schmargendorf, *Eindicken dünner Schwefelsäure*, dad. gek., daß man die dünnen Säuren mit den Endgasen der SO_3-Absorptionsapp. des Kontaktverf. behandelt. (**D. R. P. 428 789** Kl. 12i vom 5/4. 1924, ausg. 10/5. 1926.) KAUSCH.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig a. E., Tschechoslowakische Republik, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff.* (**D. R. P. 428 488** Kl. 12i vom 17/2. 1924, ausg. 6/5. 1926. Tschechoslowak. Prior. 20/2. 1923. — C. **1925**. I. 1358.) KAUSCH.

Feno-Gesellschaft für Energieverwertung m. b. H., Berlin-Südende (Erfinder: **Rudolf Mewes**, Berlin), *Erzeugung von Hochdruckstickstoff für die Ammoniaksynthese*, dad. gek., daß man bei der Trennung fl. Luft unter Druck in N_2 u. O_2 den unter Druck aus dem Wärmeaustauscher der Trennungssäule entnommenen Druck-N_2 entweder unmittelbar oder erforderlichenfalls nach weiterer Verdichtung zur NH_3-Synthese verwendet. (**D. R. P. 414 596** Kl. 12i vom 15/5. 1924, ausg. 29/4. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Robert Grießbach**, Ludwigshafen a. Rh., **Kurt Röhre**, Mannheim und **Karl Eyer**, Ludwigshafen a. Rh.), *Gewinnung von Natronsalpeter*, dad. gek., daß Glauberit in wss. Lsg. mit HNO_3 oder

Nitraten, insbesondere $Ca(NO_3)_2$, zweckmäßig bei Tempp. über 75° umgesetzt wird. (**D. R. P. 428137** Kl. 12l vom 23/5. 1925, ausg. 26/4. 1926.) Kausch.

Hugo Janistyn, Wien, *Nitride.* Elektrolyt. Abscheidung der Nitrid bildenden Metalle mit Hilfe einer aus fl. Metall bestehenden Kathode unter folgender Einw. von N_2 bei erhöhter Temp. auf die bei der Elektrolyse entstehende Legierung. Hierbei werden als Elektrolyt h. Erdalkali- u. Li-Salzlsgg. u. als Kathode unterhalb oder bei 100° schmelzende Metallegierungen, wie z. B. nach Wood verwendet. (**Oe. P. 103216** vom 20/9. 1920, ausg. 26/4. 1926.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Winkler**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Lösungen von gelbem Arsen*, dad. gek., daß man die Dämpfe eines Lösungsm. des gelben As über stark erhitztes As leitet u. sodann kondensiert. (**D. R. P. 428040** Kl. 12i vom 22/7. 1924, ausg. 23/4. 1926.) Kau.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kupferarsenat bezw. Kupferarsenit* oder Cl_2-haltiger Doppelverbb., dad. gek., daß man bas. $CuCl_2$-Salze mit Salzen der H_3AsO_4 bezw. der H_3AsO_3 oder mit freier H_3AsO_4 bezw. mit H_3AsO_3, in letzterem Falle gegebenenfalls unter Hinzugabe von freiem Alkali, zur Umsetzung bringt, wobei man gegebenenfalls zur Erzielung besonders fein verteilter Prodd. Stoffe hinzufügen kann, die eine feine Verteilung bewirken. (**D. R. P. 428239** Kl. 12i vom 16/9. 1924, ausg. 27/4. 1926.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wolf Johannes Müller** und **Hanns Carstens**, Leverkusen b. Köln a. Rh.), *Herstellung eines hochaktiven Kieselsäuregels*, dad. gek., daß man die durch Umsetzung zwischen Alkalisilicatlsgg. u. Säure erhältliche Gallerte hohen Drucken aussetzt. (**D. R. P. 427998** Kl. 12i vom 5/10. 1922, ausg. 27/4. 1926.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Stöwener**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung stark adsorbierender Kieselsäure*, 1. dad. gek., daß eine auf beliebige Weise hergestellte SiO_2-Gallerte von der Fl. durch Abpressen weitgehend befreit, einer mechan. Behandlung unterworfen, allmählich getrocknet u. in einem beliebigen Stadium nach dem Abpressen gewaschen wird. — 2. dad. gek., daß dem Material vor oder während der mechan. Behandlung Metalle oder Metallverbb. beigemischt werden. — 3. dad. gek., daß man die in dem Prod. enthaltenen Metalle oder Metallverbb. nachträglich ganz oder zum Teil entfernt. (**D. R. P. 428041** Kl. 12i vom 21/6. 1924, ausg. 26/4. 1926.) Kausch.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., übert. von: **Fritz Winkler**, Ludwigshafen, *Aktive Kohle.* Kohlenstoffhaltiges Material (Torfkoks oder Anthracit, Braunkohle, Braunkohlenkoks u. Holz), das mit K_2CO_3 oder $ZnCl_2$ imprägniert ist, wird mit h. Verbrennungsgasen unter solchem Druck behandelt, daß ein energ. Umrühren der M. stattfindet. (**A. P. 1582718** vom 29/9. 1923, ausg. 27/4. 1926.) Kausch.

Louis Le Warner Hamon und **Thomas Henry Byron**, London, *Aktive Kohle.* (**Can. P. 255411** vom 1/2. 1924, ausg. 17/11. 1925. — C. **1925**. II. 849.) Kau.

Jules Hector de Graer, Brüssel, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Wasserstoff.* 1. Verf. mittels Hindurchführens von Wassergas, bei einer Temp. über 400°, durch Kalk, der in äußerlich beheizte, senkrechte Retorten eingebracht ist, dad. gek., daß der Kalk in Form von körnigem Gut oder hohlen oder porösen kleinen Stücken verwendet wird, die bei geringen Abmessungen eine große Berührungsfläche bieten. — 2. Ofen mit senkrechten, von außen beheizten Retorten, gek. durch zwei Kammern, in die je eine Gruppe Retorten eingesetzt ist, deren obere Enden in zwei abgedichtete Räume münden, zwischen denen eine Kühlvorr. eingeschaltet ist, u. daß die unteren Enden der mit Siebböden ausgestatteten Retorten in oberhalb der Entleerungskanäle angeordnete, abgedichtete Räume münden, wobei die eine Gruppe Retorten für die Herst. des Wassergases u. die andere für die Einw. dieses Gases auf den körnigen oder

porösen Kalk, der auf den Siebböden aufruht, dient. (**D. R. P. 428 580** Kl. 12i vom 14/3. 1924, ausg. 7/5. 1926. Belg. Prior. 17/3. 1923.) Kausch.

Brown Co., übert. von: **George Alvin Richter** und **Sanford Lewis Swasey**, Berlin, New Hampshire, *Calciumcarbonat aus kaustischen Flüssigkeiten.* Man kaustifiziert die Laugen u. fällt $CaCO_3$ aus, das entfernt wird aus der Lauge. Die dabei erhaltene Na_2CO_3-Lsg. ist verunreinigt durch färbende Stoffe u. wird so behandelt, daß ein kleiner Teil des Na_2CO_3 ausfällt u. die organ. Verunreinigungen niederreißt, worauf die klare Fl. mit Kalk behandelt wird. (**Can. P. 255 522** vom 2/1. 1925, ausg. 17/11. 1925.) Ka.

New Jersey Zinc Co., New York, *Herstellung von Zinkoxyd* oder bleihaltigem ZnO nach dem Wetherillverf., wobei der Rohstoff zusammen mit Reduktionsmitteln zu Briketts gepreßt wird. (**N. P. 39 943** vom 8/1. 1920, ausg. 13/11. 1924. A. Prior. 8/1. 1919.) Kühling.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, übert. von: **Dirk Coster**, Haarlem, Holl., und **Georg von Hevesy**, Kopenhagen, *Trennung von Hafnium und Zirkonium.* (**A. P. 1 580 650** vom 13/3. 1924, ausg. 13/4. 1926. — C. **1926**. I. 3621 [Schweiz. P. 113737].) Kausch.

Kemet Laboratories Co., Inc., Cleveland, Ohio, übert. von: **Hugh S. Cooper** und **Le Rue P. Bensing**, Cleveland, *Zirkonoxyd.* Unreine ZrO_2 enthaltende Stoffe werden zuerst mit Kohle im elektr. Ofen zwecks Erzielung von Carbiden bezw. Nitriden behandelt. Das Fe, Ti u. Si enthaltende Zr-Prod. wird gemahlen u. Cl_2 bei 450—650° darauf einwirken gelassen. Es entweichen die Chloride des Ti u. Si; das $ZrCl_4$-haltige Prod. wird hydrolysiert zu ZrO_2. (**A. P. 1 582 126** vom 1/3. 1920, ausg. 27/4. 1926.) Ka.

Königsberger Zellstoff-Fabriken und **Chemische Werke Koholyt A.-G.**, Deutschland, *Abscheidung von Eisenverbindungen aus Eisenoxyd enthaltenden Verbindungen oder Gemischen.* Man behandelt letztere mit Cl_2 unterhalb 700° u. verwendet hierbei rückständige Gase. Vorteilhaft wird das Prod. mit H_2 oder anderen Reduktionsmitteln behandelt. (**F. P. 604 048** vom 11/9. 1925, ausg. 28/4. 1926. D. Prior. 18/9. 1924.) Kausch.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

B. I. Rolling, *Maschinen zur magnetischen Trennung.* Vortrag über die *Trennung* von Mineralien mittels Elektromagneten u. die hierfür verwendeten Apparaturen. (Chemistry and Ind. **45**. 344—45. 352—55.) Jung.

Otto Glaser, *Thermische und mikroskopische Untersuchungen an den für die Kupolofenschlacke bedeutsamen Systemen: MnO-Al_2O_3-SiO_2, MnS-$MnSiO_3$ und CaS-$CaSiO_3$.* Es werden zunächst die binären Systeme Mn-SiO_2, Al_2O_3-SiO_2 u. MnO-Al_2O_3 nachgeprüft u. die früheren Unterss. bestätigt. Das System MnO-SiO_2 hat eine Verb. *$3\,MnO \cdot 2\,SiO_2$* (*Manganiustit*), welche beim F. wie die entsprechende Verb. des Ca zerfällt. Dann wurde das ternäre System MnO-Al_2O_3-SiO_2 untersucht. Beim Zusatz von Al_2O_3 zu Gemischen von MnO u. SiO_2 sinkt der F. stetig bis zu einem Gehalt von 20—25% Al_2O_3, um bei weiterem Zusatz wieder zu steigen, wobei die Verbb. $MnSiO_3$ u. Mn_2SiO_4 auf einem erhöhten Kegel liegen. Die Verb. *$2\,MnO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$* (*Mangangehlenit*) hat den F. 1175°; auch der *Mangananorthit* (*$MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$*) hat einen erhöhten F. (1130°). Das System MnS-$MnSiO_3$ zeigt in fl. Zustand beschränkte Löslichkeit, im festen Zustand, wie aus der metallograph. Unters. hervorgeht, völlige Nichtmischbarkeit. Das Eutektikum liegt bei 6% MnS mit einem F. von 1080°. Die Löslichkeitslücke ist zwischen 13 u. 40% MnS. Das System CaS-$CaSiO_3$ zeigt im fl. Zustand ebenfalls eine Mischungslücke von 12—40% CaS. Im festen Zustand scheint Entmischung einzutreten. Das Eutektikum liegt bei 3% CaS mit einem F. von 1440°. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. **1926**. 81—96.) En.

K. v. Kerpely, *Erschmelzen von synthetischem Grauguß und Stahlguß im Elektroofen.* Vf. beschreibt die Anlage, Arbeitsweise u. Betriebsergebnisse einer amerikan.

Gießerei bei wechselweisem Erschmelzen von Grau- u. Stahlguß u. stellt einen Vergleich mit den in Europa gesammelten Erfahrungen an. (Gießereiztg. **23**. 270—73. Berlin.) LÜDER.

O. Wedemeyer, *Der Einfluß einer längeren Erhitzung auf die Auskrystallisation von gebundenem Kohlenstoff im Gußeisen.* Eine Reihe Gußeisenchargen wurden normalerweise im Flammofen eingeschmolzen, aber nicht sogleich vergossen, sondern erst, nachdem sie etwa 3 Stdn. lang im fl. Zustand gehalten worden waren. Es ergab sich, daß die Ausscheidung von gebundenem C von der vorher erreichten Erhitzungstemp. u. der Dauer der Erhitzung abhängig ist. Die Änderungen sind bei Walzenguß verhältnismäßig groß, bei Hämatiteisen dagegen nur gering. Die Laboratoriumsverss. von PIWOWARSKY (vgl. Stahl u. Eisen **45**. 2001; C. **1926**. I. 1479) sind durch obige Unterss. bestätigt worden. (Stahl u. Eisen **46**. 557—60. Sterkrade.) LÜDER.

D. Alexejew und **M. Polukarow**, *Über den Einfluß des kathodischen Wasserstoffes auf die Festigkeit des Stahles.* Vff. beobachten bei Unterss. über Änderung des Elastizitätsmoduls eines kathod. polarisierten *Stahldrahtes* eine beträchtliche Vergrößerung der Sprödigkeit des Metalls. Die Vers.-Apparatur bestand aus einem Glasgefäß mit Kühlschlange, in welchem der Stahldraht befestigt war u. während der Elektrolyse mit Gewichten belastet wurde. Als Maß der Änderung der Festigkeit diente die Zeit, welche nötig war, um ein Zerreißen des mit 3 kg belasteten kathod. polarisierten Drahtes herbeizuführen. Es wurde festgestellt, daß ein kathod.-polarisierter Stahldraht (Zus.: C 0,83⁰/₀; Si 0,19⁰/₀; Mn 0,28⁰/₀; P 0,019⁰/₀; Spur S; Zerreißfestigkeit 244 kg auf 1 qmm) seine Elastizität in Lsgg. von reinster NaOH u. H_2SO_4 völlig bewahrte, dagegen bereits ein geringer Zusatz von $Hg^{\cdot\cdot}$ in alkal. u. neutraler Lsg. zu dem Elektrolyten den Draht sehr brüchig machte u. seine Zugfestigkeit um 2000⁰/₀ u. mehr verringerte. Die Konz. des $Hg^{\cdot\cdot}$ bei den Verss. variierte zwischen 0,005 u. 0,00125 g $Hg^{\cdot\cdot}$ auf 100 ccm, optimale Stromdichte bei ca. 0,2 A/qcm. In 0,1—2,0-n. Lsg. von H_2SO_4, HNO_3 u. H_3PO_4 blieb das $Hg^{\cdot\cdot}$ ohne Wrkg.

As machte in 0,1—4,0-n. H_2SO_4-saurer Lsg. den Draht sehr schnell brüchig. Die Verss. wurden mit As-Konzz. von 0,005 mg bis 25 mg/100 ccm Lsg. u. Stromdichten von 0,08—0,25 A/qcm durchgeführt. Wurde die auf dem Draht niedergeschlagene As-Schicht bezw. seine Reduktionsprodd. durch eine Bürste aus Glaswolle dauernd entfernt, so trat keine Sprödigkeit ein. Die Wrkg. des As nimmt mit steigender Temp. ab u. verschwindet bei 55—60⁰. Vff. teilen vorläufig mit, daß *Antimon* in Mengen von 0,10—0,005 mg in 100 ccm der Lsg. (0,1-n. H_2SO_4) bei Stromdichten von 0,1 bis 0,2 A/qcm eine ähnliche Wrkg. ausübt. Die starke Wrkg. des As in saurer Lsg. wird durch intermediäre B. von As-Hydriden an der Kathode erklärt, wobei der bei dem Zerfall dieser Hydride gebildete sekundäre H infolge der Überspannung leicht in die Kathode hineindiffundiert. Die Wrkg. des Hg in alkal. Lsg. soll auf der sekundären B. von H aus primär gebildetem Na-Amalgam beruhen. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 248—52. Perm, Univ.) DERSIN.

Nikolaus Czakó, *Viscosität der Stähle bei hohen Temperaturen, unter dem Schmelzpunkt.* Die üblichen Prüfungsverf., wie die Zerreißverss. an erhitzten Probestäben, bieten nach neueren Unterss. keine genügende Unterlage zur Beurteilung des Werkstoffs bei hohen Tempp. Vf. behandelt die Arbeit von COURNOT u. SASAGAWA (vgl. Revue de Mètallurgie **22**. 753. 925) u. CHEVENARD. Nach dessen Unterss. wird ein Metall bei hoher Temp. unter Belastung viscos u. dehnt sich mit einer Geschwindigkeit wie folgt: $V = 1/1_0\, d\, l/d\, t$. COURNOT u. SASAGAWA haben ein Viscosimeter gebaut. Die Verss. werden im N-Strom durchgeführt. Die Aufzeichnung der Dehnungs-Zeitkurven erfolgt mittels einer Hebelvorr. auf einer durch ein Uhrwerk getriebenen Schreibtrommel. Vf. bespricht im weiteren die erhaltenen Kurven. Untersucht werden fünf Legierungen wie folgt: Weicher *Stahl* (0,04⁰/₀ C) mittelweicher Stahl (0,22⁰/₀ C), Schnelldrehstahl (0,50⁰/₀ C, 14⁰/₀ Cr, 13,57⁰/₀ W), *Fe-Ni-Cr-Leg.* (etwa 63⁰/₀ Ni, 14⁰/₀ Cr)

u. *Si-Cr-Stahl* (2,62% Si, 10,29% Cr). Die Viscositäten, ebenso die Vergleiche der Viscositäten mit den Bruchfestigkeiten bei denselben Tempp. werden kurvenmäßig dargestellt. (Auto-Technik **15**. Nr. 6. 13—15.) Reiner.

Rudolf Schäfer, *Fehler und Grenzen der Stahlerzeugung.* Vf. berichtet über einen Vortrag von Brearley. Nach einigen allgemeinen Bemerkungen über die B. von Stahl wird auf die Wahl der richtigen Gießtemp., das Verh. des fl. u. erstarrenden Materials u. auf die primäre u. sekundäre Lunkerbildung hingewiesen, dann die Vorteile des „verlorenen Kopfes" u. des „steigenden" Gusses erläutert, Nachteile u. Fehler erwähnt u. die Bedeutung des S-Abdruckverf. erörtert. Der Arbeit sind eine Reihe von Schliffbildern usw. beigefügt. (Gießereiztg. **23**. 261—69. Berlin.) Lüder.

Lèon Guillet, *Über die Nitrierhärtung gewöhnlicher und Sonderstähle.* Die Unterss. erstrecken sich auf gewöhnliche, *Ni-*, *Cr-*, *Mn-*, *Al-*, *Si-* u. *komplexe Stähle* u. behandeln den Einfluß des neuen Nitrierhärteverf. nach Fry. Von den beobachteten Elementen vermögen nur Cr, *Si*, *Mo* u. *Al* eine wesentliche Vermehrung der Oberflächenhärte hervorzurufen. Diese Härte wird bei Stählen mit einem oder mehreren Elementen erhalten, die die in gewöhnlichen Stählen sehr schnelle Diffusionsgeschwindigkeit von N_2 vermindern, u. zwar durch B. einer Verb. von N mit dem Fe u. den zugesetzten Elementen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 903—07.) Kalpers.

Walter Krey, *Elektrolytische Zinkdarstellung aus Erzen.* (Metallbörse **16**. 733—34. 790—91. 901—03. 957—58. 1014—15. 1199—1200. Frankfurt a. M.) Behrle.

A. T. Tye, *Differentielle Flotation von Kupfer in Cananea.* Vf. beschreibt an Hand eines Stammbaumes eine Flotationsanlage für *Kupfererze.* Analysendaten, Flotationsmittel, Angabe über Cu-Ausbringen bezogen auf Konzentrat im Original. Durch Ausschalten des Pyrites von der Flotation, indem durch geeignete Zusätze die Schwimmfähigkeit des Pyrits herabgedrückt wurde, ergab sich eine Erhöhung des Konzentrats von 2,65 auf 10. (Eng. Mining Journ.-Press **121**. 597—604. Cananea.) K. Wolf.

L. C. Glaser und **H. J. Seemann**, *Beitrag zur Kenntnis der Phosphorbronze auf Grund von optischen Untersuchungen im System Kupfer-Phosphor-Zinn.* II. (I. vgl. Ztschr. f. techn. Physik **7**. 42; C. **1926**. I. 2049.) Die opt. Prüfung der P-Bronzen bestätigten die Ergebnisse der therm. Unters. Als Gefügebestandteile des ternären Eutektikums wurden Cu-α-Mischkrystalle, die Verb. Cu_3P u. eine noch näher zu bestimmende Cu-Sn-Verb. festgestellt. Der Arbeit sind eine Anzahl hervorragend guter Schliffbilder beigefügt. (Ztschr. f. techn. Physik **7**. 90—92. Würzburg.) Lüder.

Richard Thews, *Die Verarbeitung von Weißmetallrückständen und Legierungen.* (Metallbörse **16**. 735—36. 791—92.) Behrle.

Paul Wolff, *Prüfverfahren von Gußeisen.* Vf. bespricht die Beziehungen zwischen Zugfestigkeit, Druckfestigkeit u. Härte von Gußeisen u. die Schnellprüfmethoden, welche in der Gießerei zur Anwendung kommen. Die sogenannte Keilprobe, deren Ausführung beschrieben ist, eignet sich am besten, um auf die Härte u. mit ziemlicher Sicherheit auch auf die Festigkeit prakt. brauchbare Schlüsse zu ziehen. (Stahl u. Eisen **46**. 560—64. Kiel-Gaarden.) Lüder.

Jean Cournot, *Die Zementation der Eisenlegierungen durch das Alumimium.* Verkürzte Wiedergabe der bereits kurz nach Rev. de Métallurgie (C. **1926**. I. 3428) referierten Arbeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 696—98.) Kalpers.

K. Daeves, *Die Korrosionsbeständigkeit gekupferter Thomas- und Siemens-Martin-Stähle.* Vf. erörtert die von verschiedenen Seiten ausgeführten Verss. über die Korrosionsbeständigkeit Cu-haltiger Stähle. Die Verss. von Bauer (Stahl u. Eisen **41**. 37; C. **1921**. II. 735) werden mit Hilfe der Großzahlforschung ausgewertet. Es ergibt sich, daß ein Cu-Gehalt von 0,25% die Korrosionsbeständigkeit gegenüber dem atmosphär. Angriff wesentlich erhöht, u. zwar tritt bei *Thomaseisen* eine besonders günstige Wrkg. ein. (Stahl u. Eisen **46**. 609—11. Düsseldorf.) Lüder.

—, *Der Eisenglimmer, ein hochwertiges Rostschutzmittel.* Eisenglimmer, Fe_2O_3, eignet sich besonders in Verb. mit alkalisierenden Salzen als vorzügliches Rostschutzpigment. Um den Farbfilm recht dicht zu bekommen, ist feinste Korngröße erforderlich, dabei verschiebt sich aber die graue Farbe nach rot. (Farbe u. Lack **1926**. 246.) BR.

Minerals Separation & De Bavay's Processes Australia Proprietary Ltd., Melbourne, Austr., und **Cornelius H. Keller**, Burlingane, und **Carl Pierce Lewis**, San Francisco, Calif., *Konzentration von Erzen.* (**Austr. P. 17 975** vom 23/10. 1923, ausg. 28/5. 1925. — C. **1926**. I. 1279 [A. P. 1 560 170].) OELKER.

Fredric A. Eustis, Boston, V. St. A., und **F. G. Liljenroth**, Stockholm, *Elektrolytische Herstellung von Eisen.* (**N. P. 39 748** vom 27/8. 1921, ausg. 22/9. 1924. A. Prior. 1/12. 1920. — C. **1924**. I. 2628.) KÜHLING.

Alois Helfenstein und **Helfenstein-Elektro-Ofen-G. m. b. H.**, Wien, *Ausführung chemischer, besonders metallurgischer Prozesse bei hohen Temperaturen.* Bei den Prozessen findet neben einer Flammenheizung ein Verblasen von Brennstoff innerhalb des Materials im Ofen statt u. das Verbrennen des ungemischten Brennstoffes erfolgt über einer Mulde, die von dem an beiden Längsseiten des Ofens eingebrachten Material gebildet wird. Das Material gelangt deshalb stark vorgewärmt in die Zone der inneren Verblasungsheizung. (**Oe. P. 103 223** vom 24/3. 1924, ausg. 26/4. 1926.) KÜHLING.

Ronald Wild und **Bessie Delafield Wild**, Sheffield, England, *Ferrochromlegierungen.* (**N. P. 39 807** vom 6/2. 1923, ausg. 29/9. 1924. E. Prior. 16/2. 1922. — C. **1923**. IV. 877 [E. P. 197 733].) KÜHLING.

Aluminium Co. of America, Pittsburg, *Legierungen*, welche außer Al enthalten Cu, Mg, Si u. gegebenenfalls Mn. Bei der Herst. werden sie von einer Temp. von mehr als 500° abgeschreckt. (**N. PP. 39 875** und **39 876** vom 20/12. 1922, ausg. 6/10. 1924.) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

Max Bottler, *Über die Verwendung organischer Aluminiumsalze in der Technik.* (Metallbörse **16**. 1225—26. Würzburg.) BEHRLE.

J. H. Frydlender, *Die Fabrikation synthetischen Methylalkohols aus Methan.* Übersichtsreferat. (Rev. des produits chim. **28**. 433—40. 469—76. 1925.) PFLÜCKE.

L. Hammon, *Das Calciumcyanamid.* Zusammenfassende Besprechung seiner Darst., Eigenschaften, Unters. u. seiner Abkömmlinge. (Rev. dss produits chim. **29**. 145—50.) RÜHLE.

—, *Die Fabrikation und Verwendung des Phosgens.* Es wird die fabrikmäßige Darst. von *Phosgen* u. seine Verwendungsarten, wie die Synthese von Farbstoffen u. Pharmaceutica besprochen. (Rev. des produits chim. **29**. 253—58.) BRAUNS.

Winthrop Chemical Company, Inc., New York, V. St. A., übert. von: **Jürgen Callsen**, Elberfeld, *Herstellung von Cholinderivaten.* Man behandelt entweder die durch Einw. von Alkylenglykolen auf aliphat. Aminoalkohole (Alkamine) erhältlichen bas. Äther mit acylierenden u. alsdann alkylierenden Mitteln oder Oxyalkyläthertrialkylammoniumhalogenide mit acylierenden Mitteln. — Z. B. wird *Dimethylaminoäthylglykol* mit *Essigsäureanhydrid* behandelt, wobei eine sehr heftige Rk. unter Entw. von Wärme eintritt. Das Rohprod. wird im Vakuum dest., wobei das *Acetyldimethylaminoäthylglykol* als farblose Fl., $Kp._{27}$ 103—108°, erhalten wird. Gibt man dieses zu einer Lsg. von CH_3Br in Bzl., so scheidet sich das *Acetyloxyäthyläthertrimethylammoniumbromid* der Zus. $CH_3CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N^V(CH_3)_3Br$, aus A. Krystalle, hygroskop., F. 126—128°, ll. in W. u. A., nahezu unl. in Ä., ab. — Das *Bromid* der *quartären Base* läßt sich auch durch Einw. von $CH_3 \cdot COCl$ auf das *Oxyäthyläthertrimethyl-*

ammoniumbromid gewinnen. — Analog entsteht aus dem *Acetyldimethylaminoäthylglykol* in Bzl. gel. u. CH_3J das *Acetyloxyäthyläthertrimethylammoniumjodid,* aus h. A. Krystalle, F. ca. 124°, ll. in A. u. W., fast unl. in PAe. u. Ä. Die eine dem *Arecolin* ähnliche Wrkg. besitzenden Prodd. finden als *Laxativa* in Form subcutaner Injektionen therapeut. Verwendung. (**A. P. 1 580 012** vom 11/5. 1925, ausg. 6/4. 1926.) SCHOTTL.

Soc. An. „Le Pétrole Synthetique", Paris, und **Ch. H. Andry-Bourgeois**, *Synthetische Herstellung von Kohlenwasserstoffen.* (**Aust. P. 19 926** vom 6/10. 1924, ausg. 21/5. 1925. F. Prior. 19/10. 1923. — C. **1926**. I. 2837.) KAUSCH.

Louis Lefranc, Paris, *Dipropylketon.* (**Aust. P. 17 809** vom 19/5. 1924, ausg. 18/12. 1924. — C. **1925**. I. 2512 [F. P. 566 343 u. E. P. 216 120].) SCHOTTLÄNDER.

Rudolph Koepp & Co., Oestrich i. Rhg., und **Egon Elöd**, Karlsruhe i. B., *Herstellung saurer Natriumformiate,* 1. dad. gek., daß man in wss. HCO_2H, deren Säuregehalt mindestens 20% beträgt, bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. HCO_2Na, zweckmäßig techn., einträgt. — 2. dad. gek., daß zwecks Gewinnung von Na-Diformiat wss. HCO_2H, deren Säuregehalt mindestens 50% beträgt, angewendet wird. — 3. darin bestehend, daß bei Verarbeitung einer stärker wasserhaltigen HCO_2H, welche z. B. einen Gehalt von weniger als 50% HCO_2H, aufweist, das entstehende Trinatriumhydroformiat durch Behandeln mit wss. HCO_2H geeigneter Konz., z. B. einer solchen von 60%, in Na-Diformiat übergeführt wird. — Beispiele für die Herst. von *Trinatriumhydroformiat* $Na_3H(HCOO)_4$, — von *Na-Diformiat,* — sowie für die Umwandlung von *Trinatriumhydroformiat* in *Natriumdiformiat* sind angegeben. Die sauren Formiate scheiden sich beim Abkühlen der Mischungen auf 15° in gut ausgebildeten Krystallen ab, die sich leicht von der Mutterlauge abtrennen lassen. (**D. R. P. 424 017** Kl. 12 o vom 27/6. 1923, ausg. 14/1. 1926. Oe. Prior. 5/9. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

Commercial Solvents Corporation, übert. von: **Clarence W. Hancock**, Terre Haute, Indiana, V. St. A., *Herstellung von normaler Buttersäure.* n. Butyraldehyd wird mit einem in ihm l. Katalysator gemischt u. durch ein mit Glas- oder Porzellanscherben gefülltes Rohr fließen gelassen. Im Gegenstrom zu dem Aldehyd wird ein ca. 35° w. O_2-haltiges Gas, wie Luft, geführt. — Als Katalysatoren eignen sich Metallsalze der Buttersäure, wie Mn- oder Fe-Butyrat. Beim Zusammentreffen von Aldehyd u. O_2 (Luft) steigt die Temp. auf 50—75° u. wird zweckmäßig auf 65—75° gehalten. Am unteren Ende des Reaktionsrohres fließt die *n. Buttersäure* ab u. wird aufgefangen. Die Ausbeute an reiner Säure beträgt 80—85%. (**A. P. 1 580 137** vom 31/8. 1922, ausg. 13/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Commercial Solvents Corporation, übert. von: **David A. Legg** und **Charles Bogin**, Terre Haute, Indiana, V. St. A., *Herstellung von normalem Buttersäurebutylester.* n. Butylalkohol wird in Dampfform über einen auf 260—320° erhitzten Katalysator aus geschmolzenem u. zermahlenem CuO geleitet, der austretende Dampf kondensiert u. das Reaktionsprod. der fraktionierten Dest. unterworfen. — Aus dem rohen Kondensat, enthaltend *n. Butyraldehyd,* Butylalkohol, *n. Buttersäurebutylester* u. *Butylidendibutyläther,* wird zunächst der Aldehyd abdest., hierauf der Rückstand mit 1—2% verd. H_2SO_4 versetzt u. zur Zers. des Butylidendibutyläthers erneut dest. Das Destillat enthält in der Hauptsache Butylalkohol u. *Buttersäurebutylester,* die sich infolge der verschiedenen Kpp. (117 bezw. 165°) leicht durch Fraktionierung trennen lassen. (**A. P. 1 580 143** vom 16/6. 1923, ausg. 13/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Commercial Solvents Corporation, übert. von: **David A. Legg** und **Clarence W. Hancock**, Terre Haute, Indiana, V. St. A., *Reinigen von roher normaler Buttersäure.* Die durch Oxydation von n. Butyraldehyd mit O_2 bezw. durch Verseifung von n. Buttersäurebutylester erhältliche rohe Säure wird mit Alkali neutralisiert, die Lsg. der Alkalisalze von den unl. Verunreinigungen abfiltiert, das Filtrat zwecks Austreiben der flüchtigen Verunreinigungen zum Sieden erhitzt u. nach dem Abkühlen mit einer Mineralsäure im Überschuß u. einer solchen Konz. versetzt, daß das entstehende Mineralsalz

in gesätt. Lsg. vorhanden ist u. die n. Buttersäure aussalzt. Die oben schwimmende Buttersäure wird abdekantiert u. nach Zusatz von 1% konz. H_2SO_4 langsam dest. Das Destillat wird ca. 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, bis kein Geruch nach SO_2 mehr vorhanden ist, u. die Fl. erneut dest. Die zwischen 159 u. 163° sd. Fraktion besteht aus mit W. völlig mischbarer, farbloser 98—100%ig. *n. Buttersäure.* (**A. P. 1 580 144** vom 31/7. 1923, ausg. 13/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Stanley E. Faithfull, Boston, Massachusetts, V. St. A., *Herstellung von Milchsäure. Hydrolysierte Kohlenhydrate* werden in schwach saurer Lsg. bei 44—45° in Ggw. von Milchsäurebakterien vergoren. Während der Gärung werden O_2-haltige Gase in die B. von Buttersäure verhindernden Mengen eingeleitet. Hierauf wird die Maische alkal. gemacht u. nahezu auf 100° erhitzt, wodurch die noch vorhandenen Kohlenhydrate caramelisiert werden, alsdann die ursprügliche p_H wieder hergestellt u. die Proteine u. ähnliche N-haltige Stoffe entfernt. — Z. B. wird eine wss. Lsg. enthaltend *Glykose* (12—15%), kleine Mengen von Proteinen u. Aschebestandteilen mit ca. 0,65% Milchsäure versetzt, zu dieser Lsg. eine Reinkultur von Milchsäurebakterien gegeben u. hierauf auf 44—45° erwärmt. Diese Tempp. hält man während der ganzen Gärung inne u. setzt mindestens alle 8 Stdn. soviel $Ca(OH)_2$ oder $CaCO_3$ hinzu, daß die gesamte Säure bis auf die obigen, ursprünglich zugesetzten 0,65% neutralisiert wird, was man durch Titration der Lsg. feststellen kann. Während des Gärvorgangs u. solange noch Ca-Lactat in der Lsg. vorhanden ist, leitet man O_2 oder reine Luft durch die Maische. Die Gase steigern die Wrkg. der Milchsäurebakterien. Nach beendeter Gärung wird soviel CaO zugesetzt, daß der Alkalinitätsgrad der Lsg. mindestens 0,5% beträgt, u. die Lsg. 8 Stdn. auf ca. 100° erhitzt. Die caramelisierten Kohlehydrate, andere Verunreinigungen u. die Hauptmenge des überschüssigen $Ca(OH)_2$ werden dann abfiltriert u. die Lsg. unter dauerndem Einleiten von Luft oder O_2 bei 65° konz., bis der Gehalt an Ca-Lactat 25—30% beträgt. Man gibt dann soviel reine Milchsäure zu der Lsg., daß ca. 1% freie Säure vorhanden ist, u. eine zur Ausfällung der Proteine u. ihrer Abbauprodd. ausreichende Menge Pb-Lactat. Unter Innehaltung einer Temp. von 65° wird dann die Lsg. mit $Ca(OH)_2$ ganz allmählich versetzt, bis sie wieder eine Alkalinität von 0,5% aufweist. Alsdann wird von unl. Pb-Verbb. u. N-haltigen Stoffen abfiltriert, das Filtrat mit soviel Milchsäure versetzt, daß die Acidität 0,25—0,5% beträgt, u. dann akt. Pflanzenkohle zugegeben, um die Lsg. zu entfärben. Man erwärmt einige Zeit auf ca. 88°, filtriert u. fällt etwa noch vorhandene Schwermetalle durch Einleiten von H_2S aus, filtriert nochmals u. hat dann eine farblose, reine Lsg. von *Ca-Lactat.* Diese Lsg. kann in üblicher Weise auf festes *Ca-Lactat,* freie *Milchsäure* oder *saures Ca-Lactat* verarbeitet werden. (**A. P. 1 569 221** vom 8/5. 1924, ausg. 12/1. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

American Cyanamid Company, New York, *Behandeln von Rohcyanidlösungen.* Durch Schmelzen von Kalkstickstoff mit Kochsalz hergestelltes Rohcyanid wird in W. gel., die Lsg. mit einer Menge einer Schwermetallverb., besonders Bleiacetat, versetzt, welche zur Fällung der anwesenden Sulfide nicht ausreicht, u. anhaltend mit einem Luftstrom behandelt. Hierbei geht das Sulfid in Thiosulfat über, welches bei der Auslaugung goldführender Erze nicht stört. (**Holl. P. 14 557** vom 24/4. 1924, ausg. 15/4. 1926.) KÜHLING.

Koppers Co., Pittsburgh, übert. von: **Marc Darrin**, Wilkingsburg, Pennsylvan., *Thiocyanate und Thiosulfate.* Man beginnt die Krystallisation der Thiocyanate bei der Temp. des höchsten Kp. seiner gesätt. Lsg. In $Na_2S_2O_3$ u. Thiocyanat enthaltenden Lsgg. bildet man ein gelatinöses $Na_2S_2O_3$-Hydrat. (**A. P. 1 570 047** vom 16/1. 1923, ausg. 19/1. 1926.) KAUSCH.

Walter Flemming, Breslau, *Darstellung von s. Diarylthioharnstoffen.* Man läßt primäre aromat. Amine ohne Lösungsmm. auf solche Mengen einer wss. Alkalihydroxydlsg. u. CS_2 einwirken, daß gleichzeitig B. des Diarylthioharnstoffs u. von Alkalisalzen

der Trithiokohlensäure erfolgen kann. — Die Rk. erfolgt im Sinne nachstehender Gleichung: $2R\cdot NH_2 + 2CS_2 + 2NaOH = SC(NHR)_2 + Na_2CS_3 + H_2O$, in den meisten Fällen ohne äußere Wärmezufuhr. Z. B. wird *Anilin* mit einer wss. NaOH-Lsg. u. CS_2 gemischt u. in einem dicht verschlossenen Gefäß kräftig geschüttelt. Nach wenigen Minuten erfolgt starke Wärmeentw. u. nach weiteren 8—10 Minuten ist die Umsetzung beendet. Nach dem Abkühlen wird der ausgefallene *s. Diphenylthioharnstoff* abfiltriert u. mit W. u. verd. HCl ausgewaschen. Das stark rot gefärbte Filtrat enthält das Na_2CS_3. Der Diphenylthioharnstoff ist von hoher Reinheit u. farblos. (**A. P. 1 577 797** vom 19/3. 1925, ausg. 23/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Marston Taylor Bogert, New York, V. St. A., *Herstellung von 2,4-Diaminophenyloxyd.* Man behandelt *2,4-Dinitrophenyloxyd* bezw. *2-Nitro-4-amino-* oder *2-Amino-4-nitrophenyloxyd* mit reduzierenden Mitteln, wie Fe-Pulver u. konz. HCl. — (Hierzu vgl. auch BOGERT u. EVANS, S. 3221.) (**A. P. 1 574 337** vom 15/10. 1924, ausg. 23/2. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Kalle & Co. Akt.-Ges. (Erfinder: **Eduard Sprōngerts**), Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Reinigung von Thionyl-p-azo-o-aminotoluol*, dad. gek., daß man das aus p-Azo-o-aminotoluol u. $SOCl_2$ erhältliche, vom Lösungsm. befreite Reaktionsprod. mit Vaseline oder Fett in der Wärme aufnimmt u. vom Rückstande trennt. — Z. B. wird *p-Azo-o-aminotoluol* mit Toluol u. $SOCl_2$ unter Rückfluß bis zur Beendigung der HCl-Entw. u. Lsg. des zunächst entstehenden salzsauren p-Azo-o-aminotoluols auf 100° erwärmt, das Lösungsm. u. überschüssiges $SOCl_2$ abdest., zweckmäßig im Vakuum, u. der Rückstand mit Vaseline oder Wollfett einige Zeit unter Rühren auf ca. 80° erhitzt, hierauf die Vaseline- oder Wollfettlsg. durch ein w. Filter abfiltriert. Auf dem Filter bleiben die Verunreinigungen als rotbraune M. zurück. Die k. Vaseline- oder Wollfettlsg. enthält reines *Thionyl-p-azo-o-aminotoluol* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 2195 [1895]) u. kann unmittelbar *therapeut.* Verwendung finden. (**D. R. P. 424 613** Kl. 12 q vom 15/1. 1924, ausg. 27/1. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Carbide and Carbon Chemicals Corporation, New York, übert. von: **Arthur R. Cade**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung N-äthylierter Amine.* Man behandelt prim. oder sek. Amine mit Diäthylsulfat in Ggw. von Hydroxyden der Erdalkalimetalle oder des Mg. — Z. B. wird ein Gemisch von *Anilin, Diäthylsulfat* u. $Ca(OH)_2$ am Rückflußkühler allmählich auf 145° erhitzt u. 5 Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Das Reaktionsprod. kann entweder mit Dampf dest. oder, nach Zugabe von W., mit einem mit W. nicht mischbaren Lösungsm. extrahiert werden. Man erhält ein von Anilin freies Gemisch aus *Mono-* u. *Diäthylanilin.* Durch die Ggw. des Erdalkalihydroxyds wird die intermediär entstehende Äthylschwefelsäure ebenfalls zur Äthylierung ausgenützt. (hierzu vgl. auch CADE, Chem. Metallurg. Engineering **29**. 319; C. **1923**. IV. 828.) (**A. P. 1570203** vom 17/7. 1923, ausg. 19/1. 1926.) SCHOTTL.

E. Merck, Chemische Fabrik, (Erfinder: **Amadeus Dützmann** und **Wilhelm Krauß**), Darmstadt, *Darstellung von Methylaminoacetobrenzcatechindibenzyläther*, dad. gek., daß man das *Methylaminoacetobrenzcatechin* mit Alkali u. *Benzylhalogeniden* in absol. A. behandelt. — Z. B. wird *Methylaminoacetobrenzcatechin* mit in absol. A. gel. metall. Na umgesetzt, unter Kühlung *Benzylbromid* dazu gegeben u. einige Stdn. auf 100° erwärmt. Beim Eingießen in viel W. scheidet sich der Äther als bald erstarrendes Öl ab. Der *Dibenzyläther* hellgelbes, amorphes Pulver, ll. in A., Ä., Chlf., unl. in W. u. verd. Säuren, dient als Ausgangsstoff zur Herst. von Verbb. vom Typus des *Adrenalins* (o-Dioxyphenyläthanolmethylamins). Eine N-Addition des Benzylhalogenids tritt bei dem Verf. nicht ein. (**D. R. P. 424 659** Kl. 12 q vom 27/9. 1924, ausg. 27/1. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

The Roessler & Hasslacher Chemical Company, New York, übert. von: **Ralf B. Trusler**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von schwefelsauren Salzen aliphatischer und aromatischer Carbonsäureamide.* Man behandelt *HCN* bezw. *Nitrile*

R·CN, worin R ein gegen konz. H_2SO_4 beständiges organ. Radikal bedeutet, mit Schwefelsäuremonohydrat, zweckmäßig in Ggw. von in CCl_4 suspendiertem NaCl als Katalysator. — An Stelle von NaCl können andere anorgan. oder auch organ. Halogenide Verwendung finden. Der Zusatz eines indifferenten Lösungsm. ist nicht unbedingt erforderlich. Die Rk. erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$R \cdot CN + H_2SO_4, H_2O = R \cdot CO \cdot NH_2, H_2SO_4.$$

Beispiele sind angegeben für die Herst. von: *Formamidsulfat* aus *HCN* u. H_2SO_4,H_2O bei 0—10°, mit oder ohne Zusatz von Katalysatoren, wie NH_4Cl oder in CCl_4 suspendiertem NaCl, — von: *α-Oxypropionsäureamidsulfat* aus *Acetaldehydcyanhydrin* u. H_2SO_4, H_2O in Ggw. von NaF als Katalysator unter allmählichem Erwärmen auf 70°, — sowie von *Benzamidsulfat* durch Erwärmen einer Mischung von *Benzonitril* u. H_2SO_4,H_2O in Ggw. von Anilinchlorhydrat als Katalysator auf 60—75°. Die *sauren Sulfate*, feste, krystallin. Stoffe, lassen sich leicht in die freien *Carbonsäureamide* u. H_2SO_4 zerlegen. Z. B. wird *saures Benzamidsulfat* gepulvert u. in alkoh. NH_3 eingetragen. Das $(NH_4)_2SO_4$ fällt unl. aus u. wird abfiltriert, während durch Eindampfen des Filtrats freies *Benzamid* gewonnen werden kann. (**A. P. 1 581 621** vom 22/7. 1925, ausg. 20/4. 1926.) SCH.

Emil Heuser, Seehof b. Teltow, *Darstellung von Protocatechusäure* aus Lignin oder Ligninderivv. oder ligninhaltigen Roh- u. Abfallstoffen durch Verschmelzen mit Alkalien unter Durchleiten von H_2, N_2 oder anderen indifferenten Gasen, dad. gek., daß man die Schmelze in Ggw. von $(NH_4)_2CO_3$ oder anderen leicht CO_2 abspaltenden Stoffen bewirkt. — Die bei der Schmelztemp. aus dem $(NH_4)_2CO_3$ abgespaltene CO_2 wird von dem sekundär gebildeten Brenzcatechin aufgenommen, so daß *Protocatechusäure* zurückgebildet wird. Ein Beispiel für die Herst. der Säure durch KOH-Schmelze von *Lignin* unter Zusatz von $(NH_4)_2CO_3$ u. Durchleiten von H_2 bei 240—280° im Fe- oder Ni-Tiegel ist angegeben. Die Ausbeute an reiner *Protocatechusäure* beträgt 18—20%; sie läßt sich leicht von mitentstehenden geringen Mengen *Brenzcatechin* durch Extraktion des letzteren mit Bzl. trennen. (**D. R. P. 424 542** Kl. 12q vom 16/1. 1924, ausg. 27/1. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Harold F. Whittaker**, Carneys Point, New Jersey, und **Walter Wollaston**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Reines α-Nitronaphthalin.* Man mischt rohes, HNO_3 u. H_2SO_4 von der Nitrierung enthaltendes α-Nitronaphthalin mit einem unterhalb 200° sd. organ. Lösungsm., wie Solventnaphtha, PAe., Bzl., Toluol oder Terpentinöl, unter Erwärmen auf 50—55°, wobei die Nitroverb. u. das Lösungsm. homogen zusammenschmelzen, kühlt das Gemisch unter ständiger Bewegung auf ca. 25° ab u. trennt die ausgeschiedenen kleinen Krystalle von der Mutterlauge durch Zentrifugieren. — Wesentlich für die Gewinnung eines reinen Prod. in hoher Ausbeute ist, daß die Menge des Lösungsm. nicht mehr als 5—25%, zweckmäßig 10%, der rohen Nitroverb. beträgt. Das reine α-Nitronaphthalin hat einen E. von mindestens 54,4°. (**A. P. 1 581 258** vom 1/7. 1920, ausg. 20/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Moses L. Crossley, Somerville, und **George S. Simpson**, Plainfield, New Jersey, V. St. A., *Verfahren zum Sulfonieren von β-Naphthol.* Zu einem Gemisch von 100%ig. H_2SO_4 u. H_3BO_3 oder Na-Borat gibt man unter Rühren *β-Naphthol*, erhitzt das Gemisch allmählich auf 100° u. hält einige Stdn. bei dieser Temp. bis zur Beendigung der Sulfonierung. — Die Aufarbeitung der Schmelze ist die übliche. Es lassen sich *Mono-* u. *Disulfosäuren* des *β-Naphthols* gewinnen. Die nur in geringen Mengen zugesetzte H_3BO_3 oder deren Salze wirkt hierbei katalyt. u. erhöht die Ausbeute an Sulfosäuren. Es wird so auch weniger SO_2 bei der Sulfonierung gebildet. (**A. P. 1 570 046** vom 14/10. 1922, ausg. 19/1. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Paul H. Fall**, Carneys Point, New Jersey, und **Ira E. Lee**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Herstellung von Oxynaphthalinsulfosäuren.* Die in üblicher Weise durch

Einw. von wss. $NaHSO_3$ auf *1-Aminonaphthalin-4-* bezw. *-5-sulfosäure* erhältlichen Schwefligsäureester $C_{10}H_6(O\cdot SO_2\cdot Na)\cdot(SO_3Na)$ werden mit Erdalkalihydroxyden verseift. — Gegenüber der Verwendung von NaOH, das leicht zu einem Gleichgewichtszustand bei der Verseifung führt, so daß die Höchstausbeute an freier Oxynaphthalinsulfosäure ca. 65% beträgt, werden Ausbeuten bis zu 100% erhalten u. die Verseifung selbst verläuft wesentlich schneller. Z. B. wird der *Schwefligsäureester* der *1-Oxynaphthalin-4-sulfosäure* in wss. Lsg. zum Sieden erhitzt, mit $Ca(OH)_2$ versetzt u. das Gemisch 3 Stdn. gekocht. Man filtriert vom unl. abgeschiedenen $CaSO_3$ ab, wäscht mit W. nach u. salzt die *1-Oxynaphthalin-4-sulfosäure* aus. (**A. P. 1580714** vom 30/6. 1920, ausg. 13/4. 1926.) Schottländer.

Georg Schroeter, Berlin, *Darstellung hydrierter Naphthaline.* (**A. P. 1582310** vom 29/8. 1921, ausg. 27/4. 1926. — C. **1921**. II. 448 [D. R. P. P. 324861, 324862, 324863].) Schottländer.

Felice Bensa, Genua, übert. von: **H. Pereira**, Wien, *1,12- und 3,10-Dioxyperylen.* Zu dem Ref. nach E. P. 191363; C. **1924**. I. 1869 (Pereira) ist nachzutragen, daß beim Erhitzen von *4,4,-Dioxy-1,1,-dinaphthyl* mit $AlCl_3$ auf 170° während 1 Stde., Auskochen der Schmelze mit verd. HCl, Filtern u. Waschen des Rückstandes mit W. das 3,10-*Dioxyperylen* entsteht. Die Ausbeute beträgt jedoch nur 5—15% der Theorie, während das isomere *1,12-Dioxyperylen* unter denselben Bedingungen in einer Ausbeute von 75% erhalten wird. (**Holl. P. 14385** vom 16/11. 1922, ausg. 15/3. 1926. Oe. Prior. 7/1. 1922.) Schottländer.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), übert. von: **Albrecht Thiele**, Berlin, *Verbindung aus Phenyläthylbarbitursäure und 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon.* (**A. P. 1582802** vom 18/5. 1923, ausg. 27/4. 1926. — C. **1924**. I. 2205.) Schottländer.

XV. Gärungsgewerbe.

C. Becker, *Über die Verwendbarkeit von Wasserstoffsuperoxyd im Brauereibetrieb, besonders zur Steigerung der Keimfähigkeit der Gerste.* Verss. an schlecht keimenden Gersten zeigen, daß die Keimfähigkeit solcher Gersten durch Behandlung mit H_2O_2 wesentlich gesteigert werden kann; es genügt dazu eine 1%ig. Lsg. von H_2O_2. Die Behandlung der Gerste mit H_2O_2 empfiehlt sich daher sowohl als ergänzende Keimprobe beim Einkauf als auch als ein Mittel, schlecht keimende Gerste früher verarbeiten zu können u. damit vor weiterer Verschlechterung zu bewahren. Im Brauereibetriebe dürfte H_2O_2, das wenigstens in 2%ig. Lsgg. verwendet werden müßte, den Wettbewerb mit den andern bereits mit Erfolg erprobten Erhaltungsmm. nicht aushalten, zumal auch seine Lsgg. bei Aufbewahrung leicht an Wirksamkeit verlieren. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **49**. 65—70. München.) Rühle.

E. Ehrich, *Die Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung der Gerstenkörner und ihr Einfluß auf die Beschaffenheit des Malzes.* Es wurde in Gersten Schale, Extrakt- u. Eiweißgehalt ermittelt. Von der Schale (14,98 u. 16,31% der Trockensubstanz) entfielen 10,11 bezw. 10,09% auf Spelzen, der Rest auf Frucht- u. Samenhaut. Der Rohfasergehalt der Spelzen betrug etwa 2,8%, der der Gesamtschale etwa 4,1% der Trockensubstanz der Gerste. Der Schalenanteil der Körner ist (entgegen früheren Ansichten) verschieden u. ist um so größer, je größer das Korn ist. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **49**. 73—80. Worms, Brauer-Akad.) Hesse.

De Moor, *Stickstoff und Beständigkeit der Bieres.* Darst. des gegenwärtigen Standes der Erfahrungen u. Erkenntnisse über die Beziehungen zwischen dem N-Gehalte des Malzes u. der Würze u. der Haltbarkeit des Bieres. (Ann. Brass. et Dest. **1926**. 13—14; Brewers Journ. **62**. 228—29.) Rühle.

Juan Vilar, *Die Verunreinigungen des Alkohols in den Weinen und den Verbrauchsgetränken.* Die wesentlichste Verunreinigung des Alkohols in den Weinen ist der *Methyl-*

alkohol, der in den letzten Stadien der Gärung entsteht. Vf. bestimmt ihn in einer Reihe von Weinproben nach einem von ihm ausgearbeiteten colorimetr. Verf. Der Methylalkohol ist ein n. Bestandteil von Weinen, die aus Trestern bereitet sind, seine Menge hängt ab von der Qualität der Trauben u. der Art der Gärung. (Anales Asoc. Quim. Argentina **13**. 337—47. 1925.) HANTKE.

Juan Vilar, *Bemerkung und Versuche über die Gegenwart von Methylalkohol in den Weintrauben und ihren Gärungsprodukten.* Aus einer Reihe von Unterss. kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß der *Methylalkohol,* der in den meisten Weinen als Begleiter des Äthylalkohols auftritt, nicht aus dem Traubensaft, sondern aus den Trestern u. den festen Anteilen des Fruchtfleisches entsteht. Die B. des Methylalkohols im Verlauf der Gärung ist unabhängig vom Luftzutritt; durch Sterilisation kann die weitere B. von CH_3OH gehemmt werden. Die Analyse der Waschwässer der Trestern gibt in bezug auf C_2H_5OH überraschende Resultate, doch glaubt Vf. diese Anomalie durch die B. von Methanal oder ähnlichen Substanzen, die die gleiche Rk. wie C_2H_5OH geben, erklären zu können. (Anales Asoc. Quim. Argentina **13**. 543—50. 1925.) HANTKE.

P. Hassack und **Ch. E. Weehawken**, *Essigbereitung mittels des Apparates von „Lufrano".* Der App. besteht aus einer Batterie von 7 Bildnern mit ca. 14000 qm Gesamtoberfläche u. einigen rein materialtechn. Besonderheiten, wie Temperierschlangen u. künstliche Luftzufuhr. Die Bildner arbeiten ohne Rückgüsse bei ausschließlicher Maischbedienung. (Dtsch. Essigind. **30**. 80—81. 90—91.) HAHN.

Spyros Galanos, *Über den Citronensäuregehalt der griechischen Moste.* Die Rk. von DENIGÈS in der Abänderung von MUTTELET (Ann. des Falsifications **16**. 392; C. **1924**. I. 972) war hinreichend empfindlich u. genau. Die untersuchten Moste, besonders solche aus der Gegend von Attika enthielten 0—0,4 g Citronensäure im l. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 217—20. Athen, Univ.) GROSZFELD.

Jules Ventre und **Emile Bouffard**, *Zuckereinfluß auf die Ammoniakmenge in Weinmost.* (Ann. des Falsifications **19**. 226—30. — C. **1926**. I. 3365.) HAASE.

J. Pritzker und **Rob. Jungkunz**, *Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung von Weinessig.* An Stelle der bisher üblichen direkten Extraktbest. empfehlen Vff. das indirekte Verf. nach der Tabariéschen Formel u. der Extrakttabelle nach ACKERMANN (Schweiz. Lebensmittelbuch, S. 401, Tab. Nr. 6), das genauer u. schneller ist. Die wie bei Wein ausgeführte Zuckerbest. gibt nach KREIS höhere Werte als nach dem Verf. des Lebensmittelbuchs erhalten werden, was Vff. bestätigen; es wird dies auf die Ggw. von *Acetylmethylcarbinol* zurückgeführt. Zu dessen Best. neutralisiert man nach Vff. in Anlehnung an FARNSTEINER 25 ccm Essig u. dest. 25 ccm ab; zum Rückstand gibt man wieder 25 ccm W. u. dest. nochmals 25 ccm ab; die vereinigten 50 ccm Destillat gibt man zu 25 ccm Fehlingscher Lsg., läßt 3 Stdn. stehen u. wägt das Cu_2O im Allihnschen Röhrchen; 1 Teil Cu_2O = 0,6152 Teilen Acetylmethylcarbinol. Nach diesem Verf. wurden in Wein- u. Obstweinessigen 0,1—1,4 g des Carbinols gefunden. Zur qualitativen Prüfung darauf dest. man von 50 ccm Essig nach dem Neutralisieren 40 ccm ab, läßt diese mit 10 ccm Fehlingscher Lsg. stehen u. beobachtet 3 Stdn. lang, ob Abscheidung von Cu_2O eintritt. — Es werden ferner verschiedene Verff. zur Best. der Weinsäure miteinander verglichen, wobei das Verf. der deutschen Festsetzungen als das wissenschaftlich am besten begründete u. am bequemsten auszuführende erkannt wird. Das im schweiz. Lebensmittelbuche für die Zuckerbest. angegebene Verf. nimmt auf die Ggw. von Acetylmethylcarbinol Rücksicht; man kann es durch Umgehen des mehrmaligen Abdampfens abkürzen, wenn man den ganz vorsichtig neutralisierten Dest.-Rückstand von der Best. des A. verwendet. — Verss. zur Ermittelung der Abstammung des Essigs gaben Anlaß zur Nachprüfung der Rkk. von BALAVOINE (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **15**. 216; C. **1925**. I. 444) u. von SCHAFFER (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **14**. 15; C. **1923**. IV. 501) u. ihrer Brauchbarkeit hierzu innerhalb gewisser Grenzen. Spritessige enthalten kein Acetyl-

methylcarbinol. Die Acetylmethylcarbinolprobe kann dazu dienen, reinen Spritessig von Wein- u. Obstweinessig u. anderen Fruchtsaftessigen zu unterscheiden, nicht aber, um Spritessig in anderen Essigarten nachzuweisen. Das Verh. gegen 1‰ $KMnO_4$-Lsg. (Reif, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **48**. 424; C. **1925**. I. 1920) läßt nicht Wein- u. Obstweinessig voneinander unterscheiden oder ihren Verdünnungsgrad ermitteln. Die Ergebnisse der mannigfachen Unterss. der Vff. werden mitgeteilt u. besprochen. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **17**. 52—74. Basel.) Rühle.

Cecil O. Harvey, *Bestimmung der Stärke von Eisessig.* Sie geschieht am besten durch Best. des E. Man bestimmt E. zunächst angenähert; dann unterkühlt man eine zweite Menge der Säure in einem Wasserbade, dessen Temp. etwa 5° unter dem angenähert bestimmten E. liegt, um etwa 1°, führt mit dem Thermometer einige Krystalle festen Eg. ein u. nimmt die höchste abgelesene Temp. als E. Der Zusammenhang zwischen E. u. dem Gehalte x in Gew.-% wird zwischen 97 u. 100% prakt. genau durch eine Gerade $x = 0{,}64\,t + 89{,}5$ dargestellt (t = E.). (Analyst **51**. 238—39.) Rüh.

William Hastings Campbell, Monastercoan, Irland, *Gärfähige Würzen.* Man extrahiert vergärungsfähige Stoffe aus festen Stoffen durch ein fl. Lösungsm., das geeignet ist, das Lösungsm. der Würze zu ersetzen u. in dem diese Körper l. sind, u. zwar bildet man eine Suspension der festen Stoffe in dem Lösungsm., die man in Schichten sich absetzen läßt, worauf das Lösungsm. abgezogen wird. (**A. P. 1 581 918** vom 18/7. 1925, ausg. 20/4. 1926.) Kausch.

J. van Loon, Deventer, Holland, *Gärverfahren.* Bei Gärprozessen, wie sie in Brennereien, Brauereien, Bäckereien etc. ausgeführt werden, setzt man der Hefe zur Erhöhung ihrer Aktivität Perverbb. zu, wie z. B. Benzoylperoxyd, Acetyl-Benzoylperoxyd, Perbenzoesäure oder die entsprechenden Salze. (**E. P. 248 373** vom 23/2. 1926, Auszug veröff. 28/4. 1926. Prior. 25/2. 1925.) Oelker.

Commercial Solvents Corporation, übert. von: **David A. Legg**, Terre Haute, Indiana, V. St. A., *Gewinnung von Butylalkohol und Aceton durch Gärung.* Eine sterilisierte wss. Maische von *proteinfreien Kohlenhydraten* wird mit einer konz. wss. Lsg. von N-haltigen Abbauprodd. aus Mais gemischt u. nach Impfung mit Kulturen von *Bacillus acetobutylicus* bei 37° der Gärung unterworfen. — Z. B. wird *Stärkesirup*, enthaltend 55% *Glykose*, 18% *Dextrin* u. 27% W., mit einer konz. wss. Lsg. von l. *N-haltigen Abbauprodd.* aus *Mais*, die beim Digerieren von Maiskernen mit verd. H_2SO_3, sowie unter der Einw. der im Mais enthaltenen Fermente u. Eindampfen bis zu einer D. 22—30° Bé erhalten wird, gemischt, mit viel W. verd., die Maische ca. 1 Stde. mit Dampf sterilisiert, nach dem Abkühlen auf 37° mit einer Kultur von Bacillus acetobutylicus auf Getreidemehl geimpft u. vergoren. Nach Beendigung der Gärung werden *n. Butylalkohol* u. *Aceton* in üblicher Weise durch Dest. aus der Maische abgetrennt. Die Ausbeute beträgt 18—23% der Menge des angewandten Stärkesirups, ist also wesentlich höher als bei Verwendung einer Maische aus N-freien Kohlenhydraten allein. (**A. P. 1 582 408** vom 30/3. 1925, ausg. 27/4. 1926.) Sch.

Henry W. Dahlberg, Denver, V. St. A., *Herstellung von Hefe.* Man setzt zu einer an Hefenährmitteln schwachen Maische Abfallwasser von der Entzuckerung von Rübenmelasse durch Erdalkalien u. Hefe zu. (**A. P. 1 580 999** vom 8/6. 1922, ausg. 13/4. 1926.) Oelker.

Henry W. Dahlberg, Denver, V. St. A., *Herstellung von Hefe.* Das Wachstum der Hefe in einer Maische wird dadurch gefördert, daß man ihr allmählich alkal. Abfallwasser von der Entzuckerung zuckerhaltiger Fll. durch Erdalkalien zusetzt. (**A. P. 1 581 000** vom 5/3. 1925, ausg. 13/4. 1926.) Oelker.

Llewellyn John Howells, Kew, Victoria, Australien, *Hefe.* Bei der Herst. von Hefe werden die während der Gärung zuzusetzenden Mengen an Würze entsprechend

dem Wachstum der Hefe in Ggw. genügender Mengen Nährstoff geregelt. (**Can. P. 255 656** vom 23/2. 1925, ausg. 24/11. 1925.) KAUSCH.

Erwin Klein, Vöslau b. Wien, *Herstellung von Preßhefe* nach dem Lüftungsverf., gek. durch Züchtung der Hefe in der Art, daß auf eine oder mehrere Perioden, in welcher schwerer verwertbare Substanzen verarbeitet werden, eine oder mehrere Perioden folgen, in welchen relativ leichter verwertbare Substanzen verarbeitet werden, mit der Maßgabe, daß mindestens 10% der gesamten verarbeiteten Zuckerarten in diesen letzteren Perioden verarbeitet werden. (**Oe. P. 103 075** vom 29/8. 1922, ausg. 10/4. 1926.) OELKER.

Fleischmann Co., New York, *Herstellung eines haltbaren Hefepräparates für Backzwecke.* Die Hefe wird mit einer verd. Lsg. eines unschädlichen, osmot. wirkenden Stoffes in solcher Menge gemischt, daß sich eine feuchte Schutzhülle um die Hefezellen bildet, mittels welcher eine geregelte Verdunstung von einem großen Teil des Wassergehaltes bewirkt wird, wobei die Verdunstungsgeschwindigkeit u. die Temp. niedrig gehalten werden, um die Hefe nicht abzutöten. (**Oe. P. 103 218** vom 16/5. 1922, ausg. 26/4. 1926. A. Prior. 4/6. 1921.) OELKER.

Great Western Sugar Co., übert. von: **Henry W. Dahlberg**, Denver, V. St. A., *Herstellung von Alkohol durch Gärung.* Eine Maische wird mit Hefe nach Zusatz von Zuckerrübenextraktstoffen, die eine organ. Stickstoffverb. enthalten, vergoren. (**A. P. 1 581 001** vom 21/3. 1925, ausg. 13/4. 1926.) OELKER.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

—, *Moderne Speiseölgewinnung durch Extraktion und nachfolgende Raffination aus Ölsaaten und Ölfrüchten.* Die rotierenden Extraktionsapp. der B u s s A.-G., Basel werden empfohlen. (Chem.-Ztg. **49**. 979—80. 1925.) HELLER.

A. Eibner und **Fr. Reitter**, *Zur Normung der trocknenden fetten Öle nach Verwendungseigenschaften, Gruppe der linolensäurehaltigen maltechnisch mohnölartigen Öle. Über Abietineensamenöle und die isomeren Linolensäuren.* Öl aus den entflügelten Samen von *Pinus silvestra* hatte $D._{15}$ 0,9286, $n_{D40} = 1,47287$, SZ. 1.48 bzgl. 3,71 im Nachschlag, VZ. 196,43 bzgl. 197,2, Jodzahl im Mittel 172, Glyceringehalt 4,3%, Unverseifbares 1,07%, Gesamtfettsäuren 95,27%, deren Jodzahl 181/182, Neutralisationszahl 203,47 bzgl. 205,5, mittleres Mol.-Gew. der Fettsäuren 275,86 bzgl. 273,9. Die Zus. ergab sich auf Grund der eingehend mitgeteilten Unterss. u. Überlegungen zu: *α-Linolensäure* 6,67%, *β-Linolensäure* 17,28%, *α-Linolsäure* 30,82%, *β-Linolsäure* 23,94%, *Ölsäure* 9,01%, *Stearinsäure* 2,86%, *Palmitinsäure* 3,92%, Unverseifbares + Glycerin 5,33%, Summe: 99,85%. Hieraus ergibt sich die dem Mohn-, Sonnenblumen- u. Walnußöl überlegene maltechn. Verwertbarkeit der *Kiefernsamenöle*, die für Künstler*farben* geeignet sind. Anstrichtechn. Verss. erläutern die Mittelstellung der Kiefernsamenöle. Ihr Film schäumt bei 110°, sintert bei 118° u. schm. von 125—145°. Der trockene Film ist l. in Ä., wird in k. W. innerhalb 24 Stdn. trüb, nach Trocknen wieder durchsichtig, hält ³/₄-std. Einw. von strömendem Dampf ohne Schädigung aus. Die SZ. steigt beim Trocknen im Sommer in 60 Tagen auf 105, im Winter auf 77. Kiefersamenölfirnisse sind meist tief braun gefärbt u. nur nach (nicht mitgeteilten) Verss. hell zu bekommen. Trockenzeit 8 Stdn. — Standöle aus Kiefernsamenöl waren tief rotbraun u. trockneten innerhalb 8 Tagen. — 8-tägiges Durchleiten feuchter Luft durch Kiefernsamenöl am Licht bleicht es stark. — Es finden sich ferner ausgedehnte Erörterungen über Normungsfragen. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **33**. 114—24. 125—29.) HELLER.

F. A. Schoeppe, *Zur Behandlung von Palmkernöl.* Um die Bleichung zu erleichtern, empfiehlt Vf., die Kerne vor der Pressung mit h. W. oder andern, das anhaftende Palmöl entfernenden Mitteln zu behandeln. Zusatz von etwas Alkali zum W. ist günstig. (Riechstoffindustrie **1926**. 31—32. Berlin.) HELLER.

W. H. Simmons, *Castilianische Seife.* Mit dem Namen „*Castile soap*“ wurde früher reine Natron-Olivenölseife bezeichnet. Heute kommen auch andere Seifen aus vegetabil. Ölen unter diesem Namen in den Handel, wie an Hand von Analysen gezeigt wird. Entweder sollte die Bezeichnung verschwinden oder aber als Qualitätsname für reine Olivenseife festgelegt werden. (Perfumery Essent. Oil Record **17**. 207—08.) HELLER.

Ernst Jaeschke, *Über das Pressen der Seifen.* Wichtig sind Konstruktion u. Beschaffenheit der Presse sowie richtig hergestellte Seife. Fußpendelpressen werden empfohlen. (Seifensieder-Ztg. **53**. 345—46.) HELLER.

G. Knigge, *Altes und Neues über Maschinen und Apparate in der Seifenfabrik.* (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **23**. 113—14. 123—25. 135—36. 147—48. 159—60.) PFLÜCKE.

Fritz Baum, *Die Explosionsgefahr bei Verwendung von „Rotöl“ in der Seifenfabrikation.* Bei einer durch „*Rotöl*“ entstandenen Explosion handelt es sich nach Ansicht des Vf. um „*Türkischrotöl*“ u. wahrscheinlich um eine Knallgasexplosion, indem durch das ricinolsulfosaurehaltige Öl eine langsame H_2-Entw. aus dem eisernen Behälter eintrat. (Chem.-Ztg. **50**. 363.) JUNG.

O. Hausamann, *Die Reinigung der Glycerinwässer.* Bei der Autoklavenspaltung geringerer Fettsorten zeigen die *Glycerinwässer* 2—5° Bé u. bei der Eindampfung wird der $^0/_0$-Gehalt an Verunreinigungen so hoch, daß die im Handel vorgeschriebene Grenze erheblich überstiegen wird. Die daher notwendige Reinigung ist beim fertigen Rohglycerin nicht mehr möglich, sondern muß schon mit dem Glycerinwasser vorgenommen werden. Der Vf. schildert ausführlich ein Verf., bei welchem nach voraufgegangener Waschung der Fette mit Säure, die bei der Operation entstehenden „flüchtigen Fettsäuren“ teilweise durch Lüftung des Autoklaven entfernt werden u. der noch im W. verbleibende Teil zusammen mit den Asche gebenden Verunreinigungen mittels Kalkmilch gefällt wird. Nachher folgt Fällung mit Barythydrat zur Entfernung der H_2SO_4 u. zur Ergänzung der Kalkfällung u. eine weitere Fällung mit Oxalsäure zur Beseitigung von Kalk u. Baryt. Bei der Verarbeitung auf chem. reine Ware u. Pharmakopöeglycerin ist eine weitere Filtration über Knochenkohle notwendig. (Chem.-Ztg. **50**. 369—71.) JUNG.

W. Rhys-Davies, *Ranzidität und Oxydation fetter Öle in Rücksicht auf die Wollfettung.* Vortrag nebst Diskussion. Anforderungen an Schmälzöle u. analyt. Beschreibung der Veränderungen, die sie auf der Faser erleiden. Als Typ des zweckmäßigsten Öles wurde *Olivenöl* untersucht. Die Jodzahl gibt keinerlei Anhalt für die Oxydationsfähigkeit eines Öles. Dagegen empfiehlt Vf. hierfür den App. u. die Probe von MACKEY. Ölsäure kann für die leichte Oxydierbarkeit nicht allein verantwortlich sein, wahrscheinlich spielt *Linolsäure* die Hauptrolle. (Journ. Textile Inst. **17**. T. 220—32. Bradford, 157 Leeds Road.) HELLER.

F. J. F. Muschter und **G. Visser**, *Der Nachweis von α- neben β-Palmitodistearin.* Prüfung von *Schweineschmalz* auf *Talg* nach dem Bömerschen F.-Differenzverf. gibt, wenn Sg. + 2 d über 71 liegt, keinen sicheren Aufschluß über eine etwaige Verfälschung. Nur eine sorgfältig eingeübte mkr. Prüfung gibt sichere Gewähr. Um dabei die beiden Isomeren nebeneinander zu erkennen, wird Färbung mit Romanowsky-Giemsa-Lsg. empfohlen. Die Art der Krystallisation u. die verschiedenen Krystallformen, welche die Palmitostearine dabei annehmen, werden eingehend beschrieben u. in Mikrophotogrammen, auf Agfa-Chromo-Isolarplatten mit Gelbscheibe aufgenommen, wiedergegeben. Verss., die eine oder die andere der isomeren Verbb. durch Einbettung in ein Medium von gleichem Brechungsindex zum Verschwinden zu bringen, so daß nur das andere erkennbar wäre, führten nicht zum Ziele. (Chem. Weekblad **23**. 250—52. 1 Tafel. Epe, Lab. der N. V. Veluwsche Handel-Mij.) SPIEGEL.

Johannes Prescher, *Eine Mikroreaktion auf Baumwollsamenöl.* Man mischt 1 ccm des Öl- oder Fettgemisches mit 2 ccm Reagens (nach HALPHEN), füllt ein

Capillar-U-Röhrchen zur Hälfte damit, schm. die beiden offenen Schenkelenden zu u. erhitzt 15—30 Min. in sd. W. Beobachtung der Färbung gegen weißes Papier. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 234—35. Cleve.) GROSZFELD.

Kek Ltd., England, *Extraktion von Fetten und Ölen.* Öle u. Fette gewinnt man aus tier. Geweben, indem man sie einer mechan. Behandlung unterwirft, wobei die Fasern blos gelegt u. die Zellen zerstört werden, in denen sich das Fett oder Öl befindet, das man dann abscheidet. (**F. P. 603 988** vom 11/7. 1925, ausg. 27/4. 1926. E. Prior. 16/7. 1924, 24/2. u. 17/7. 1925.) KAUSCH.

Eugène Foray, Frankreich (Alpes-Maritimes), *Desodorieren, Klären und Entsäuern von animalischen und vegetabilischen Ölen, Fetten und Wachsen.* Man vermischt die zu reinigenden Öle oder verflüssigten Fette etc. in der Wärme oder Kälte mit animal. oder vegetabil. Kohle, evtl. unter Zusatz eines Katalysators, wie z. B. MnO, u. trennt alsdann die Öle etc. durch Filtration von der Kohle. (**F. P. 601 919** vom 4/8. 1925, ausg. 10/3. 1926.) OELKER.

Aarhus Oliefabrik Aktieselskabet, Aarhus, und **K. H. Hansen**, Aabytröj b. Aarhus, *Vitaminhaltige Öle und Fette.* Animal. oder vegetabil. Öle u. Fette werden bei gewöhnlicher Temp. mit der wss. Lsg. einer Seife verrührt, welche aus Fischölen oder anderen A-Vitamine enthaltenden Ölen hergestellt sind. Nach dieser Behandlung werden die Öle u. Fette von der Seifenlsg. getrennt. — Die Behandlung erfolgt unter Ausschluß von Luft. (**E. P. 243 907** vom 30/12. 1924, ausg. 31/12. 1925.) OELKER.

Louis Fernand David und **Georges Félizat**, Frankreich (Bouches-du-Rhône), *Behandlung von ölhaltigen, vegetabilischen Stoffen zwecks getrennter Gewinnung aller ihrer Bestandteile.* Die Ausgangsprodd. werden in Ggw. von Alkalilauge gemahlen, wodurch die Öle emulgiert u. die Eiweißstoffe gel. werden. Aus der so vorbereiteten M. werden gewonnen: Die Cellulose durch Sieben, die Stärke durch Dekantieren, das Öl durch Zentrifugieren u. die Eiweißstoffe aus der verbleibenden Fl. durch Ausfällen mittels einer Säure. (**F. P. 603 836** vom 29/12. 1924, ausg. 23/4. 1926.) OELKER.

A. William Sizer, England, *Gewinnung von Ölen aus ölhaltigen Samen und Früchten.* Die evtl. vorgewärmten u. zerkleinerten Ausgangsprodd. werden kontinuierlich durch einen perforierten Behälter geführt, wobei sie gleichzeitig einer Pressung unterworfen werden. Der Rückstand wird mit flüchtigen Lösungsmm. behandelt. (**F. P. 603 859** vom 30/9. 1925, ausg. 24/4. 1926. E. Prior. 25/10. 1924.) OELKER.

Dietrich Hildisch, Oslo, *Behandlung vegetabilischer Stoffe für die Fett- und Ölgewinnung.* Die fetthaltigen Pflanzenstoffe werden mit CH_2O oder CH_2O-Präparaten behandelt. (**N. P. 39 554** vom 28/12. 1922, ausg. 25/8. 1924.) KAUSCH.

Max Ow, Wien, *Verfahren, um Ketonöle und höhere Fraktionen der Holzöle in Lösungsmittel für Celluloseester oder Celluloseäther umzuwandeln.* Man setzt den die Celluloseester nicht lösenden Holzölfraktionen W. u. zweckmäßig ein Verteilungsmittel, wie A. zu. (**Oe. P. 103 232** vom 3/1. 1925, ausg. 26/4. 1926). FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

K. Reinhardt, *Untersuchung der Feinkohlen und Regeln für ihre wirtschaftliche Aufbereitung.* Vf. untersucht den Einfluß der Korngrößen unter 0,2 mm auf den Erfolg der Behandlung von Feinkohle auf Setzmaschinen u. Schwimmaufbereitungsanlagen u. entwickelt Grundsätze für die wirtschaftlich vorteilhaftesten Verff. zur Gewinnung von Kohlen bestimmter Aschengehalte. (Glückauf **62**. 485—96. 521—28. Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70**. 521—27. 603—08. 664—68. Dortmund.) BÖRNSTEIN.

E. Parrish und **F. M. Rowe**, *Studie über einen Teer von der Tieftemperaturverkokung von Kohle.* Beschreibung der vollständigen Zerlegung eines bei 600° erhaltenen Urteers aus einer jüngeren Kohle durch Chemikalien u. Dest. Es waren 0,1% Naphthalin nachweisbar. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T. 99—106.) BÖRNSTEIN.

A. Sander, *Die Schwelanlage der Grube Leopold in Edderitz.* Beschreibung des von **C. Geissen** erfundenen Braunkohlenschwelofens der Kohlenveredelung G. m. b. H., der nach dem *Spülgasverf.* (mit Innenbeheizung) arbeitet. Ein gußeiserner, stehender, geschlossener Zylinder mit kegelförmigen Gleitflächen dreht sich langsam (1-mal in 3 Min.) u. ist von einem ruhenden, durchbrochenen Gasabzugszylinder, der ebenfalls Gleitflächen trägt, umschlossen. In dem Ringraum zwischen beiden gleitet die Kohle abwärts u. wird durch die Feuergase eines Gasbrenners verschwelt, der in einem feuerfesten Strahlkörper im Innenraum des drehbaren Zylinders sich befindet u. mit den Schwelgasen gespeist wird. Die Kohle wird in dampfbeheizten Röhrentrocknern von 50 auf etwa 5% Wassergehalt vorgetrocknet u. durch Sieben von dem feinsten Staube befreit. Dieser dient zur Heizung des Kessels, in dem der Dampf für die Trocknung erzeugt wird. Die Destillate werden der Kondensation zugeführt, wo Teer, Schwelwasser u. Gasbenzin abgeschieden werden; die Gase dienen zur Heizung. Durch Anordnung eines oberen u. eines unteren Gasabzuges wird Zerlegung in Reich- u. Armgas ermöglicht. Der Platzbedarf dieses Ofens ist klein, auf gleiche Leistung ber. zehnmal geringer als bei dem Rolleofen. Der Ofen gibt eine Ausbeute an W.- u. staubfreiem Schwelteer, die der bei der Schwelanalyse im Laboratorium erhaltenen gleicht. (A. E. G.-Mitt. **1926**. 175—78. Zentralbl. d. Hütten- u. Walzw. **30**. 192—95.) BÖRNSTEIN.

A. Thau, *Tieftemperaturverkokung liefert hartes Erzeugnis.* Vf. beschreibt den Verkokungsapp. von DOBBELSTEIN in Essen, welcher eine kontinuierliche Arbeit leistet, ohne daß dabei die Kohle in dauernder Bewegung ist u. durch Bruch u. Abrieb stark zerkleinert wird. Vielmehr ist es der Kohlenbehälter, der sich bewegt. Ein liegendes Stahlrohr ist durch eine senkrechte Mittelwand geteilt, am einen Ende der einen Hälfte treten die Heizgase ein, am anderen Ende derselben gelangen sie in die Retorte, nach deren Durchwanderung sie am einen Ende der zweiten Hälfte in diese treten, um sie ausgenutzt am anderen zu verlassen. Die Retorte selbst besteht aus einer Anzahl ringförmiger Zellen, die parallel zueinander das innere Stahlrohr umschließen u. sich langsam um dasselbe drehen. Durch eine Kohlenzuführungsvorrichtung werden sie an einem Punkte ihrer Bahn gefüllt u. geben die Beschickung nach Vollendung einer Drehung verkokt wieder ab, nachdem inzwischen durch die Zwischenräume zwischen den Zellen die Heizgase gewirkt haben u. die flüchtigen Zers.-Prodd. durch Öffnungen in den Zellwänden entwichen sind. Das Heizgas tritt mit 550—600° ein u. mit 340—350° aus. Die Drehungsgeschwindigkeit des Zellensystems wird so bemessen, daß eine Umdrehung der Verkokungsdauer der Beschickung entspricht; je nach der Weite der Zwischenräume u. der verwendeten Kohlensorte braucht eine Umdrehung 3—5 Stdn. Der erhaltene Koks nähert sich in seiner Porenstruktur dem Hüttenkoks, seine sonstigen Eigenschaften liegen zwischen denen des Hütten- u. Gaskoks; er ist dichter als dieser u. bildet größere Stücke mit weniger großen Poren. (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 227—28.) BÖRNSTEIN.

Hans Broche, *Neuere Arbeiten über den Bergiusprozeß und die chemische Struktur der Kohlen.* Vf. bespricht die Unters. von KLING u. FLORENTIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 389. 526; C. **1926**. I. 2320. 2690) über die Grenztemp. der Dissoziation u. Hydrierbarkeit zusammengesetzter Moll. u. folgert daraus eine Bestätigung der von F. FISCHER u. seinen Mitarbeitern verfochtenen Theorie der Entstehung der Steinkohlen aus den, einen aromatischen Kern enthaltenden, Ligninstoffen. (Brennstoffchemie **7**. 140—41.) BÖRNSTEIN.

E. Kárpáti, *Vergleichende Studien über interessante Analogieerscheinungen in der Industrie der Teeröle und ätherischen Öle.* Der Entkreosotierung entspricht die Deterpenisation. Vf. verweist auf sein Verf., nach dem die Phenole des Teeröls mit stark verd. A. unter erhöhter Temp. u. hohem Druck in ca. 95%ig. Reinheit gewonnen werden können. Vielleicht läßt sich die Druckoxydation auch in der Industrie der äth. Öle

verwerten, beispielsweise für die Umwandlung der Terpene in feste Oxydationsprodd. (Riechstoffindustrie **1926**. 49—50.) HELLER.

R. Kattwinkel, *Benzolgewinnung durch Vakuumdestillation.* Vf. kritisiert die Verss. von BÄHR u. RÜHL (Gas- u. Wasserfach **61**. 574; C. **1925**. II. 440), insbesondere die Anwendung ungeeigneten Waschöls durch sie, u. kommt auf Grund eigener Verss. zu dem Ergebnis, daß RASCHIGs Verf. der Vakuumdest. gegenüber dem alten Verf. der Dampfdest. wesentliche Vorzüge besitzt. Es erzeugt ein hochwertiges, waschölfreies Vorprod. u. benötigt halb so viel Dampf u. Frischöl wie das alte Verf. (Glückauf **62**. 529—34. Gelsenkirchen.) BÖRNSTEIN.

Ch. Harnist, *Reinigung des Steinkohlengases auf flüssigem Wege und Wiedergewinnung des Schwefels.* Nach Ansicht des Vf. eignet sich das von BERTHELOT (Chimie et Industrie **14**. 663; C. **1926**. I. 1745) geschilderte amerikan. Verf. nur für Amerika, das Überfluß an Schwefel besitzt u. auf die Wiedergewinnung des Schwefels verzichten kann, da bei diesem Verf. der Schwefelwasserstoff in zu starker Verdünnung entweicht. Die Oxydation von H_2S durch H_2SO_4 bei gleichzeitiger Ammonsulfatgewinnung ist aussichtsreicher als die Oxydation durch Eisenoxyde. (Chimie et Industrie **15**. 506—13.) JUNG.

H. K. Seeley, *Beschreibung eines Wassergasprozesses für Verwendung von bituminöser Kohle.* Bei Verwendung bituminöser Kohle in Gasgeneratoren entsteht in App., deren innerer Schachtquerschnitt größer ist als ca. 1 m (3′ engl.), leicht ein Brennstoffkegel, zu dessen Entgasung u. Vergasung die Temp. nicht mehr ausreicht. In solchen Fällen wird die erfolgreiche Verwendung des billigen Brennstoffs durch Anbringung eines zentralen Einbaues in den Schacht ermöglicht, der ebenso wie die Schachtwände strahlende Wärme aussendet. (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 218—20.) BÖRN.

M. Wittlich, *Einiges über den Schwefel im estländischen Ölschiefer (Kukersit) und in dessen Verschwelungsprodukten.* Bestimmung des S-Gehalts in den verschiedenen Ölschieferschichten u. der Anteile davon, die in den daraus dargestellten Koks u. Teer übergehen. (Acta et Comment. Univ. Dorpatensis **8**. A VIII. 6. 1—12. 1925.) BÖRN.

A. Dobrjanski und **K. Matussowski**, *Destillation des Erdöls mit Gasen.* Durch 400 ccm benzinfreies Erdöl wird bei 250° (Außentemp., Ölbad) ein Gas durchgeleitet, u. zwar mit der Geschwindigkeit von 0,02 l/Sek. so lange, bis 80 ccm abdestilliert sind, u. darauf mit der Geschwindigkeit von 0,05 l/Sek., bis noch 21,5 ccm Destillat gesammelt sind. Die Dest. im Leuchtgasstrom (D. 0,47 der Luftdichte) dauerte 33—34 Min., das Destillat hatte $D.^{15}_{15}$ 0,83125, Flammpunkt 38,5° (ABEL-PENSKY), JZ. 2,6; die Dest. im Luftstrom dauerte 20 Min., das Destillat hatte D^{15}_{15} 0,8327, Flammpunkt 42°, JZ. 2,7; die Dest. im CO_2-Strom (D. 1,35): 18 Min., $D.^{15}_{15}$ 0,8318, Flammpunkt 39,5°, JZ. 2,25; die Dest. mit anderer CO_2 (D. 1,45) dauerte 17 Min.; die Dest. mit H_2 (D. 0,09): 70 Min., $D.^{15}_{15}$ 0,8312, Flammpunkt 39,5°, JZ. 2,39. Wie ersichtlich, ist das mit CO_2 erhaltene Destillat am ärmsten an ungesätt. KW-stoffen, woraus Vff. schließen, daß bei dieser — schnellsten — Dest. das Erdöl die geringste Zers. erfahren hat. Die Destillationsdauer in verschiedenen Gasen ist der Quadratwurzel aus der Gasdichte umgekehrt proportional; die Beziehung ist also entgegengesetzt der bei der Verdampfung geltenden, wo die Verdampfungsgeschwindigkeit der Quadratwurzel aus der Gasdichte umgekehrt proportional ist (vgl. BAUMGARTEN, Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **75**. 313 [1877]). Die Abhängigkeit der Destillationsgeschwindigkeit vom Gas ist aber während eines u. desselben Vers. nicht konstant: In den ersten Minuten ist die übergegangene Menge vom Gas fast unabhängig. In diesem Stadium läuft die Wrkg. des Gases auf die mechan. Austreibung der leicht sd., im überhitzten Zustande befindlichen Bestandteile des Erdöls. — Die Dest. einheitlicher Fll. hängt nur wenig vom Gas ab. (Neftjanoe Chozjajstwo **10**. 236—42. St.-Petersburg, Polytechn. Inst.) BIKERMAN.

W. Schiperowitsch, *Erste Anlage für Entbenzinierung des Erdöls in Schubany.* Vom rohen Erdöl des Schubany-Erdölfeldes werden an Ort u. Stelle 17% abdestilliert u. als Bzn. verwertet, weil sonst bei dem Transport in Rohrleitungen die leicht sd. Fraktionen große Verluste erleiden. (Neftjanoe Chozjajstwo **10**. 93—96. Baku.) BKM.

J. Herzenberg, *Moderne Wege zur Benzingewinnung.* (Asphalt-Teerind.-Ztg. **25**. 625—26. 645—46. 667—68. 1925. Berlin.) PFLÜCKE.

O. Maddison und **F. Dreyer**, *Ergebnisse der Festigkeitsprüfung einiger aus Kukersit hergestellter Asphalte.* I. Es werden die Festigkeiten von aus estländ. Ölschiefer — Kukersit — hergestellten künstl. Asphalten mit denen anderer Asphalte verglichen; die Vff. kommen zu dem Ergebnis, daß bei einem speziellen Herst.-Verf. ein Prod. gewonnen werden kann, welches ausländ. Asphalt gleichwertig, z. T. sogar überlegen ist. (Mitt. d. Staatl. Materialprüfamts a. Revaler Polytechnikum **1925**. 18—25.) W. W.

A. Ssachanow, *Asphaltgoudrone.* 1. *Terminologie, Prüfungsmethoden und Normen.* 2. (mit **L. Sherdewa**) *Charakterisierung der Asphaltgoudrone der U. S. S. R.* Als Asphaltgoudron wird der halbfeste oder feste Rückstand der Dest. von Naphthagoudron bezeichnet, der Begriff umfaßt bezw. deckt sich mit den Begriffen Weichasphalt, Hartasphalt, Glasasphalt, Petroleumpech, Residuumasphalt. Der durch Luftoxydation des Naphthagoudrons erhaltene „Blasenasphalt" soll „oxydierter Asphaltgoudron", der bei Sulfonierung des Naphthagoudrons bezw. aus sauren Abfällen gewonnene Asphalt „sulfurierter" bezw. „regenerierter" Asphaltgoudron genannt werden. Auch das Pech aus dem Erdöl- u. Kohlenteer soll den Namen Asphaltgoudron aus dem Teer tragen. Schließlich sollen die fossilen Goudrone „natürliche Asphaltgoudrone" heißen, während man unter Asphalt das in der Natur vorkommende Gemisch von Kalkstein usw. mit dem natürlichen Asphaltgoudron bezw. das in der Bautechnik künstlich hergestellte Gemisch verstehen soll. — Die Prüfung erstreckt sich auf die Best. von Asche, unlöslichem Kohlenstoff, Erweichungstemp., Durchlässigkeit u. eventuell von Flammtemp., Dehnbarkeit u. D. — Im zweiten Teil werden die Prüfungsergebnisse von 17 russischen Asphaltgoudronen zusammengestellt. (Neftjanoe Chozjajstwo **10**. 393—97.) BIKERMAN.

H. Herbst, *Über die Spaltung von festem Paraffin in niedriger siedende Bestandteile, durch Erhitzen zum Sieden, mittels aktiver Kohle.* Festes weißes Hartparaffin (F. 50—52°) wurde in einem angegebenen App. mit akt. Kohle erhitzt. Es bildet sich dabei 22% Leichtbenzin (Kp. 45—150°), 13,4% Schwerbenzin (Kp. 150—210°), 21,2% Petroleum (Kp. 210—300°) u. 14,2% Rückstand (Kp. über 300°). Dieser Rückstand besteht zu 7,6% aus unzersetztem Paraffin u. zu 7,5% aus Spindelöl. Es tritt bis 365° keine Verkokung oder Asphaltierung ein, auch büßt die aktive Kohle nur sehr wenig an ihrer Wirksamkeit ein u. kann daher zu Dauerverss. verwandt werden. Die Benzinausbeute läßt sich außerdem durch wiederholte Verwendung der über 300° sd. Anteile noch um 5% erhöhen. Bei kontinuierlichem Betrieb fällt auch der Paraffinrückstand weg. Die Zers.-Temp. liegt bei gewöhnlichem Druck bei 300—450°. Niedriger sd. Paraffine müssen unter Druck zersetzt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 194—96. Jena.) ENSZLIN.

Heyd, *Über Neuerungen auf dem Gebiete der Ölwirtschaft unter besonderer Berücksichtigung der Transformatorenöle.* Vortrag am 15. 5. 1925. Ein Transformatorenöl hat zwei Anforderungen zu genügen: die Trennung elektr. Hochspannungsfelder durch ein Dielektrikum von hoher elektr. Festigkeit zu besorgen u. eine gute Kühlwrkg. auszuüben. Nach Unterss. des Vf. ist die Durchschlagfestigkeit bei rein paraffin. amerikan. Transformatorenölen am niedrigsten, bei russ. naphthenartigen KW-stoffen am höchsten; die Gemische mit ungesätt. KW-stoffen lagen dazwischen. Durch Raffination letzterer mit konz. H_2SO_4 wurde die Durchschlagsfestigkeit herabgesetzt. — Im Zusammenhang mit der Einw. von Luft auf Transformatorenöle entwickelt Vf. seine Ansichten über Oxydation von ungesätt. u. gesätt. KW-stoffen bei verschiedenen

Tempp. u. kommt zu dem Schluß, daß die Best. der *Verteerungszahl* — als Maßstab für die Luftbeständigkeit der Öle — weder die ganzen Oxydationsprodd. erfaßt, noch eine Unterscheidung der erfaßten nach ihrer Qualität zuläßt. Die sich aus Transformatorenölen ausscheidenden unl. Oxydationsprodd. bringen eine Wärmestauung mit sich, die zu einer örtlichen Temp.-Steigerung, unter Wasserabspaltung mit eventueller Zers. führt. Da die DE. der Oxydationsprodd. niedriger ist als beim W., ist ihre diesbzgl. Wrkg. auch bedeutend schwächer. Bleiben die Oxydationsprodd. im Öl gel., so ist die Beeinflussung der Durchschlagfestigkeit durch die Teerstoffe äußerst gering. Ihre schädliche Wrkg. vom elektrotechn. Standpunkt aus liegt in der herabgesetzten Isolierfähigkeit der Transformatorenöle, speziell bei Tempp. über 100°. Infolge der beim Durchgang des elektr. Stromes durch das Öl erzeugten Wärme kann das Öl örtlich höher erhitzt werden als die Wicklung, womit die Durchschlagsfestigkeit vermindert wird u. elektr. Durchschlag an jenen Stellen erfolgen muß. Vf. empfiehlt an Stelle der Teerzahlbest. die Isolierfähigkeit der in bestimmter Weise mit Luft vorbehandelten Transformatorenöle unter Abstufung nach der verwendeten Spannung zu ermitteln. — Die Teerstoffe wirken auch verändernd auf das Gespinst der Isolation, es ist also nötig, „Garnfestigkeitsproben" anzustellen. — Um die Verschiedenheit der Transformatorenöle irgendwie schnell erfassen zu können, wurde die für die leichtsd. KW-stoffe verwendete H_2SO_4-Probe auf obige Öle erweitert; es ergab sich, daß die Verteerungszahl wenigstens bestimmter Öle direkt proportional dem Gehalt an ungesätt. KW-stoffen ist. — Mit Hilfe von konz. H_2SO_4 kann die Verteerungszahl stark vermindert werden, man gelangt bei andauernder Schwefelsäurebehandlung des Öles zu fast luftunempfindlichen Ölen (bei Tempp. unter 100°). Indessen ergibt ein Öl mit hoher Verteerungszahl, nach der Entteerung einer neuen Oxydation unterworfen, fast dieselbe Teerzahl. Demnach läßt auch ein regeneriertes Transformatorenöl seine frühere schlechte Luftbeständigkeit wieder zutage treten. — Zur Charakterisierung reicht diese H_2SO_4-Methode nicht aus, so daß sich der Vf. opt. Methoden zuwandte. Unter der von ihm vorgeschlagenen „Refraktolyse" versteht er die Verfolgung einer Rk. in fl. Phase in ihrem Verlauf durch das Refraktometer; als Reagens können neben H_2SO_4 auch andere Reagentien wie das Nastjukoffsche oder Halogene verwendet werden. Die in „Refraktogrammen" dargestellten Untersuchungsergebnisse werden mitgeteilt. (Petroleum **22**. 547—61. Witkowitz.) FRIEDMANN.

G. Baum, *Erfahrungen betreffend Untersuchungsmethoden von Transformatoren-, Schalter- und Turbinenölen.* (Petroleum **22**. 562—64. Wattenscheid. — C. **1926**. I. 3444.) FRIEDMANN.

N. Butkow, *Reinigung der Transformator- und Turbinenöle.* (Vgl. TYTSCHININ u. BUTKOW, Neftjanoe Chozjajstwo **8**. 38; C. **1925**. II. 253.) Um den Träger der Antioxydationswrkg. der Naphthaharze zu finden, leitete Vf. O_2 bei 120° in mit Naphthalin, Phenol, Anilin, *α-Naphthol, Anthracen* u. *α-Naphthylamin* versetztes Transformatoröl. Die 3 ersten Substanzen sind un- bezw. wenig wirksam, die letzteren dagegen üben starke antioxydierende Wrkg. aus; die Acidität des Öls (mg KOH auf 1 g Öl) nach einer 60-std. O_2-Durchleitung wird durch 1,5% α-Naphthylamin von 21,05 auf 0,18 herabgesetzt. — Entfernt man die sauren Bestandteile aus dem mit H_2SO_4 gereinigten Öl nicht wie üblich mit Natronlauge, sondern mittels des Kieselsäuregels, so nimmt die Beständigkeit des Öls sehr zu, wohl weil die bei der üblichen Behandlung stattfindende Verunreinigung des Öls mit Na-Salzen organ. Säuren vermieden wird. Auch die Oxydierbarkeit des Paraffins wird durch Behandlung mit Oleum u. darauf mit starken Laugen erhöht. Die Behandlung des mit H_2SO_4 vorbehandelten Öls mit 13% Kieselsäuregel dauert ca. 1,5 Stdn. Das Gel adsorbiert ca. 1% (auf das Öl bezogen) Sulfosäuren, die daraus extrahiert werden können. Die Regenerierung des Adsorbers erfolgt durch Erhitzen. Das gereinigte Öl ist nicht nur beständiger, sondern auch heller, als das mit Alkali behandelte. — Eine noch tief-

greifendere Veränderung des gegenwärtigen Verf. schlägt Vf. vor, indem er auch die H_2SO_4, welche die unbeständigen Beimischungen des Öls teils oxydiert, teils polymerisiert, durch Luftsauerstoff ersetzt, welcher dasselbe zu leisten vermag. So wurde durch 12 Stdn. langes Einleiten von Luft bei 100° u. darauffolgende Behandlung mit 20% Kieselsäuregel ein hellgelbes Öl von $D.^{15}{}_{15}$ 0,885 gewonnen, dessen Acidität 0,02 betrug u. durch 36-std. Durchleiten von O_2 bei 120° nur auf 0,03 anstieg. Die Luftoxydation darf in einer Bleiapparatur nicht vorgenommen werden. Erhöht man den Druck der durchströmenden Luft auf 2 at, so kann die Behandlungsdauer auf ca. 3 Stdn. reduziert werden. — Bei entsprechender Bearbeitung des Turbinendestillats erhält man ein nicht emulgierbares Öl, während das mit H_2SO_4 u. Alkalilauge gereinigte Prod. zur Emulsionsbildung geneigt ist. (Neftjanoe Chozjajstwo **10**. 388 bis 392.) BIKERMAN.

W. Wlassenko, *Über die Herstellung der Turbinenöle.* Es werden Vorschriften gegeben für die Herst. von Turbinenölen T u. L aus Maschinen- bezw. Spindelöl u. die Herst. von Turbinenöl M durch Mischung der Sorten T u. L. Man kann dabei ohne Entfärbungspulver auskommen. (Neftjanoe Chozjajstwo **10**. 243—44. Baku.) BIKERMAN.

A. Hoppe, *Über Härteöle.* Vortrag. Bis vor dem Krieg wurde Rüböl zu Härtezwecken benutzt, später ging man zu Mineralölen über u. fand im *Schieferöl* von Messel ein geeignetes Prod. Weitere Verss. mit Härteölen der Stinnes-Riebeck-Montan-Werke zeigten, daß diese im Härteergebnis dem von Messel nicht nachstanden, zumal der Verteerungsgrad der ersteren stark herabgedrückt werden konnte. Da zurzeit aus wirtschaftlichen u. aus techn. Gründen einer Rückkehr zum Rüböl das Wort geredet wird, regt Vf. an, daß die Erzeuger der mineral. Härteöle diese durch Schaffung neuer Härtetypen mit bestimmten physikal. u. chem. Eigenschaften zu verbessern suchen sollten. (Petroleum **22**. 564—68. Essen.) FRIEDMANN.

J. Marcusson und **W. Bauerschäfer**, *Die Säurebildung in Transformatorenölen.* Als Ausgangsmaterial für die Unters. der Vorgänge beim Altern der Transformatorenöle diente ein n. Öl u. ein Weißöl. Nach dem Blasen der Öle durch 70-std. Einleiten von O_2 bei 120° wurden aus dem ersten Öl Säuren gewonnen, deren Verh. auf Oxynaphthensäuren hinwies. Aus dem geblasenen Weißöl wurden weit größere Mengen Säuren gewonnen, die das Metall der Transformatoren stark angreifen, aber in Öl löslich sind u. daher nur wenig Schlamm bilden; diese Säuren wurden von W. BRAUEN (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **21**. 139; C. **1914**. II. 851) als Peroxydsäuren angesprochen. — Zur *Best. der Verteerungszahl* schlagen Vff. vor, zur Beschleunigung der Oxydation Alkali als Katalysator zu verwenden, wodurch sich Einleiten von O_2 erübrigt. Die nach dieser Methode erhaltenen Verteerungszahlen weichen höchstens um hundertstel Prozent von dem nach dem älteren Verf. erzielten Werte ab. (Petroleum **22**. 572—74. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüf.-Amt.) FRIEDMANN.

Fritz Schwarz, *Neues Verfahren zur Herstellung hochwertiger Mineralöle, insbesondere Transformatoren- und Turbinenöle.* Unter Hinweis auf die aus der H_2SO_4-Behandlung von Destillaten zwecks Gewinnung von Transformatorenölen resultierenden Nachteile wird ein neues Verf. beschrieben, um aus dem Rohprod. die Verunreinigung chem. unverändert abzuscheiden. Unter gewissen Vers.-Bedingungen sind Seifen imstande, aus Mineralölen diejenigen Stoffe bezw. Ölanteile aufzunehmen, welche besonders leicht emulgieren; dadurch ist es möglich, diese Stoffe mit den Seifen zusammen mittels eines Alkaliüberschusses als zähe, dickfl., dunkel gefärbte M. niederzuschlagen; weitere Mitteilungen werden in Aussicht gestellt. (Petroleum **22**. 576 bis 578. Berlin-Zehlendorf-Mitte.) FRIEDMANN.

Fritz Frank, *Beobachtungen über die Ursachen der Veränderung der Schmier- und Isolieröle im Gebrauch.* II. Mitt. (I. vgl. Allgem. Öl- u. Fettztg. **21**. 701; C. **1925**. I. 803. Petroleum **20**. 2488; Braunkohle **23**. 537; C. **1924**. II. 2626.) Bei den ver-

schiedenen Anwendungen der Schmieröle lassen sich als Ursache der Ermüdungs- u. Alterungserscheinungen Sauerstoffeinww. u. (oder) Polymerisationen beobachten. Katalyten u. daneben Temp. u. Feuchtigkeit müssen den Eingriff des Sauerstoffs einleiten; der fast stets vorhandene Katalysator ist das Eisen, das in organ. Bindung intensiv wirkt. — Der durch Sauerstoffeinw. mittels Katalyten entstandene Schlamm eines Turbinenöles enthielt erhebliche Mengen eines in Aceton l. Fe-Salzes, das aus dem nach der Zerlegung des Schlammes in W. u. Öle verbleibenden Rückstand neben groben Verunreinigungen (Glas, Holz, Stoffetzen) erhalten wurde. In dem aus der Schlammasse abgeschiedenen W. konnten Sn, Cu, Fe, Zn an Fettsäuren gebunden nachgewiesen werden, außerdem war H_2SO_4 in gebundener Form vorhanden. Der Schlamm eines Transformatorenöles enthielt beträchtliche Mengen essigsauren Zn neben Salzen einiger höhermolekularer Fettsäuren. — Beobachtungen an *Zylinderölen* besagen, daß besonders beim Leerlauf Eisen bezw. Eisenoxyd als Sauerstoffüberträger wirken. (Petroleum **22**. 568—72; Braunkohle **25**. 61—66. Berlin.) FRIED.

Carl G. Schwalbe und **Kurt Berndt**, *Die Durchtränkung von Fichtenholz mit Calcium- und Magnesiumbisulfitlaugen.* Verss. zeigen, daß bei der Durchtränkung von Fichtenholz mit *Ca-Bisulfit-*, *Mg-Bisulfit* u. *Ca-Mg-Bisulfit*lsgg. bei 60—70° u. 3 bezw. 8 Stdn. Einw. sich keine Unterschiede zeigen. Auch eine stark selektive Aufnahme einzelner Komponenten besteht nicht. Die Angaben von FROHBERG (Wchbl. f. Papierfabr. **41**. 1179), daß $CaSO_3$ nicht absorbiert werden kann, konnten Vff. nicht bestätigen. (Papierfabr. **24**. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 250—53. Eberswalde.) BRAUNS.

Roy Cross, *Synthetisches Gasolin als Kraftstoff.* Mineralöle werden bei hohem Druck u. Temp. behandelt. Gasolin soll 10—35% mehr Kalorien liefern, wie die natürliche. An hand von Kurven werden einige physikal. chem. Daten mitgeteilt. (Oil Gas Journ. **24**. Nr. 33. 117. 126—127.) REINER.

—, *Motalin.* Besprechung der Vorzüge des Motalins als Autobetriebsstoff. (Petroleum **22**. 531—34.) BÖRNSTEIN.

Wa. Ostwald, *Motyl und Motalin.* (Petroleum **22**. 525—30. — C. **1926**. I. 3194.) BÖRNSTEIN.

A. Passagez, *Die Motorbrennstoffe.* Besprechung der neueren Motorbrennstoffe u. ihrer Gewinnungsweisen. (Bull. Féderation Industr. Chim. de Belgique **1926**. 11—17.) BÖRNSTEIN.

A. Pirlot, *Die Motorbrennstoffe.* Besprechung der verschiedenen Motorbrennstoffe, unter Hervorhebung der Vorteile, die die Anwendung des Alkohols als solcher bietet. (Bull. Féderation Industr. Chim. de Belgique **1925**. 387—402.) BÖRNSTEIN.

W. A. Whatmough, *Gleichgewichtssiedepunkte.* Fortsetzung der vom Vf. schon früher (KEITH u. WHATMOUGH, Proc. Inst. Automobile Eng. **17**. Pt. 1, 363. 1922) beschriebenen Verss. zur Best. der Geschwindigkeit, mit der leichte u. schwere Motorbrennstoffe unter gleichen Tempp. verdampfen. Beschreibung u. Abbildung eines neuen hierfür verwendeten App. Eine Tabelle zeigt die vom Vf. u. anderen Autoren an den verschiedensten Brennstoffen gefundenen Werte. Zwischen dem Gleichgewichtssiedepunkt eines Treibmittels u. seinem „Nebelpunkt“ besteht eine enge Relation. Gemischte Brennstoffe sind dadurch gekennzeichnet, daß mittels Gleichgewichtssiedepunkten festgelegte Englerdest.-Kurven Knicke statt regelmäßigen Verlaufes aufweisen. Hier besteht also Neigung zur B. eines niedrigsten oder höchsten Kp. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 43—45. London, Friern Watch Ave, North Finchley.) HELLER.

E. Pezold, *Calorimetrische Heizwertbestimmungen einheimischer Brennstoffe.* II. In Ergänzung früherer Verss. werden tabellarisch Brenn- u. Heizwerte typ. estländ. Brennstoffe angegeben. Es sind dies: Ölschiefer, Torf, Lignit, Holz, div. Ölschieferöle. (Mitt. d. Staatl. Materialprüfamts a. Revaler Polytechnikum **1925**. 78—80. [Estn.].) W. W.

M. Dolch, *Über den Gasgehalt verschiedener fester Brennstoffe zur Kennzeichnung der Verbrennlichkeit und des Verhaltens im Feuer.* Die bisher übliche Angabe des, als Differenzwert aus der Immediatanalyse erhaltenen Gehalts eines Brennstoffes an brennbaren Gasen nach Gew.-% ist zur Charakteristik des Materials ungenügend. Vielmehr sollte die Gasmenge — cbm/100 kg Brennstoff — die Zus. u. der Heizwert des Gases bestimmt u. das %-Verh. des im Gase steckenden zum Ges.-Heizwert des Brennstoffes als dessen Gasheizwert zugrunde gelegt werden. Aus dem reichen Vers.-Material des Vfs. ergibt sich, daß dieser Wert bei Steinkohlen allenfalls noch mit dem %-Gehalt an Gas vergleichbar ist, bei Braunkohlen u. den verschiedenen Verschwelungsprodd. derselben aber sehr stark davon abweicht. Der Gaswärmeanteil bei Stein- u. Braunkohlen ist nicht sehr voneinander verschieden u. für beide verhältnismäßig gering. (Brennstoffchemie **7**. 133—39.) Börnstein.

H. Esser und **E. Piwowarsky**, *Die Bestimmung der Porosität von Koks, feuerfesten Baustoffen und gestampften Formsanden.* Das wirkliche Vol. eines porösen Körpers wird dadurch festgestellt, daß dieser Stoff in ein abgeschlossenes Gefäß gebracht u. die darin befindliche Luftmenge durch Absaugen in eine Bürette verdünnt wird. Zum Vergleich wird derselbe Vers. ohne den Probekörper ausgeführt. Aus dem wirklichen Vol. läßt sich die Porosität leicht berechnen. — Das von den Vff. konstruierte „Porosimeter" gestattet ein leichtes u. betriebssicheres Arbeiten. — Die Versuchsergebnisse von 12 verschiedenen Proben werden mitgeteilt. (Stahl u. Eisen **46**. 565—67. Aachen.) Lüder.

B. Tarassow und **W. Rudenko**, *Formolitzahlen der Groshnyi-Erdöle.* Die von verschiedenen Forschern gefundenen Formolitzahlen (= 100 × Verhältnis der M. des mit HCHO u. H_2SO_4 entstandenen Nd. in g zum Vol. der Untersuchungsfl. in ccm) von Erdölen stimmen für das gleiche Material nicht überein. Vff. finden die Ursache dafür in verschiedener Geschwindigkeit des Formaldehydzusatzes u. in lokalen Überhitzungen. Wird die erste normiert u. werden die letzteren durch Verd. mit leicht sd. aliphat. Bzn. (aber nicht durch künstliche Kühlung) vermieden, so lassen sich die Formolitzahlen bis auf wenige Prozente reproduzieren. Man nimmt für die unter 100° sd. Erdölfraktion (20 ccm) 20 ccm H_2SO_4 u. 15 ccm Formalin; für die von 100—150° (10 ccm) 20 ccm H_2SO_4 u. 15 ccm Formalin; für die von 150—200° (5 ccm) 20 ccm H_2SO_4 u. je 15 ccm Formalin u. Bzn.; für die von 200—250° (5 ccm) gleichfalls; für die von 250—300° (5 ccm) 25—30 ccm H_2SO_4, 20—25 ccm Formalin u. 15 ccm Bzn. Für diese Fraktionen wurden folgende Formolitzahlen gefunden (die erste Zahl — paraffinfreies, die zweite Zahl — paraffinhaltiges Erdöl) 5,7 bezw. 5,0; 12,0 bezw. 11,4; 20,7 bezw. 18,0; 24,4 bezw. 20,2; 31,0 bezw. 21,4. (Neftjanoe Chozjajstwo **10**. 245—47. Groshnyi.) Bikerman.

v. d. Heyden und **Typke**, *Die Differenz von Teerzahl und Verteerungszahl als Maß für die Widerstandsfähigkeit eines Öles.* Je kleiner die Differenz zwischen Teerzahl u. Verteerungszahl ausfällt, für desto widerstandsfähiger wird das Öl angesehen. (Petroleum **22**. 583—84. Berlin-Oberschöneweide, A. E. G. Transformatorenfabrik.) Friedmann.

Fachini und **Somazzi**, *Einige Bemerkungen zur italienischen Analysenmethode für die Beurteilung von Transformatorenölen.* Die italienische Methode (Petroleum **21**. 2063—70) hat zu ausgezeichneten Resultaten geführt; kleine Abänderungen u. Ergänzungen in der Best. der Schlammbildung u. der Erhöhung des Säuregehaltes werden begründet. (Petroleum **22**. 578—83.) Friedmann.

Adélaide Marie Chailly, Frankreich (Ille-et-Vilaine), *Herstellung von Brennstoffbriketten.* Fein verteilte Kohle o. dgl. wird mit einem Bindemittel vermischt, welches eine kalkhaltige Substanz, z. B. Gips, u. einen viscosen oder gelatinösen Stoff, wie

Teer, Pech u. dgl. enthält. Die Mischung wird dann in geeignete Formen gepreßt. (**F. P. 601 665** vom 4/8. 1925, ausg. 5/3. 1926.) OELKER.

Stanley Walkington Carpenter und **Gerald Noel White**, England, *Brikettbindemittel.* Man bringt weiche Vegetabilien der verschiedensten Art zur Vergärung, u. zwar derart, daß fast sämtliche nichtgasförmigen Vergärungsprodd. in der M. zurückbleiben, worauf man Alkali — gegebenenfalls auch vor oder während des Verf. — zusetzt. (**F. P. 603 937** vom 6/8. 1925, ausg. 26/4. 1926. E. Prior. 16/9. 1924.) KAU.

Jackson Research Corporation, übert. von: **Thomas William Pritchard**, New York, *Destillation von kohlenstoffhaltigem Material.* (**Aust. P. 20 315** vom 30/10. 1924, ausg. 9/4. 1925. — C. **1925**. II. 627.) KAUSCH.

Jackson Research Corporation, New York, und **Thomas William Pritchard**, New York, *Völlige Vergasung von Kohle.* (**Aust. P. 20 314** vom 30/10. 1924, ausg. 9/4. 1925. — C. **1925**. II. 874.) OELKER.

E. Goutal und **H. Hennebutte**, Paris, *Verkoken von Kohle usw.* Man verkokt ein Gemisch von Stoffen, die dabei eine Schrumpfung erfahren, mit Koks oder Nußschalenkohle o. dgl. in Ggw. von hydrogenisiertem Teer u. Pechprodd. bei unter 700°. (**E. P. 247 210** vom 5/2. 1926, Auszug veröff. 8/4. 1926. Prior. 9/2. 1925.) KAU.

Peter C. Reilly, übert. von: **Ira H. Derby** und **Carleton B. Edwards**, Indianopolis, V. St. A., *Herabsetzung der Entzündungstemperatur kohlenstoffhaltiger Stoffe. Petrolkoks, Steinkohlenteer, Gaskoks* usw. werden mit geringen Mengen katalyt. wirkender Stoffe behandelt, z. B. Metalloxyden. (**A. P. 1 576 179** vom 11/8. 1923, ausg. 9/3. 1926.) OEL.

Robert M. Crawford, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Kontinuierliche getrennte Gewinnung von Phenol und Kresolen aus phenolhaltigen Teerölen.* Man läßt in zwei miteinander verbundenen Reaktionsgefäßen Alkalilauge herunterfließen u. führt dieser am Boden der Gefäße das phenolhaltige Teeröl im Gegenstrom entgegen. — Dies erfolgt durch Einspritzdüsen. Das erste Gefäß wird lediglich mit der für die B. von *Alkaliphenolat* berechneten Menge Alkalilauge beschickt. Am oberen Ende des ersten Gefäßes fließt das phenolfreie Teeröl ab u. wird in das zweite Gefäß gepumpt, woselbst die Kresole als *Alkalikresolate* gebunden u. in analoger Weise wie vorher von dem nunmehr neutralen Teeröl getrennt werden. Die bzgl. wss. Alkaliphenolatlsgg. werden aus den beiden Reaktionsgefäßen durch Überlaufrohre entfernt. Die Möglichkeit der Trennung beruht auf der stärkeren Acidität des Phenols gegenüber den Kresolen. (**A. P. 1 582 512** vom 16/4. 1925, ausg. 27/4. 1926.) SCHOTTL.

H. A. Mackay, London, *Teeremulsion.* Asphalt oder Teer wird geschmolzen oder fl. mit einer kleinen Menge Cholesterin enthaltenden Emulgierungsmittels gemischt u. h. W. zugesetzt; man kann mit dem Cholesterin auch etwas Fettsäure zufügen. Unter Rühren wird schließlich h. NaOH zugegeben; man benutzt zum Rühren eine Kolloidmühle o. dgl. (**E. P. 233 430** vom 8/2. 1924, ausg. 4/6. 1925.) OELKER.

H. A. Mackay, London, *Teeremulsion.* Geschmolzene oder fl. bituminöse Stoffe werden mit einer geringen Menge Naphthensäure, h. W. mit oder ohne Zusatz von Alkali behandelt. Die Emulsionierung erfolgt in einer Kolloidmühle o. dgl. (**E. P. 233 784** vom 14/2. 1924, ausg. 11/6. 1925.) OELKER.

Hydrocarbures et Dérivés, Frankreich (Seine), *Entfernen von Asphalt aus schweren Teerölen.* Man vermischt die Schweröle nach der Entwässerung mit Bzn., Petroleum o. dgl., wodurch die Asphaltstoffe abgeschieden werden. (**F. P. 603 812** vom 24/12. 1924, ausg. 23/4. 1926.) OELKER.

Woodall-Duckham Ltd. und **A. M. Duckham**, London, *Gaserzeugung.* Kohlenbriketts werden in einer kontinuierlich arbeitenden Vertikalretorte bei hoher Temp. vergast. (**E. P. 233 508** vom 25/4. 1924, ausg. 4/6. 1925.) OELKER.

Carl Marischka, Wien, *Vereinigter Gas- und Dampferzeuger*, insbesondere für *Wassergas*erzeugung, bei dem der den Gaserzeugerschacht umschließende Kessel außen von einem Heizmantel umgeben ist, dad. gek., daß ein zur Ausnutzung der Warm-

blasegase u. zum Aufheizen der Nutzgase dienender Wärmespeicher einerseits durch eine Leitung mit dem Schachtraum des Gaserzeugers u. andererseits durch eine zweite Leitung mit dem äußeren Heizmantel verbunden ist. — Es wird so eine möglichst gute Ausnutzung der in den Warmblasegasen enthaltenen brennbaren Gase gewährleistet. (**D. R. P. 428 145** Kl. 24 e vom 6/7. 1924, ausg. 24/4. 1926.) Mai.

Harald Nielsen, London, und **Bryan Laing**, Hartfield, Hertfordshire, England, *Destillation von kohlenstoffhaltigen Substanzen.* Das gasförmige Heizmittel (Wassergas) wird, nachdem es durch die Retorte hindurchgegangen ist, ganz oder teilweise wieder in die Erhitzer oder Regeneratoren zurückgeführt, um etwa darin enthaltene verflüssigte KW-stoffdämpfe in permanente Gase zu verwandeln, worauf das Heizmittel wieder in die Retorte zurückgeführt wird. (**Can. P. 252 251** vom 12/6. 1924, ausg. 4/8. 1925.) Oelker.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., übert. von: **Albert Hermann**, Rheinfelden, Baden, *Reinigungsmittel für Acetylen usw.* Man mischt bas. Hypochloritverbb., die frei von einem Chlorid sind, mit einem Bindemittel u. W. u. läßt die Mischung sich setzen. (**Can. P. 255 346** vom 29/5. 1925, ausg. 10/11. 1925.) Ka.

Standard Oil Co., San Francisco, übert. von: **Philip S. Danner**, Point Richmond, Californ., *Gewinnung von Metallhalogeniden aus den Rückständen der Kohlenwasserstoffbehandlung* durch gleichzeitiges Cracken u. Hydrieren der ungesätt. schwereren KW-stoffe der Rückstände unter inniger Berührung dieser mit erhitztem H_2-Gas. Hierbei wird das Halogenid ($AlCl_3$) frei. (**A. P. 1 582 131** vom 19/5. 1925, ausg. 27/4. 1926.) Ka.

Standard Oil Co., San Francisco, übert. von: **Kenneth V. King**, Berkeley, Californ., *Apparat zum Cracken von Öl.* Der Crackbehälter ist mit Cr elektroplattiert, damit er widerstandsfähig gegen die beim Cracken entstehenden korrodierenden Stoffe ist. (**A. P. 1 582 407** vom 6/5. 1925, ausg. 27/4. 1926.) Kausch.

William Landes, Long Beach, Californ., *Leichter Kohlenwasserstoff.* Man zerstäubt Öl mittels Dampf in eine Kammer u. gleichzeitig KW-Gas mit Dampf in die Kammer. (**A. P. 1 582 764** vom 19/5. 1924, ausg. 27/4. 1926.) Kausch.

Fred E. Hosmer, Port Worth, Texas, *Gasoline* aus Gasen. Man führt das Gas zusammen mit zusätzlichen Dämpfen direkt zur Saugeseite einer Pumpe, komprimiert u. kühlt die gemischten Dämpfe, führt Dämpfe eines Teiles des Kondensats in die Saugeseite der Pumpe zurück u. führt k. Gase vom Überkühlen des Gases zur Vorkühlung zurück. (**A. P. 1 581 212** vom 14/5. 1920, ausg. 20/4. 1926.) Kausch.

Asphalt Cold Mix, Ltd., übert. von: **Hugh Allan Mackay**, London, *Bituminöse Emulsionen.* (**Can. P. 255 518** vom 9/9. 1924, ausg. 17/11. 1925. — C. **1925.** I. 1036.) Kausch.

Giuseppe Passarella, Italien, *Behandlung von Paraffin.* Man vermischt das geschmolzene Paraffin unter Rühren mit $^1/_2$—$1^1/_2$% Benzoesäure. Die M. soll zur Herst. von Wachsstreichhölzern dienen. (**F. P. 603 927** vom 25/7. 1925, ausg. 26/4. 1926.) Oel.

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: **De Ralph Frizell**, Los Angeles, und **Bert Allen Stagner**, Berkeley, Calif., *Herstellung von wasserlöslichen Ölen.* Man verseift Naphthensäure mit NaOH, vermischt die Seife mit Kresol u. löst das Gemisch in einem Mineralöl. — Die Prodd. geben beim Verrühren mit k. W. stabile Emulsionen, die als Ersatz für Türkischrotöl, Schmierzwecke etc. dienen können. (**A. P. 1 582 257** vom 1/4. 1922, ausg. 27/4. 1926.) Oelker.

F. G. P. Remfry und **A. E. Dunstan**, Sunbury-on-Thames, *Flüssigkeitsreinigung.* Fll., insbesondere *Mineralöle,* Mineralöldestillate, Kohlenteerschieferöldestillate u. andere fl. KW-stoffe werden mit HgS behandelt. (**E. P. 246 937** vom 13/11. 1924, ausg. 4/3. 1926.) Kausch.

Union Oil Co. of California, Los Angeles, Calif., übert. von: **Leland L. Rebber**, Los Angeles, *Maschinenschmieröl,* welches durch Verseifung von Naphthensäuren mit Alkalien, Umwandlung der erhaltenen Seife in Al-Seife u. Auflösung der letzteren

in schweren Mineralölen erhalten wird. (**A. P. 1 582 227** vom 9/5. 1922. ausg. 27/4. 1926.) OELKER.

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: **De Ralph Frizell**, Los Angeles, Calif., *Maschinenöl*, welches aus Al-Naphthenat, Na-Naphthenat, Mineralöl u. W. zusammengesetzt ist. (**A. P. 1 582 258** vom 9/5. 1922, ausg. 27/4. 1926.) OEL.

Alfred Scheller, Regensburg, *Schmieröl.* Man dest. hochsd. Öle in Ggw. geringer Mengen Alkalioxyd oder -hydroxyd ohne weitere Entwässerung oder chem. oder physikal. Raffination. (**Can. P. 256 104** vom 24/11. 1924, ausg. 8/12. 1925.) KAUSCH.

G. Wisner, Clichy (Seine) Frankr., *Schmiermittel*, welches aus einem Mineralöl u. einer hochmolekularen Fettsäure, wie Stearinsäure, Arachinsäure, Myricylsäure, mit oder ohne Zusatz eines Triglycerids, zusammengesetzt ist. (**E. P. 247 520** vom 1/12. 1925, Ausz. veröff. 14/4. 1926. Prior. 10/2. 1925.) OELKER.

Simplex Refining Co., V. St. A., *Schmieröle.* Petroleum wird in Ggw. von Dampf einem absol. genügend niedrigen Druck unterworfen, um ein Gemisch von Wasserdampf u. Schmieröl zu erhalten, dann wird die Temp. des Gemisches erniedrigt u. eine Kondensation vorgenommen. (**F. P. 603 944** vom 10/8. 1925, ausg. 26/4. 1926. A. Prior. 9/5. 1925.) KAUSCH.

Rudolf Luszak, Wien, *Emulgierbarmachen von Kohlenwasserstoffen*, mit Ausnahme von Chlorkohlenwasserstoffen, unter Verwendung von seifenbildenden Substanzen u. Alkalien auf k. Wege mit oder ohne Zusatz von Zweiphasenlösungsm., wie A. o. dgl., dad. gek., daß das beim Verseifungsprozeß anwesende W. zu den zu emulgierenden KW-stoffen mindestens im Verhältnis 1:2 gehalten wird. — 2. dad. gek., daß die so erhaltenen Prodd. in an sich bekannter Weise mit den zu emulgierenden KW-stoffen angereichert werden. — Die Prodd. sollen für *Schmier-*, *Fleckputz-* u. *Reinigungszwecke* dienen. (**Oe. P. 103 237** vom 21/12. 1923, ausg. 26/4. 1926.) OELKER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Martin Müller-Cunradi**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Eisencarbonyl*, dad. gek., daß man kompakte Fe-haltige Materialien red. u. mit CO oder CO-haltigen Gasen unter Druck bei erhöhter Temp. behandelt. (**D. R. P. 428 042** Kl. 12n vom 12/8. 1924, ausg. 23/4. 1926.) KAUSCH.

Yasujuco Nikaido, Rossford, Ohio, V. St. A., *Motortreibmittel*, welches aus einem KW-stoff, z. B. Gasolin, u. einer kleinen Menge eines Dialkyläthers zusammengesetzt ist, dessen Kp. unter 104° liegt, wie z. B. *Methylal* oder *Acetal.* Die Verbrennung wird durch den Zusatz des Dialkyläthers beschleunigt. (**A. P. 1 582 420** vom 9/7. 1925, ausg. 27/4. 1926.) OELKER.

General Motors Corporation, Detroit, Mich., übert. von: **General Motors Research Corporation**, übert. von: **Thomas Midgley, jr.**, Dayton, Ohio, *Motortreibmittel.* (**Can. P. 256 353** vom 19/6. 1922, ausg. 15/12. 1925. — C. **1924**. I. 1301.) KA.

Soc. Alsacienne de Constructions Mécaniques, Frankreich, *Heizung mit Kohlenpulver.* Man mischt mit der Kohle ein Schmelzmittel (CaF_2, Pyrolusit, Haussmannit, Fe_2O_3 usw.). (**F. P. 601 533** vom 30/10. 1924, ausg. 3/3. 1926.) KAUSCH.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

M. Kostevitch, *Beobachtungen bei der Entlaborierung von Trotyl- und Amatolgeschossen.* Vf. berichtet im Anschluß an die Abhandlung von KRAUZ u. TUREK (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **20**. 49. 1925) über das Ausschwitzen der im Trotyl bezw. *Amatol* (80% Ammonnitrat, 20% Trotyl) enthaltenen „Harze" an den Einschnittstellen des Geschoßkörpers u. der Kopfschraube bezw. des Kopfzünders. Der Prozeß wird durch Lagern im Freien u. im direkten Sonnenlicht beschleunigt u. kann besonders beim Entlaborieren zu Explosionen Anlaß geben. Bei Verwendung reinsten Trotyls (F. 80,5°) konnten die Erscheinungen nicht beobachtet werden. „Harze" enthaltendes, dunkelbraun gefärbtes Trotyl sollte nach Ansicht des Vfs.

zur Sprengkapselherst. nicht verwendet werden; zur Geschoßfüllung möglichst solches mit einem F. von 80,3—80,5°. Bei sofortigem Verbrauch kann auch Trotyl mit niedrigerem F. Verwendung finden. Zur Herst. eines möglichst reinen Trotyls empfiehlt Vf. die schnelle Weiterverarbeitung des Mononitrotoluols, da solches am Sonnenlicht (besonders schnell bei Uviolbestrahlung) sehr bald „verharzt". (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **20**. 150—52. 1925.) KAST.

C. A. Taylor und **W. M. H. Rinkenbach**, *Silberazid als Detonationsinitiator.* Unterss. über Silberazid, das aus Silbernitrat (40 g in 50 ccm W.) u. Natriumazid (13,5 g in 70 ccm W.) durch Zusammengeben unter Umrühren hergestellt, mit A. u. Ä. gewaschen u. getrocknet wurde. Aus konz. Lsgg. erhält man kolloidale Aggregate, aus verd. Lsgg. größere Krystalle. Die weißen, nicht hygroskop. Prodd. färben sich am Sonnenlicht cremefarben. F. 251°. Das kolloidale Prod. explodiert bei 273° C. Oberhalb des F. erfolgt Zers. zu Silber u. Stickstoff. Die Empfindlichkeit unter dem Fallhammer wird untersucht, wobei sich das feinere Prod. als wesentlich unempfindlicher u. handhabungssicherer erweist, wie das gröbere, außerdem die Initiierfähigkeit für Dynamitglycerin u. Trotyl. Kombinierte Silberazid-Trotyl- u. -Tetrylsprengkapseln werden den Knallquecksilberchloratsprengkapseln gegenüber als konkurrenzfähig erachtet, übertreffen aber diese hinsichtlich Feuchtigkeits- u. Temperaturbeständigkeit. (Army Ordnance **5**. 824—25; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **20**. 114—15. 1925.) KAST.

A. Schrimpff, *Sprengkapseln und Initiatoren.* Vf. nimmt Stellung zu dem Vorschlag von LUPUS (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **20**. 83) der Verwendung reinen Ammonnitrats als Bergwerkssprengstoff, initiiert durch einen in Weißblechhülse eingesetzten, 15 gr-Trinitrotoluoldetonator, der mit einer Sprengkapsel Nr. 1 gezündet wird. Verss. des Vf.s ergaben bei Benutzung einer Kapsel Nr. 1 stets unvollständige Zerlegung von Trinitrotoluol, sowie von Trinitrotoluol-Ammonsalpetergemischen (1:1) im Trauzlblock. Auch bei der von LUPUS vorgeschlagenen Anordnung (Weißblechhülse mit kon. Boden) konnte erst mit Kapsel Nr. 8, nie mit Nr. 1 Explosion des Ammonsalpeters erreicht werden. Verss. im Bleiblock ergaben für Ammonit 2 etwa doppelt so große Ausbauchungen wie für reinen Ammonsalpeter. Die Einführung von Ammonsalpeter nach dem LUPUSschen Vorschlag erscheint dem Vf. infolge ungünstiger Zus. der Explosionsschwaden (Gehalt an HNO_2 u. CO) durch unvollständige Verbrennung der Nitrokörperinitiatoren, sowie infolge geminderter Wettersicherheit zweifelhaft. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **20**. 152—53. 1925.) KAST.

Alexander Cruickshank Scott, Cardiff, Wales, Engl., *Herstellung von Sprengstoffen des Sprengeltyps.* Es werden Patronen mit poröser Hülse verwendet, in denen Chlorat- oder Perchloratkrystalle von solcher Größe untergebracht sind, daß das Vol. der leeren Räume zwischen den Krystallen 32°/₀ des Gesamtvol. des von den Krystallen eingenommenen Raumes nicht überschreitet. — Die Patrone wird beim Eintauchen in KW-stoffe oder Nitro-KW-stoffe vollkommen gleichmäßig von der Fl. durchdrungen. (**Aust. P. 19 717** vom 22/9. 1924, ausg. 10/9. 1925. Prior. 9/10. 1923.) OELKER.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

John Arthur Wilson und **Armond W. Bear**, *Einfluß der vegetabilischen Gerbung auf das Säurebindungsvermögen von Kollagen.* Hautpulverproben wurden mit Eichenrindenextrakt verschieden lang gegerbt, danach gewaschen u. 24 Stdn. mit n/100 H_2SO_4 behandelt. Danach wurde die Abnahme der [H˙] der Lsg. gemessen. Es bestätigt sich der aus der Procter-Wilsonschen Theorie zu ziehende Schluß, daß mit fortschreitender vegetabil. Gerbung das Säurebindungsvermögen des Kollagens abnimmt. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 84.) RIESS.

H. Schmidt, *Der Einfluß neutraler Salze auf die Fixierung von Gerbsäure in tierischen Häuten.* Die Aufnahme an irreversiblem Gerbstoff aus Hemlock u. Gambirbrühen durch Hautpulver wird bei $p_H = 2$ u. 8 durch NaCl u. Na_2SO_4-Zusatz verringert, wobei Na_2SO_4 stärker wirkt als NaCl. Bei $p_H = 5$ (isoelektr. Punkt des Kollagens) ist die Wrkg. nicht einheitlich. (Ledertechn. Rdsch. **8**. 85—86.) RIESS.

J. Zeissler, *Die Bakterien der Erde und der Rohhaut.* Bei der Unters. alter *Äscher* u. Faulgruben fand Vf. die gleiche Bakterienflora, wie sie in den oberflächlichen Bodenschichten gefunden wird. Die Unters. verschiedener Erdproben von Schlachtfeldern des letzten Krieges ergab außer der bekannten Bakterienflora noch das Vorhandensein folgender Anaerobier: Fränkelsche Gasbazillus, B. amylobakter, B. putrificus verrucosus, Novysche Gasödembacillus, Pararauschbrand- u. Rauschbrandbacillus, B. histolyticus (der Gewebsteile in kurzer Zeit vollständig verflüssigt), u. in $^1/_3$ der Proben den Tetanusbacillus (Starrkrampferreger). (Collegium **1926**. 21—29.) RIESS.

B. Köhler, *Über die Verwendung von schwefliger Säure in der Gerberei.* SO_2 ist, als schwache Säure, ungefährlich. Vf. empfiehlt ihre Anwendung: in der Weiche, wo sie sterilisierend wirkt, zum Entkälken, zur Red. des Bichromats in der Ein- u. Zweibadgerbung, zum Sulfitieren von Quebracho u. zum Bleichen des Sämischleders. $(KMnO_4 + SO_2) \cdot SO_2$ ist unbegrenzt haltbar u. billiger als org. Säuren. (Gerber **52**. 35—37.) RIESS.

Erwin Pilz, *Über schweflige Säure und deren Verwendung in der Gerberei.* Zu den Vorschlägen KÖHLERS (s. vorst. Ref.) bemerkt Vf. folgendes: Die Dosierung der SO_2 u. die Kontrolle sind schwierig. SO_2 erschwert nach JETTMAR das Äschern. Die Sterilisierung der Weiche mit Chlor ist billiger. Beim Entkälken mit SO_2 bildet sich unl. Sulfit. Statt der Red. von Bichromat mit SO_2 verwendet man besser Cr-Alaun. Beim Zweibadverf. ist die Kontrolle unmöglich. (Gerber **52**. 51—52.) RIESS.

Arthur W. Thomas, *Schwefelgerbung.* Gerbverss. an Hautpulver mit einem nach ODÉNS Methode hergestellten Schwefelhydrosol. Die S-Aufnahme wächst mit der Konz. des Sols u. mit der Zeit. Obgleich sich fast der ganze Schwefel aus dem gegerbten Hautpulver mit CS_2 extrahieren läßt, ist die Vereinigung von Kollagen mit S nicht lediglich auf eine Koagulierung des Sols zurückzuführen. Vielmehr scheint sich das Kollagenkation mit dem Anion der mit S verbundenen Polythionsäuren des Sols zu verbinden, da Alkalizusatz zum Sol die S-Aufnahme verringert. Gegen W. von 80° ist S-gegerbtes Hautpulver etwas resistenter als unbehandeltes. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 259—61.) RIESS.

B. S. Levine, *Die Verhütung der Fermentation der Gerbbrühen.* Durch Berührung mit metall. Kupfer (Aufbewahren in kupfernen Gefäßen) läßt sich die durch Mikroorganismen verursachte Zerstörung der Gerbbrühen vermeiden. (Halle aux cuirs **1926**. 60—62.) RIESS.

John Arthur Wilson und **Henry B. Merrill**, *Eine neue wichtige Rolle der Enzyme im Beizprozeß.* (Vgl. Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **21**. 2; C. **1926**. I. 3204.) Zu den bisher aufgefundenen Funktionen der Beize tritt nach den Unterss. der Vff. eine weitere, die Entfernung der *Keratose.* Der isoelektr. Punkt der Keratose wird als maximaler Ausflockungspunkt durch Citrat-Phosphatpuffergemische bei $p_H = 4,1$ ermittelt (Kurve). Die Hydrolyse der Keratose durch Pankreatin geht nur zwischen $p_H = 5,5$ u. 11,2 vor sich u. hat ihr Maximum bei $p_H = 7,9$ (Kurven). Bei $p_H = 7,9$ bei 40° ist die Hydrolyse abhängig von der Einwirkungszeit u. von der Konz. des Enzyms u. der Keratose (Kurven). Es wird eine Methode zur Ermittlung der Aktivität von Beizmitteln in bezug auf Keratose beschrieben. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 185—88. Milwaukee, A. F. GALLUN u. Sons.) LOEWE.

Ronald Leslie Collett, *Über Wirkung von Kalk auf Enzyme.* Die enthaarende Wrkg. eines Kalkäschers ist, wie Vf. bereits in einer früheren Arbeit gezeigt hat, nicht auf die Ggw. von Bakterien zurückzuführen, da dieselben in der alkal. Äscherfl.

nicht lebensfähig sind. Es fragt sich nun, ob die Äscherwrkg. nicht Enzymen zuzuschreiben ist. Die Enzymaktivität soll deshalb bei $p_H = 12,4—12,6$ (Alkalität des Kalkäschers) untersucht werden. — Trypsin erweist sich in Ggw. von Kalkmilch gegen Gelatine inakt. Protease, gewonnen aus einer Kultur von „Staphylococcus albus", ist nach 4 Stdn. nicht im Stande, Gelatine bei Ggw. von Kalkmilch zu verdauen. Pankreat. Lipase wird durch Kalk ebenfalls in ihrer fettspaltenden Wrkg. gegen Olivenölemulsion gehemmt. Die Thrombase des Blutes wird durch Kalk unschädlich gemacht u. besitzt keine proteolyt. Wrkg. Urease (aus Sojabohnen) hört auf, nach 3-std. Kontakt mit gesätt. Kalklsg. aus Urin NH_3 abzuspalten. Amidase aus Hefe wird durch Kalk ebenfalls inaktiviert. Enzyme spielen infolgedessen im Äscherprozeß mit Kalk keine Rolle. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists **10**. 100—10.) Mezey.

K. H. Gustavson, *Eine innere Komplexsalzbildung als der Mechanismus der Chromgerbung.* $CrCl_3$ u. $Cr_2(SO_4)_3$ mit Aciditäten über 70% werden in mäßig konz. Lsg. von reinem u. mit CH_2O behandeltem Hautpulver prakt. gleich stark aufgenommen. In konzentrierteren Lsgg. zeigt CH_2O-Hautpulver größere Affinität als gewöhnliches zu Cr. Mit abnehmender Acidität u. steigender Konz. der Cr-Brühe nimmt die Cr-Aufnahme durch Formalinleder enorm zu bis zu 50% Cr_2O_3. Dieses Formaldehyd-Cr-Leder ist grasgrün. Anod. Cr (Oxalatochromiat) wird hingegen etwas weniger von Formalin — als von n. Haut gebunden. Vegetabil. u. chinon-gegerbtes, ferner desamidiertes Hautpulver nehmen sowohl kathod. wie anod. Cr in vermindertem Maß auf. Die Bindung von anod. Cr (Oxalatoverbb.) hat ein Maximum bei $p_H = 5,2$ bis 5,3, der isoelektr.Zone des Kollagens u. ist wahrscheinlich durch Restvalenzen veranlaßt. Hingegen wird die kathod. Cr-Fixierung (Typus Einbadgerbung) durch die sauren u. bas. Gruppen des Proteins veranlaßt, wobei Hauptvalenzen die Bindung an die sauren Gruppen, Nebenvalenzen die Bindung an die bas. Reste verursachen. Das Endresultat ist ein inneres Komplexsalz vom Typus des Glykokollkupfers. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **21**. 22—30. Danvers. Mass. Labor. der Widen-Lord Tanning Co.) Ge.

K. H. Gustavson und **P. J. Widen**, *Reaktionen zwischen Chrombrühen und Hautsubstanz. Einfluß des Konzentrationsfaktors auf die Theorie der Chromgerbung.* Vf. untersucht den Einfluß der Konz. auf das Verh. der Cr-Brühen. Mit steigender Konz. nimmt die $[H^{\cdot}]$ aller Brühen zu. Die Cr-Aufnahme durch Hautpulver durchschreitet ein, besonders bei stark bas. Brühen, ausgeprägtes Maximum bei 17—20 g Cr_2O_3 pro l. Die Cr-Aufnahme durch Permutit ist bei allen Brühen bei 12—17 g Cr_2O_3 eine maximale. Das von Hautpulver bei Konzz. oberhalb der maximalen Cr-Aufnahme gebundene Cr-Salz ist weniger bas. als die Brühe. Der Einfluß der Natur der Cr-Verb. ist wesentlich. Vf. erklärt die Ergebnisse durch chem. Rk. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **20**. 406—27. 1925.) Riess.

Charles Ziégler, *Das Gerben von Seetierhäuten.* In den V. St. hat man mit Erfolg Seetierhäute, vorwiegend Haihäute, zur Lederherst. verwandt. Das Haileder zeichnet sich durch große Festigkeit aus. Außer der Haut des Haies werden die Flossen, das Fleisch (als Nahrungsmittel), das Öl der Leber u. die Abfälle (als Dünger) verwertet. Vf. beschreibt Arten, V. u. Fang der Haie. Schwere Häute werden auf Riemen- u. die Spalte auf Sohlleder verarbeitet; leichtere Häute geben Schuhoberleder u. Feinleder.

Die Häute kommen in gesalzenem Zustand in die Gerbereien. Das Weichen resp. Äschern geschieht mit NaOH oder Soda unter Ausschluß von Schwefelverbb. u. Bakterienwrkg. Die Schuppen (Zähne) werden durch Behandlung mit einem HCl-NaCl-Pickel vor oder nach der Gerbung entfernt. Es folgt Beschreibung der verschiedenen Gerbarten (vegetabil., Chrom-, Alaun-, Sämischgerbung), die sich wenig von der Gerbung anderer Häute unterscheiden. (Le Cuir Technique **18**. 2—4. 23—25.) Riess.

A. M. Goldenberg, *Chemisch-analytische Normen in der Lederfabrikation.* Von der techn. Abteilung des Ukrain. Ledertrustes werden versuchsweise Normen für die

Kontrolle des Betriebs u. der Fertigfabrikate aufgestellt, die auf Grund zahlreicher Analysen aus den Laboratorien der dem Trust angehörigen Fabriken gewonnen wurden. Die Unterss. umfassen vorläufig nur Sohl- u. Juchtenleder aus russ. Rohhaut. (Collegium **1926**. 10—21.) RIESS.

Alphonse Zariffa, *Die Herstellung von Zweibad-Chromchevreau.* Ausführliche Beschreibung der Zweibad-Chevreau-Gerbung. (Le Cuir Technique **18**. 183—87.) RI.

John Arthur Wilson, *Der zerstörende Einfluß von Schwefel- und Salzsäure auf Leder.* Die Zerreißfestigkeit von Chromleder wird durch die Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure viel mehr geschwächt als die von vegetabil. Leder. Durch vegetabil. Nachgerbung kann Chromleder gegen Schwefelsäure beständiger gemacht werden. Die Salzsäure ist im Leder wegen ihrer Flüchtigkeit weniger gefährlich; bleiben die Stücke jedoch bis zu ihrer Zerstörung in der Lsg., so wirkt Salzsäure in konzentrierteren Lsgg. als 3-n. stärker u. in verdünnteren Lsgg. schwächer als die H_2SO_4. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 47—50.) RIESS.

John Arthur Wilson und **Erwin J. Kern**, *Der Einfluß des Spaltens auf die Zerreißfestigkeit von Leder.* Stücke von vegetabil. u. chromgarem Kalbleder wurden in je 2 Schichten verschiedener Dicke gespalten u. die Zerreißfestigkeit der Spalte bestimmt. Die relative Zerreißfestigkeit des Fleischspaltes ist größer als die des ungespaltenen Leders, wenn der Fleischspalt mehr als 52% bei vegetabil. u. mehr als 78% bei Chromleder ausmacht. Die Summe der Zerreißfestigkeiten der beiden Spalte ist viel geringer als die des ursprünglichen Leders. Wird das Cr-Leder in 2 gleichdicke Schichten gespalten, so hat der Narbenspalt nur 26% u. der Fleischspalt nur 16% der Festigkeit des ungespaltenen Leders. Cr-Leder erleidet beim Spalten größere Verluste als vegetabil. Leder wegen seiner lockeren Struktur. Die Dehnbarkeit der gespaltenen Leder zeigt dieselben Verhältnisse wie die Zerreißfestigkeit. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 312—13.) RIESS.

H. L. Templeton und **E. C. Sherrard**, *Der Gerbstoffgehalt von Hemlock nach der Behandlung mit Meerwasser.* Die Frage ist von Interesse, da die ungeschälten Hölzer als Flöße verschickt werden. 4 Proben Rinde, welche verschieden lange in Meerwasser gelegen hatten, wurden untersucht, ließen jedoch keine Beziehung zwischen dem Gerbstoffgehalt u. der Länge der Behandlung erkennen (die unbehandelte Rinde zeigte den niedrigsten Gerbstoffgehalt). Die behandelten Rinden waren etwas dunkler. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 101—02.) RIESS.

V. Kubelka, *Äscheranalysen.* Die Äscheranalyse verdient heute nicht mehr die Aufmerksamkeit von früher, da durch die Verwendung kurzfristiger Äscher die Analyse überfl. ist. Nach dem Vorschlage von ATKIN u. CHAMBARD werden bestimmt: das Enthaarungsvermögen (durch prakt. Vers.), das Schwellvermögen (mit Hautpulver) u. das Auflösungsvermögen für Kollagen. Wichtiger erscheint dem Vf. eine Methode zur Beurteilung künstlicher Beizen. (Gerber **52**. 52—53.) RIESS.

A. Gansser, *Offizielle Methode der quantitativen Gerbstoffanalyse* (Schüttelmethode) der Société International des Chimistes des Industries du Cuir. (Le Cuir Technique **18**. 176—82.) RIESS.

Louis Meunier und **A. Jamet**, *Das Problem der industriellen Tanninbestimmung.* Besprechung der Zus. von Tanninlsgg. u. ihrer Abhängigkeit von der Herkunft des Tannins, sowie der in der Technik angewandten Bestimmungsmethoden. (Chimie et Industrie **15**. 499—505.) JUNG.

John W. Garland, Inc., Pittsburgh, übert. von: **Frederick C. Atkinson**, Indianopolis, *Zerstörende Destillation.* Man unterwirft Getreideabfälle, ferner Abfälle der Haferschalen, Reisschalen usw. einer trockenen Dest. Man erhält dann ein säurehaltiges Destillat, das mit Salz Teer abscheidet, der an die Oberfläche der Fl. steigt. Das Prod. ist eine *Lohbeize.* (**A. P. 1 572 510** vom 20/8. 1919, ausg. 6/2. 1926.) KAUSCH.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

Henry Mayer, *Raupenleime.* Vf. gibt aus seiner Praxis zahlreiche Winke für die zweckmäßige Herst. von Raupenringen in der Obst- u. Forstwirtschaft. Die Darst. verschiedenartiger Leime wird an Hand mehrerer Rezepte beschrieben. (Seifensieder-Ztg. **53**. 11—12.) HELLER.

O. Eismann, *Leimhandelsbezeichnungen und Normalisierung.* Vf. schlägt vor die Klassifizierung des *Leims* nach seiner tatsächlichen Herkunft als *Knochen-*, *Leder-*, *Haut-* u. evtl. *Misch*leim. Es folgt Entwurf des Ausschusses für wirtschaftliche Fertigung betr. Lieferungsbedingungen für die Leimindustrie. (Farben-Ztg. **31**. 1707—09. Nürnberg.) BRAUNS.

F. Kümmell, *Verschiedene Kitte.* Vorschriftensammlung. (Pharm. Ztg. **71**. 509—10.) ROJAHN.

Georg Lienig, *Theoretisches über Klebstoffe und Klebwirkung.* Die Klebschicht muß einheitlich u. elast. sein. Kolloide Beschaffenheit ist am günstigsten. Erörterung, wodurch sie befördert oder zerstört wird. (Seifensieder-Ztg. **52**. 1032—33. 1925.) HE.

Justin Hausner, *Aktivin, ein neuer Hilfsstoff für die Klebmittelindustrie.* 0,2 bis 0,4% Aktivin hellen dunkelbraune Dextrinlsgg. unter gleichzeitiger Desinfizierung auf. Aktivin dient ferner zum Aufschluß der Stärke. (Seifensieder-Ztg. **53**. 248 bis 49.) HELLER.

T. Thorne Baker und **L. F. Davidson**, *Eine neue physikalische Methode für die Prüfung von Gelatine.* (Vgl. HIGLEY u. MATHEWS, Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 852; C. **1924**. II. 10.) Es wurde die Spektralabsorption 50 mm dicker Schichten 1%ig. Gelatinesole wechselnder p_H-Werte gemessen. Im sauren Gebiet besteht eine größere Durchlässigkeit für das Ultraviolett als auf der alkal. Seite des isoelektr. Punktes. Diese Tatsachen können für die Herst. gewisser Lichtfilter u. von Emulsionen Bedeutung haben. (Photogr. Journ. **66**. 120—25.) GERNGROSS.

William A. Kingman, *Bestimmung des Wassergehaltes von flüssigem Leim.* 15 g Leimlsg. werden mit 50 ccm Tetrachloräthan in einem 150-ccm-Kolben erhitzt u. das Destillat in einer in $^1/_{20}$-ccm eingeteilten Bürette mit Kühler aufgefangen. Nach Überschichten mit etwas Naphtha wird das Volumen des W. abgelesen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 93—94.) RIESS.

American Electro-Osmosis Corporation, New York, übert. von: **Wilhelm Ruppel** und **Kuno Wolf**, Berlin, *Elektroosmotische Reinigung von Leim und Gelatine.* (**A. P. 1 577 660** vom 13/3. 1924, ausg. 23/3. 1926. — C. **1925**. II. 1241 [Dän. P. 33578].) RÖHMER.

C. H. Shearman, Snaresbrook, Essex, *Extraktion von Fett und Leim* aus Knochen u. dgl. durch Dampf, h. W. oder beides in Ggw. von Al_2O_3 oder einem anderen kolloidalem Bindemittel. Die größere Menge des Fettes wird durch das Gewicht u. der Leim durch Zentrifugalkraft abgetrennt. (**E. P. 247 347** vom 6/1. 1925, ausg. 11/3. 1926.) KA.

Jacob Samuel, Wilhelm Deiss, Carl Henn und **Carl Borower**, Deutschland, *Leimherstellung.* Tier. Abfälle (Häute, Schwarten, Nerven, Sehnen) werden mechan. unter Zusatz von W. zerkleinert. Die Emulsion wird als solche als Klebstoff benutzt oder es erfolgt eine Trocknung zweckmäßig bei etwa 50°. (**F. P. 603 009** vom 9/9. 1925, ausg. 7/4. 1926.) OELKER.

American Electro-Osmosis Corporation, New York, übert. von: **Alexander Jenny** und **Johannes Angerstein**, Berlin, *Emulsionsgelatine.* Kurzes Ref. nach E. P. 210748; C. **1924**. II. 413 (Elektro-Osmose Akt.-Ges.). Nachzutragen ist folgendes: Man reinigt z. B. eine 10—20%ig. Gelatinelsg. so lange elektroosmot., bis sie frei von anorgan. Bestandteilen ist. Die Lsg. trübt sich durch Koagulation von Eiweißkörpern, welche durch Filtration entfernt werden. Wenn die Wasserstoffionen-

Konz. der Lsg. den Wert von $p_H = 4,7$ (isoelektr. Punkt) überschreitet, wird der Strom unterbrochen u. mittels Alkali neutralisiert. (**A. P. 1 577 642** vom 13/3. 1924, ausg. 23/3. 1926.) RÖHMER.

A. H. Tod, Glasgow, *Gelatineherstellung.* Heißes W. läßt man in langsamem Strome über die in einem kon., nach oben erweiterten Gefäß befindliche Osseinsubstanz kontinuierlich rieseln. Die unten von dem Extraktionsgefäß abgezogene Gelatinebrühe ist von konstantem Gelatinegehalt. (**E. P. 244 019** vom 8/8. 1925, ausg. 31/12. 1925 u. **F. P. 602 616** vom 18/8. 1925, ausg. 23/1. 1926.) RÖHMER.

Kodak, Ltd., London, übert. von **S. E. Sheppard**, New York, *Herstellung photographischer Gelatine.* Gewöhnliche Gelatine wird durch Behandlung mit oxydierenden Mitteln von Aktivierungsstoffen befreit; als oxydierende Mittel können Superoxyde oder Chlorkalk benutzt werden. Um Gelatine für photograph. Zwecke herzustellen, mischt man durch Oxydation inert gemachte Gelatine mit akt. Gelatine oder setzt zur inerten Gelatine aktivierende Stoffe hinzu, welche nach E. P. 235211 (C. **1926.** I. 1495) hergestellt werden. (**E. P. 245 456** vom 5/6. 1925. Prior. vom 6/6. 1924, Auszug veröff. 24/2. 1926.) RÖHMER.

Alexander Howard Tod, England, *Herstellung von Gelatine.* Die zur Herst. der Gelatine benutzte Osseinsubstanz wird vor dem Auslaugen der Gelatine in eine Lsg. von solcher D. eingebracht, daß die spezif. leichteren Verunreinigungen abgetrennt u. durch Abschöpfen entfernt werden können. (**F. P. 602 615** vom 18/8. 1925, ausg. 23/3. 1926.) RÖHMER.

Westinghouse Electric & Manufacturing Co., New York, übert. von: **Leslie E. Frost**, Pittsburgh, *Harzkitt.* Der Kitt besteht aus einer Paste, die durch Mischen einer Lsg. von Manilaharz u. einem Kunstharz aus Phenolkondensationsprodd. mit inerten Stoffen, wie z. B. SiO_2, hergestellt wird. (**A. P. 1 576 737** vom 15/6. 1921, ausg. 16/3. 1926.) RÖHMER.

A. F. Andersen, Fjellerup Station, Dänemark, *Löcherverschließende Massen* für Radiatoren usw., bestehend aus 25 Teilen Leinsamenmehl, 1 Teil Ruß u. 1 Teil Umbrabraun. Bei der Verwendung wird das Gemisch zu dem W. in dem Radiator gegeben. (**E. P. 248 266** vom 2/9. 1925, ausg. 7/4. 1926.) KAUSCH.

Marie Chassaing, Frankreich, *Klebmittel.* Celluloid wird in einem flüchtigen Lösungsm. (z. B. Aceton) gel., Harz u. ein Geruchsstoff (z. B. Mirbanöl) zugesetzt. (**F. P. 602 688** vom 9/12. 1924, ausg. 24/3. 1926.) RÖHMER.

Joseph Pissarello, Monaco, *Bindemittel für Bildhauerkitt.* Man vermengt z. B. Schlemmkreide o. dgl. mit einer k. hergestellten Emulsion aus NaOH(KOH), Stärke u. W., gegebenenfalls unter Zusatz eines trocknenden Öles; zur Parfümierung wird Nitrobenzol zugefügt. (**F. P. 603 059** vom 10/9. 1925, ausg. 8/4. 1926.) OELKER.

XXIV. Photographie.

L. A. Jones und **Otto Sandvik**, *Die spektrale Verteilung der Empfindlichkeit von photographischem Material.* Vff. benutzen zwei hintereinandergeschaltete Monochromatoren, um die zerstreute Strahlung nach Möglichkeit zu vermeiden. Die Energiemessungen werden mit der Thermosäule ausgeführt. Es wird gefunden, daß das Maximum der Empfindlichkeit im Ultraviolett liegt. Die Gradation γ wächst mit der Wellenlänge in dem untersuchten Gebiet zwischen 3000 u. 5500 Å; durch längere Entwicklung wird der Unterschied besonders stark ausgeprägt. Das maximale, durch verlängerte Entwicklungszeit erreichbare γ ist im Ultraviolett am kleinsten; die Entwicklungsgeschwindigkeit ist im Ultraviolett am größten. (Journ. Opt. Soc. America **12**. 401—16.) KELLERMANN.

F. C. Toy, *Die Wirkung des Lichts auf Bromsilberemulsionen und die Rolle der Keime.* Die Annahme einer opt. Sensibilisation durch die Keime (sensitising nuclei) muß fallen gelassen werden, da gereifte u. ungereifte Emulsionen gleiche spektrale

Empfindlichkeit zeigen. Die Verss. von TOY u. EDGERTON (Philos. Magazine [6] **48**. 947; C. **1925**. I. 1155) bewiesen nur die Proportionalität zwischen der Zahl der absorbierten Quanten u. der Zahl der Entw.-Zentren, ohne über die Erfüllung der Einsteinschen Beziehung mehr auszusagen. EGGERT u. NODDACK (Ztschr. f. Physik **31**. 922; C. **1925**. II. 704) haben das Äquivalentgesetz bewiesen für Belichtungszeiten, die die photographisch üblichen um etwa das 50 000-fache überschreiten. Da durch beide Arbeiten über die Gültigkeit des Einsteinschen Gesetzes im photograph. Gebiet nichts ausgesagt wird, ist es möglich, daß in einem Korn mit Keimen durch die gleiche absorbierte Energie mehr Ag ausgeschieden wird, als in einem Korn ohne Keime. (Brit. Journ. Photography **73**. 295—98. Brit. Photogr. Research Assoc. Labor.) LESZ.

A. Reychler, *Photochemische Studien.* VII. u. VIII. Mitt. VII. *Die physikalische Entwicklung des latenten Bildes.* (VI. vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique **34**. 293; C. **1926**. I. 3380.) Die Wrkg. von Oxydationsmitteln vor u. nach dem Fixieren zwingt zu der Annahme, daß ein belichtetes AgBr-Korn mehrere Ag-Keime enthält, die teils auf der Oberfläche, teils im Innern des Korns sitzen. Für die Zahl der Ag-Atome auf belichteten u. fixierten Platten findet Vf. auf chem. Wege als Minimum $7 \cdot 10^{10}$ pro qmm. Vf. schreibt nur den AgBr-Molekülen eine Lichtempfindlichkeit zu, die, sei es an der Oberfläche oder im Innern der Körner, einem durch irgendwelche Eigenschaften besonders als Br-Acceptor geeigneten Gelatine-Mol. benachbart sind. — VIII. *Die chemische Entwicklung des latenten Bildes.* Der Einfluß von CrO_3 wird diskutiert u. in die Betrachtungsweise des Vf.s eingeordnet. (Bull. Soc. Chim. Belgique **35**. 74 bis 80. 80—82.) LESZYNSKI.

Henri Schneeberger, *Beitrag zum Dichromatverfahren.* Gebrauchsanweisung für die Herst. von Kohlepigmentdrucken. Es wird zur Härtung der Gelatine ein neutrales Bad empfohlen, das den Vorteil haben soll, daß die Entstehung unl. Ndd. in der Schicht vermieden wird. (Bull. Soc. franç. Photographie [3] **12**. 341—44. 1925.) KELLERMANN.

M. L. Dundon, **A. L. Schoen** und **R. M. Briggs**, *Neocyanin, ein neuer Sensibilisator für Infrarot.* Bei der Herstellung von *Kryptocyanin* (vgl. ADAMS u. HALLER, Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 2661; C. **1921**. I. 574) entsteht ein nicht näher beschriebener schwerer l. Farbstoff, den Vff. *Neocyanin* nennen. Platten werden 1 Min. bei 10^0 in einer Lsg. (1 Teil Farbstoff in 20 000 Teilen $25^0/_0$ig. CH_3OH) gebadet, dann wird mit A. 30 Sek. gewaschen u. so rasch als möglich getrocknet. Sensibilisation erfolgt hauptsächlich zwischen 700 u. 900 $\mu\mu$, das Maximum liegt bei 830 $\mu\mu$. Auch jenseits 900 $\mu\mu$ ist die Platte gut sensibilisiert. Die Hg-Linie 1014 $\mu\mu$ kann mit $^1/_5$ der Expositionszeit photographiert werden, als sie eine mit Dicyanin sensibilisierte Platte verlangt. Die Hg-Linie 1128,8 $\mu\mu$ wird bei längerer Exposition ebenfalls aufgenommen. Auch für Landschaftsaufnahmen, insbesondere auf große Entfernungen, läßt sich der neue Sensibilisator mit Vorteil verwenden. (Journ. Opt. Soc. America **12**. 397—400.) KELLERMANN.

E. Sheppard, *Das sensibilisierende Produkt bei den Gelatineplatten.* In den AgBr-Körnern existieren Empfindlichkeitskerne, deren Natur bisher unbekannt war. Emulsionen mit verschiedenen Gelatinesorten, sonst aber genau gleichen Eigenschaften (gleiche Korngröße, gleiche Vorbehandlung usw.) zeigen erhebliche Unterschiede der Empfindlichkeit. Vf. zieht daraus den Schluß, daß die Gelatine photograph. aktiv ist. Die verschiedenen im Fabrikationsprozess angewendeten u. entstehenden Prodd. werden einer Unters. auf ihre photgraph. Wirksamkeit unterzogen. Es gelingt ein Prod. aus der Gelatine zu extrahieren, das hervorragend wirksam ist; es ist l. in A., Ä. u. Lg. Die Anwendung steigender Konzz. bei der Behandlung photograph. Platten ergab die Existenz eines Maximums der Wirksamkeit; sehr hohe Konzz. verschleiern die Platte. Selbst bei Konzz. von 1/1000000—1/800000 in der Gelatine ist die sensibilisierende Wrkg. deutlich. Das Prod. ähnelt dem Cholesterin, Verss.

zeigen aber, daß chem. reines Cholesterin unwirksam ist. Durch Verseifung mit alkoh. KOH wird der wirksame Körper nicht zerstört. Die wirksame Substanz findet sich auch in Extrakten von Bohnen, Erbsen u. ihren Hülsen, ebenso in Getreidekörnern, immer in Gemeinschaft mit Phytosterin. Beim Erwärmen einer Lsg. des Prod. wurde ein knoblauchartiger Geruch wahrgenommen, der auf die richtige Spur führte. Die Samenkörner von schwarzem Senf zeigten besonders starke Wirksamkeit, deshalb wurden Senföl u. andere Allylderivv. untersucht. *Allyl-i-sulfocyanat*, C_3H_5NCS zeigte sich sehr wirkungsvoll, dagegen sind *Allylalkohol*, C_3H_5OH, *Allylamin*, $C_3H_5NH_2$, *Allyljodid*, C_3H_5J u. *Diallylsulfid*, $(C_3H_5)_2S$ unwirksam. Wirksam zeigen sich auch die Isosulfocyanderivv. des Benzols u. Äthans u. a., unwirksam sind die normalen Sulfocyanate. Wichtig scheint die Existenz der Gruppe $SC<^{N-}_{N-}$ zu sein, während z. B. $HS\cdot C(=NH)(NH_2)$ nicht sensibilisiert; S darf nicht in einer Kette vorliegen u. nicht mercaptanartig gebunden sein. Wesentlich für die Sensibilisation ist auch die Anwesenheit von NH_3. In ähnlicher Weise aktiv wie die S-Verbb. sind die Derivv. von Se u. Te. Den Vorgang der Sensibilisierung stellt sich Vf. so vor, daß das Isosulfocyanid in Thiocarbamid übergeht, das mit dem AgBr ein Komplexsalz bildet. Dieses zersetzt sich unter B. von Ag_2S. — Na_2S u. NaHS, die mit AgBr leicht Ag_2S bilden, vermögen die Körner nicht zu sensibilisieren. Vf. erklärt das so, daß zur Sensibilisierung ganz bestimmte Störungen im Krystallgitter erforderlich sind, die bei der Umsetzung mit Sulfiden nicht erreicht werden, wohl aber bei der Zers. S-haltiger komplexer Ag-Salze. (Bull. Soc. franç. Photographie [3] **12**. 332—38. 1925.) KELLERMANN.

A. Lumière, **L. Lumière** und **A. Seyewetz**, *Über die photographischen Sensibilisatoren der Gelatine.* Vff. betonen, daß sie ähnliche Resultate wie SHEPPARD (vgl. vorst. Ref.) bereits im Jahre 1906 erhalten haben. Die Veröffentlichung sei des Fabrikgeheimnisses wegen unterblieben. Sie stellen Veröffentlichungen in Aussicht über Sensibilisation und Desensibilisation von Platten für Röntgenstrahlen. (Bull. Soc. franç. Photographie [3] **12**. 338—41. 1925.) KELLERMANN.

S. E. Sheppard, *Die photographische Empfindlichkeit: ein kolloidchemisches Problem.* Die Korngröße des Halogen-Ag u. die Verteilung der Korngrößen in der Emulsion sind wichtige Faktoren der Empfindlichkeit einer photograph. Platte. Es zeigt sich, daß in ein u. derselben Emulsion die Empfindlichkeit statist. anwächst mit der Größe der Körner, insofern, als die Wahrscheinlichkeit, daß ein Korn durch Belichtung entwickelbar wird, mit seiner Größe zunimmt. Indessen ist die mittlere Korngröße nicht allein bestimmend für die Empfindlichkeit. LÜPPO-CRAMER hat gefunden, daß die Empfindlichkeit erheblich vermindert werden kann, wenn man die Platte mit CrO_3 behandelt. Die photograph. Empfindlichkeit hängt also mit noch etwas anderem zusammen als mit dem Halogen-Ag; Vf. zieht den Schluß, daß der Gelatine spezif. Wrkgg. zukommen. (Journ. Franklin Inst. **201**. 503.) KELLERMANN.

Mauge, *Untersuchung über die Empfindlichkeit der photographischen Papiere.* Zum Ref. nach Rev. Française Photographie (C. **1926**. I. 2767) ist nachzutragen: Zur Vermeidung von Schleier wird die Anwendung von bas. *Scharlach* empfohlen, das in einer Konz. von 1/200000 im Entwickler gel. ist. Zur Erzielung eines reinen Weiß ist weiterhin der Zusatz von *p-Oxyphenylglycin* empfehlenswert. (Bull. Soc. franç. Photographie [3] **12**. 366—81. 1925.) KELLERMANN.

Loyd A. Jones, **Emery Huse** und **Vincent C. Hall**, *Über die Beziehung zwischen Zeit und Intensität bei der photographischen Exposition.* (Vgl. Journ. Opt. Soc. America **11**. 319; C. **1926**. I. 2768.) An verschiedenen Platten werden die Abweichungen von der Reziprozität von Zeit u. Intensität studiert. Wenn die bei gleichen Prodd. aus Zeit u. Intensität erhaltenen Werte als Funktionen des log der Intensität graph. dargestellt werden, so ergeben panchromat. u. orthochromat. Platten ein Maximum der Schwärzung bei einer optimalen Intensität; nach der Seite der größeren Inten-

sitäten erfolgt ein breiter Abfall. Weniger empfindliche Platten haben ihre optimale Intensität bei sehr hohen Werten; die Kurve zeigt einen sehr starken Abfall nach der Seite der geringen Intensitäten. Bei pan- u. orthochromat. Platten wird die Gradation γ wenig oder gar nicht beeinflußt; bei den unempfindlicheren Platten wird γ sehr klein bei geringen Intensitäten. Verlängerte Entwicklungszeit vergrößert bei pan- u. orthochromat. Platten die Abweichungen in der Schwärzung u. in bezug auf γ; die optimale Intensität wird nach höheren Werten verschoben. Aus den Versuchen geht hervor, daß bei hochempfindlichen Platten mit grobem Korn die optimale Intensität bei kleinen Lichtstärken liegt; bei unempfindlicheren Platten mit kleineren u. einheitlicheren Körnern liegt sie bei höheren Intensitäten. Die experimentellen Resultate werden mit einer empir. gefundenen Formel von KRON in Einklang gebracht. (Journ. Opt. Soc. America **12**. 321—48.) KELLERMANN.

Robert Schwarz, Freiburg i. B., *Sensibilisierung photographischer Halogensilberschichten für Röntgenstrahlen*, dad. gek., daß dem Halogensilber eine schwerlösliche Thalliumverb. zugesetzt wird. — Man setzt z. B. TlBr zu. Die Empfindlichkeit der Schicht wird dadurch mehr als verdoppelt. (**D. R. P. 428 898** Kl. 57b vom 13/11. 1925, ausg. 12/5. 1926.) KÜHLING.

Kalmus, Comstock & Wescott, übert. von: **Edward J. Wall**, Wollaston, und **Daniel F. Comstock**, Boston, Massachusetts, *Sensibilisieren von photographischen Emulsionen.* Man löst die sensibilisierend wirkenden Farbstoffe unter Zusatz eines Schutzkolloides, wie Gelatine, um ein vorzeitiges Koagulieren zu vermeiden; der Farbstofflsg. werden außerdem noch oxydierend wirkende Stoffe, wie Peroxyde, Hypochlorite usw. zugesetzt, um eine reduzierende Wrkg. auf die photograph. Emulsion zu verhüten. (**A. P. 1 573 596** vom 11/7. 1917, ausg. 16/2. 1926.) FRANZ.

John Edward Thornton, London, *Herstellung einer nicht schmelzbaren Verbindung zwischen zwei nicht wasserbeständigen Kolloidflächen*, die photograph. oder mechan. mit einer oder mehreren Farben versehen worden sind, bei kinematograph. u. anderen Filmen, auf dünnen Filmen aus Celluloid oder anderer durchsichtiger, wasserbeständiger Grundlage, dad. gek., daß man beide Kolloidschichten mit einem fl. Verkittungsmittel, welches nach dem Tränken u. Trocknen schmelzbar bleibt, überzieht, dann die Filmstreifen mit der Überzugsseite aufeinander lagert, durch Wärme zum Haften bringt u. darauf das Kittmittel unschmelzbar macht. — Z. B. werden die Kolloidschichten der beiden kopierten Streifen gerauht, mit der Lsg. eines Glycerin o. dgl. u. einen unschmelzbar machenden Bestandteil, wie Dichromat oder Aluminiumsalz enthaltenden Klebmittels überzogen u. nach Vereinigung durch Licht oder chem. Einw. fest verbunden. (**D. R. P. 425 388** Kl. 57b vom 6/5. 1924, ausg. 24/2. 1926.) KÜHLING.

Grace Gustin und **William J. Gustin**, Los Angeles, Californ., *Reproduziermittel für Zeichnungen, Drucke usw.* bestehend aus Zucker, Carbolsäure, Terpentin u. Seife. (**A. P. 1 582 136** vom 25/1. 1926, ausg. 27/4. 1926.) KAUSCH.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 21. Juni 1926.

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II. Nr. 3. 21. Juli.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Max Speter, *Die erste Knallgasexplosion durch elektrischen Funken.* Vf. gibt einen Bericht über die Knallgasexplosion, die der holländische Physiker VAN MARUM im Jahre 1776 unbeabsichtigt durch Reibungselektrizität hervorrief. Im Anschluß daran erwähnt er VOLTAs Verss., *Sumpfgas* durch den elektr. Funken zu entzünden. (Chem. Weekblad **23**. 196—97. Wehlen, Sächs. Schweiz.) RAECKE.

Edmund O. v. Lippmann, *R. Grassmann als Verkünder „neuerer“ physikochemischer Ideen.* Es wird auf das Werk von R. GRASSMANN: „Das Weltleben oder die Metaphysik“ (1881, Stettin) aufmerksam gemacht. R. GRASSMANN lehrt u. entwickelt zahlreiche Anschauungen, die zumeist als der neuesten Wissenschaft angehörig gelten. (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 275—76.) ULMANN.

A. Uspenski, *Fünfzig Jahre der Stereochemie.* Eine Festrede. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **2**. 27—35. 1925.) BIKERMAN.

W. Kurbatow, *D. J. Mendelejew.* (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **2**. 11—25. 1925.) BIKERMAN.

S. Glinka, *Persönliche Erinnerungen an Mendelejew.* (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **2**. 25—27. 1925.) BIKERMAN.

P. Rischbieth, *Über die fraktionierte Verbrennung von Wasserstoff und Methan in Gemischen mit atmosphärischer Luft.* Vf. benutzt die von ihm konstruierte Glühdrahtpipette (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **34**. 210; C. **1922**. I. 77) zur Demonstration der Tatsache, daß H, mit überschüssiger Luft vermischt, bereits verbrennt, wenn der Pt-Draht zwar h., aber noch nicht glühend ist, während CH_4 unter den gleichen Umständen erst verbrennt, wenn der Draht hellrot glüht, u. daß man aus einem Gemisch von H u. CH_4 mit nicht mehr als 50% des letzteren zuerst den H u. dann das CH_4 verbrennen kann, wenn man den Pt-Draht zunächst bis zur dunklen u. dann bis zur hellen Rotglut erhitzt. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **39**. 121—22. Hamburg.) BTG.

Arthur A. Blanchard, *Die Valenz von Stickstoff und Wasserstoff.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 872; C. **1926**. I. 3455.) Im allgemeinen läßt sich die Valenz eines Elementes nur durch bestimmte Postulate über die Elektronenanordnung im Atom genau definieren. Die mittleren oder stat. Lagen der Elektronen werden dabei vom Coulombschen Gesetz beherrscht. *Stickstoff* kann nur 8 u. *Wasserstoff* nur 2 Elektronen auf seiner Valenzschale haben, während Phosphor mehr als 8 haben kann. Definiert man als nichtpolare Valenz die Anzahl von Elektronenpaaren, die ein Atom mit anderen Atomen gemeinsam haben kann, so ist die maximale nichtpolare Valenz von Stickstoff 4. Die polare Valenz von Stickstoff ist +5, wenn sie als Nettoladung des Kerns definiert wird, oder —3, wenn sie als Ladung des Stickstoffatoms definiert wird u. die acht äußeren Elektronen als Teil des Atoms angesehen werden. — Die Wasserstoffbindung besteht nach Vf. aus dem Wasserstoffkern u. einem Paar von Elektronen im 1. Niveau, von denen jedes Elektron zu je einem der Atome gehört, die durch die Wasserstoffbindung gebunden werden, was z. B. durch die Formel $(CH_3)_3N:\ddot{\underset{..}{O}}:\frac{H}{H}:\ddot{\underset{..}{O}}:$ ausgedrückt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1195—98. Cambridge [Mass.], Inst. of Technology.) JOSEPHY.

D. Alexejew, *Die aktiven Moleküle in der chemischen Statik.* (Vgl. Iswestja d. Schelaputin-Inst. **4**. 1 u. Ztschr. f. physik. Ch. **118**. 119; C. **1925**. II. 1588. **1926**. I. 1094.) Die Wahrscheinlichkeit der Umsetzung von Moll. ist proportional ihrer Konz., ihrer Geschwindigkeit u. dem Bruchteil der vorhandenen Moll., der nach der Maxwellschen Verteilung eine überkrit. Geschwindigkeit besitzt. Der Proportionalitätsfaktor (ε) ist eine temperaturunabhängige u. für alle Molekülarten gleiche Größe. Dann folgt für die Gleichgewichtskonstante $K = \varepsilon^{-\Sigma n} \cdot \frac{[u_1 \cdot e^{-3 u_1^2/2 v_1^2}]^{n_1} \ldots}{[u_1' \cdot e^{-3 u'^2_1/2 v'^2_1}]^{n_1'} \ldots}$, worin $n_1 \cdots$ die Zahl der (laut der Reaktionsgleichung) verschwindenden Moll. der Sorte $1 \cdots$, n'_1 die Zahl der entstehenden Moll. von der Sorte $1'$, $\Sigma n = n_1 \ldots + n'_1 + \ldots$, u_1 die krit. Geschwindigkeit u. v^2_1 das mittlere Geschwindigkeitsquadrat der Moll. 1. Aus dem Vergleich mit der thermodynam. Isochorengleichung ergibt sich, daß $\frac{1}{2}(\Sigma n'_1 m'_1 u'^2_1 - \Sigma n_1 m_1 u^2_1) = Q$ (I), der Wärmetönung der Rk. Also ist:

$$\ln k = -\Sigma n \ln \varepsilon + \Sigma (n \ln u) + Q/4{,}57\, T\,.$$

Die krit. Geschwindigkeiten u berechnet Vf. aus den Temperaturkoeffizienten der Dissoziation von H_2, Cl_2, Br_2, J_2 u. S_2 zu $1{,}84 \cdot 10^6$, $2{,}64 \cdot 10^5$, $1{,}55 \cdot 10^5$, $1{,}045 \cdot 10^5$ bezw. $3{,}535 \cdot 10^5$ cm/sec. Mit Hilfe der experimentell bestimmten K u. Q u. der soeben berechneten $\ln u$ läßt sich $\ln \varepsilon$ zu $-9{,}4242$ ermitteln. Sind die u aller außer einem Reaktionsteilnehmer bekannt, so findet sich seine u nach der obigen Gleichung **I**. Reagiert das Mol., als ganzes (z. B. CO bei der Phosgenbildung), so ist die krit. u gleich der halben mittleren Geschwindigkeit der Moll. beim F. der Substanz (empir. Regel!). — Da den Nernstschen chem. Konstanten in Vfs. Formel der Ausdruck $-\ln \varepsilon + \ln u$, in Dushmans (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 397; C. **1921**. III. 577) Formel der Ausdruck konst $+ \ln M$ entspricht (M das Mol.-Gew.), so soll ein Zusammenhang zwischen u u. M bestehen. — Vf. konnte die Theorie an mehreren Beispielen (B. von HCl, HBr, HJ, H_2S, H_2O, CH_4, $COCl_2$ usw.) prüfen u. bestätigen. (Journ. de Chim. physique **23**. 415—46. Perm [Rußland], Univ.) Bikerman.

Werner Kuhn, *Das thermische chemische Gleichgewicht vom kinetischen und vom photochemischen Standpunkte.* Vf. berechnet die *Reaktionsgeschwindigkeiten* nach den Gleichungen der kinet. u. der Strahlungstheorie der chem. Rkk. Wird die krit. Energie eines reaktionsfähigen Mol. $\varepsilon = h\nu$ gesetzt, so ist (bei üblichen Umständen) die Zahl der im therm. Gleichgewicht befindlichen akt. Moll. (mit der kinet. Energie $> \varepsilon$) viel größer, als die Zahl der im Strahlungsgleichgewicht mit der Frequenz c/ν befindlichen akt. Moll. Das Verhältnis verschiebt sich zugunsten der photochem. Rk. bei Verd., Vergrößerung der krit. Energie, des Absorptionskoeffizienten für die krit. Strahlung, des Mol.-Gew. u. bei Temperaturerhöhung. — Die Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich aus den beiden Theorien verschieden, für die Gleichgewichtskonstante wird aber derselbe Ausdruck erhalten. Vf. leitet K ab auf Grund folgender Postulate: 1. Im Laufe einer Wechselwrkg. gehen die Moll. vor u. nach der erfolgten Verb. durch mehrere Zustände, die sich durch bestimmte Energiedifferenzen ε unterscheiden. 2. Diese Übergänge können unter Umständen durch Absorption bezw. Emission des Lichtes von der Frequenz $\nu = \varepsilon/h$ begleitet werden. 3. Jedes Mol. hat einen Absorptions- (α) u. einen Emissionskoeffizienten (β), die von der Frequenz u. auch vom Zustande des Mol. abhängig sind. Vf. findet $\ln K = -\frac{h \Sigma \nu}{k T} + \ln \Pi \left(\frac{\alpha h \nu}{\beta c^2}\right)^\delta$ (c die Lichtgeschwindigkeit), wobei in der $\Sigma \nu$ die absorbierten Frequenzen als $-\nu$ auftreten u. im Prod. der Exponent $\delta = -1$, wenn der betreffende Übergang mit Energieaufnahme verknüpft ist. Das erste Glied rechts ist $= U/R T$ (U die Reaktionswärme), gleichfalls ist das zweite Glied nur vom Anfangs- u. Endzustand abhängig (im Widerspruch mit Lewis, Journ. Chem. Soc. London **115**. 1360; C. **1920**. III. 118). Beim Vergleich der obigen Formel für $\ln K$ mit der Nernstschen ergibt sich, daß die *chem. Konstanten*

mit α, β u. ν, d. h. mit opt. Eigenschaften der Moll. zusammenhängen. Werden für die chem. Konstanten die theoret. Werte von SACKUR u. TETRODE angesetzt, so folgt, daß $\beta c^2 = \alpha \cdot h \nu^3$, eine Beziehung zwischen dem Absorptions- u. Emissionsvermögen des Mol. (Journ. de Chim. physique **23**. 369—93.) BIKERMAN.

F. A. Henglein, *Die Geschwindigkeit der Gasreaktion $2NO + Cl_2 = 2NOCl$ im magnetischen Felde.* A. PINKUS (Helv. chim. Acta **4**. 288; C. **1921**. III. 1150) hat bei der Gasrk. $2NO + Cl_2 = 2NOCl$ das Auftreten von Elektrizitätsträgern u. dadurch erhöhte elektr. Leitfähigkeit beobachtet. Zur Nachprüfung untersucht Vf. den inversen Effekt, nämlich den Einfluß der Ggw. von Elektrizitätsträgern auf die Geschwindigkeit der Rk. Es wird ein Magnetfeld von 20000 Gauss angewandt. Die Geschwindigkeit der Gasrk. wurde hierdurch jedoch nicht beeinflußt. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 213 bis 215. Danzig, Techn. Hochsch.) HEIMANN.

B. Bružs, *Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung von Carbonaten.* (Vgl. CENTNERSWER u. BRUŽS, Journ. Physical Chem. **29**. 733; C. **1925**. II. 1578.) Vf. untersucht die isotherme Zers. von *$FeCO_3$*, *$CoCO_3$*, *Zinkspat*, *Cerussit* u. *Hg_2CO_3* bei konstantem CO_2-Druck (1 Atm.). Die zeitliche Abnahme der Geschwindigkeit J der CO_2-Entw. bei der Zers. von natürlichen *Siderit*krystallen zwischen 491 u. 581° folgt der Formel einer unimolekularen Rk.: $K = (\ln J_{t_1} - \ln J_{t_2})/t_2 - t_1)$; für die Temperaturabhängigkeit von K gilt die ARRHENIUSsche Formel, das krit. Inkrement $E = R/(1/\tau_2 - 1/\tau_1) \cdot \ln \lambda_{\tau_1}/\lambda_{\tau_2}$ ergibt sich zu 85500 cal. Unterhalb 490° ist der Zerfall nicht vollständig. Feingemahlenes Krystallpulver verhält sich im allgemeinen ebenso; E ist jedoch höher (110800 cal.). Nach dem Verf. von SÉNARMONT hergestelltes $FeCO_3$ zers. sich schon von 340° an vollkommen, E beträgt ca. 30700 cal. — Die Zers. von wasserfreiem, krystallisiertem, nach SÉNARMONT gewonnenem $CoCO_3$ zwischen 427 u. 477° verläuft anscheinend in 2 Stufen:

$$CoCO_3 \longrightarrow CoCO_3 \cdot CoO + CO_2 \quad u. \quad CoCO_3 \cdot CoO \longrightarrow CoO + CO_2$$

Wird nämlich der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Zeit aufgetragen, so entsteht eine aus 2 Geraden zusammengesetzte Kurve; der Temperaturkoeffizient ist für die 1. Hälfte der Rk. ca. 2, für die zweite höher. Natürlicher Zinkspat zerfällt zwischen 407—452° bis zu 65% mit prakt. konstanter Geschwindigkeit; dann wird die Rk. merklich langsamer u. hört kurz vor dem Ende plötzlich ganz auf. Ein mathemat. Ausdruck für die Kinetik konnte nicht gefunden werden; aus der konstanten Reaktionsgeschwindigkeit im Anfangsverlauf ergibt sich $E = 95000$ cal. Bei der Zers. von natürlichem, krystallisiertem Cerussit zwischen 320 u. 350° werden 50% des gesamten CO_2Gehalts abgegeben, der B. von $PbCO_3 \cdot PbO$ entsprechend; die Rk. ist unimolekular, $E = 69600$ cal. Anzeichen für die Existenz der anderen von CENTNERSZWER, FALK u. AWERBUCH (Acta Univ. Latviensis **11**. 289 [1924]) beschriebenen intermediären Verbb. fehlen. Unterhalb 308° geht Cerussit nicht vollständig in $PbCO_3 \cdot PbO$ über, sondern hinterläßt einen Rückstand wechselnder Zus. Das weiße $PbCO_3 \cdot PbO$ zers. sich bei beträchtlich höherer Temp. zu rotbraunem PbO, die Zersetzungsgeschwindigkeit ist bis zu ca. 70% der Rk. konstant u. fällt dann stark ab. Der Zerfall von synthet. Hg_2CO_3 wird durch das dabei gebildete Hg_2O katalyt. beschleunigt. Da das Hg_2O wieder unter B. von $Hg + HgO$ verschwindet, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit erst bis zu einem Maximum u. sinkt dann. — Das krit. Inkrement E von im Mittel ca. 80000 cal scheint für das Carbonation im Krystallgitter charakterist. zu sein; es stimmt mit der aus den Ultrarotmessungen von SCHAEFER u. SCHUBERT (Ann. der Physik [4] **50**. 283; C. **1916**. II. 452.) berechneten „Aktivierungsenergie" von 89000 cal annähernd überein. Der niedrigere Wert für synthet. Ferrocarbonat wird auf die katalyt. Wrkg. von W. zurückgeführt. (Journ. Physical Chem. **30**. 680—93. Princeton [New Jersey], Univ.) KRÜGER.

M. Centnerszwer und **B. Bružs**, *Zerfallsgeschwindigkeit fester Stoffe. II. Geschwindigkeit der Dissoziation des Cadmiumcarbonats.* (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch.

115. 365; C. **1925**. II. 512.) Der Prozeß des Zerfalls des $CdCO_3$ weist eine Periode der Induktion auf, deren Dauer mit der Temp. abnimmt. — Verss. bei 376° zeigen, daß der Zerfall des $CdCO_3$ mit sehr geringer Geschwindigkeit anfängt u. daß die Geschwindigkeit der Dissoziation im ersten Stadium der Rk. ständig wächst; erst nach 380 Min. erreicht die Zerfallgeschwindigkeit des $CdCO_3$ ihr Maximum, worauf sie dann langsam abfällt. Frische Präparate zeigten eine Verzögerung der Dissoziation, während Präparate, die vor dem Vers. einer partiellen Dissoziation unterworfen waren, bei der n. Dissoziationstemp. mit merkbarer Geschwindigkeit zerfielen; im ersten Fall tritt die Induktionsperiode auf, im zweiten, bei nochmaligem Erwärmen, nicht mehr. — Es wird angenommen, daß das $CdCO_3$ eine Umwandlung erleidet, deren Temp. in der Nähe der Dissoziationstemp. liegt, wobei das bei niedrigen Tempp. beständige *α-$CdCO_3$* keine Dissoziation erleidet, während nur das bei höheren Tempp. beständige *β-$CdCO_3$* nach der Rk. erster Ordnung zerfällt. — Die Voraussetzung einer stattfindenden Umwandlung der Substanz mit einem sukzessiven Zerfall des Umwandlungsprod., wenn beide Rkk. mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufen, führt zu einem analogen Ergebnis, wie es durch kompliziertere Fälle des radioakt. Zerfalls der Elemente dargestellt wird. Die Geschwindigkeitskonstanten λ_1 u. λ_2 beider nacheinanderfolgender Rkk. werden zu $\lambda_1 = 0{,}00612$ bei 376° u. $\lambda_2 = 0{,}00103$ bei 376° berechnet. Der ursprüngliche Anstieg der Dissoziationsgeschwindigkeit des $CdCO_3$ erstreckt sich nur auf den Anfangszustand des Systems. Ist die Rk. genügend weit fortgeschritten, so findet bei einer Wiederholung des Vers. keine Induktion des Prozesses statt. Der Mittelwert der Konstante der Dissoziationsgeschwindigkeit wurde in diesem Fall zu $\lambda_2 = 0{,}000814$ bestimmt. — Die Induktionsperiode ist um so kürzer, je höher die Versuchstemp. ist. Nach Ablauf der Induktionsperiode verläuft die Dissoziation als eine Rk. erster Ordnung, deren Konstante bei einer Temp.-Erhöhung um 10° sich verdoppelt. — Verss. mit zusammengepreßtem $CdCO_3$ zeigten, daß der Rk.-Verlauf im festen Carbonat unabhängig von der Oberfläche ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 405 bis 18. Riga, Univ.) Busch.

Don M. Yost und **Sidney Zabaro**, *Die Kinetik der Oxydation von dreiwertigem Titan durch Jod.* Vff. untersuchen die Rk.:

$$2Ti^{+++} + J_2 + 2H_2O = 2TiO^{++} + 2J^- + 4H^+.$$

Da sich keine geeignete Substanz finden ließ, um die Rk. abzustoppen, so mußte das Jod in dem Reaktionsgemisch direkt mit $Na_2S_2O_3$ titriert werden, obwohl sowohl das Säure- als auch das Jodidion die zu ermittelnde Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Bei einer bestimmten Endkonz. dieser beiden Ionen gelang es, den Jodgehalt bis auf 0,6% genau zu bestimmen. Die Bestst. ergaben, daß die *Reaktionsgeschwindigkeit* direkt proportional der Konz. von Ti^{+++} u. J_3^- ist u. umgekehrt proportional der $[H^{\cdot}]$ u. der $J^{\cdot}$-Konz. Die Annahme der B. von unterjodiger Säure läßt sich mit diesen Ergebnissen nicht vereinbaren. Wenn man das Gleichgewicht $J^- + J_2 = J_3^-$ u. die wahrscheinliche Hydrolyse der dreiwertigen Ti-Salze mit berücksichtigt, so entsprechen die Ergebnisse einer langsamen Rk. zwischen Jod u. $TiOH^{++}$ unter B. eines Additionsprod. $Ti(OH)^{++}J_2$, das seinerseits schnell mit weiterem $Ti(OH)^{++}$ reagiert u. die Endprodd. der Rk. liefert. Der Reaktionsmechanismus läßt sich auch durch das Auftreten von fünfwertigem Ti erklären. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1181—87. Pasadena [Cal.], Inst. of Technology.) Josephy.

Wilhelm Moldenhauer und **E. Mischke**, *Über die Reduktion von Ferrisalzen mit Schwefelwasserstoff.* Es wird der Reaktionsverlauf bei der Einw. von H_2S auf saure Ferrisalzlsgg. untersucht, der nicht augenblicklich, sondern mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgt. Zu den Verss. dient ein Reaktionsgefäß, das im wesentlichen einem von Reicher (Cohen van't Hoff, Studien zur chem. Dynamik 109 [1898]), sowie von Ramberg (Ztschr. f. physikal Ch. **34**. 563; C. **1900**. II. 726) benutzten entspricht. Vff. stellen fest, daß die Red. in neutraler oder schwach saurer Lsg. unmeßbar schnell,

dagegen langsamer in Ggw. von Säuren verläuft u. zwar wenig verschieden in HCl- u. H_2SO_4-saurer Lsg., außerordentlich viel langsamer in H_3PO_4-saurer Lsg. — In H_2SO_4-saurer Lsg. verläuft die Rk. rein trimolekular, in HCl-saurer Lsg. nur bei 0° trimolekular, bei gewöhnlicher Temp. aber bimolekular. Ebenso ist der Umsatz in H_3PO_4-saurer Lsg. bimolekular. Die verzögernde Wrkg. der H_3PO_4 wird auf die B. komplexer Verbb. zurückgeführt, die gleiche Ursache wird bei HCl u. H_2SO_4 für die Verzögerung der Rk. verantwortlich gemacht. Vff. nehmen an, daß in dem Ferrischwefelsäurekomplex nur ein Ferriatom, dagegen in dem Ferrichlorwasserstoff- u. dem Ferriphosphorsäurekomplex 2 Ferriatome vorhanden sind u. infolgedessen in H_2SO_4-saurer Lsg. trimolekularer, in HCl- u. H_3PO_4-saurer Lsg. dagegen bimolekularer Umsatz stattfindet. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 252—61. Darmstadt, Techn. Hochsch.) Dersin.

Robert N. Pease und **Roy S. Cook**, *Gleichgewicht in der Reaktion* $NiO + H_2 \rightleftharpoons Ni + H_2O$. *Die freie Energie von Nickelooxyd.* Vff. bestimmen das Gleichgewicht in der Rk. $NiO + H_2 \rightleftharpoons Ni + H_2O$, indem sie Wasserdampf oder Wasserstoff oder ein Gemisch beider bei Atmosphärendruck über Ni oder NiO leiten u. die Reaktionsprodd. messen. Die Unterss. wurden bei 485 u. 600° ausgeführt. Das Gleichgewicht wurde von beiden Seiten erreicht. In den Anfangsstadien der Red. u. auch der Oxydation wurden außerordentlich hohe Ausbeuten an den gasförmigen Prodd. erhalten. Das Gleichgewichtsverhältnis H_2O/H_2 wurde bei 485° zu 330, bei 600° zu 240 gefunden. Ähnliche Ergebnisse wurden von Richardson, Vibrans u. Bell (Science **56**. 27 [1922]) bei Eisenoxyden erhalten. Mit Hilfe dieser Werte wurde die Änderung der freien Energie bei obiger Rk. berechnet, $\Delta F_{298} = -5651$ cal. Die Wärmetönung der Rk. ist $\Delta H = -3647$ cal. Aus der freien Energie der untersuchten Rk. u. der des Wasserdampfes berechnet sich die *freie Energie* von *NiO* ΔF_{298} zu —56497 cal. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1199—1206. Virginia, Univ.) Josephy.

Louis J. Gillespie und **Flemmon Porter Hall**, *Das Palladium-Wasserstoff-Gleichgewicht und Palladiumhydrid.* Vff. untersuchen das System *Pd-H₂* bei verschiedenen Tempp. Gleichgewicht in dem System wurde durch Entfernen des überschüssigen H_2 aus der Gasphase, darauf folgendes Erhitzen des Systems eine kurze Zeit lang auf 360° u. Wiederherstellen der Untersuchungstemp. erreicht. Wenn das System einmal auf diese Weise in das Gleichgewicht gebracht war, kann der Wasserstoff durch kurzes Erhitzen auf 360° ausgetrieben werden u. reversibel wieder in das System eingeführt werden. Durch isotherme Behandlung ist es indessen nicht möglich, H_2 zu entfernen u. durch anderen H_2 wieder zu ersetzen. Daß diese Art der Gleichgewichtseinstellung hier zulässig ist, wird durch Druckmessungen vor u. nach dem Erhitzen gezeigt. Es wurden die Isothermen bei 0°, 30°, 80°, 160° u. 180° bestimmt. Die Kurven sind gezeichnet u. die Daten auch in Tabellen angegeben. Auf 2 verschiedene Arten durch Red. zu Metall hergestelltes Pd ergab dieselbe Isotherme für 0°. Die Kurven zeigen das Auftreten von zwei festen Lsgg. Die gesätt. wasserstoffreichere Lsg. hat bei 80°, 160° u. 180° prakt. die Zus. *Pd_2H*, aber bei tieferen Tempp. enthält sie mehr Wasserstoff. Vff. schließen daraus, daß ein Hydrid, das wahrscheinlich am besten Pd_4H_2 geschrieben wird, existiert, das sich bei höheren Tempp. prakt. rein abscheidet. Die Kondensationswärme von H_2 in Pd wurde bei 0° zu 8780, bei 30° zu 8700 u. bei 80° zu 8450 cal pro Mol. Wasserstoff gefunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1207—19. Cambridge [Mass.], Inst. of Technol.) Jos.

T. D. Stewart und **R. D. Fowler**, *Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Äthylen und Chlor.* (Vgl. Stewart u. Edlund, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 1014; C. **1923**. III. 900.) Vff. messen die *Reaktionsgeschwindigkeit* zwischen gasförmigem *Chlor* u. *Äthylen* im Gemisch mit trockner Luft in Glasgefäßen. Die Rk.

$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2$$

ist eine reine Wandrk., die Geschwindigkeit ist proportional der Gefäßoberfläche. Die Rk. verläuft viel langsamer als die Rk. zwischen C_2H_4 u. Br_2 (l. c.). Bei 17

beträgt die Rk.-Geschwindigkeit zwischen C_2H_4 u. Cl_2 ungefähr $^1/_{10}$ der zwischen C_2H_4 u. Br_2. Wahrscheinlich ist die Chlorrk. autokatalyt. Die Messungen erfolgten manometr., die Meßdaten sind tabellar. angegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1187—94. Berkeley [Cal.], Univ.) JOSEPHY.

Carlos del Fresno, *Eine Beziehung zwischen Atomvolumen und Ordnungszahl.* (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 25—34. — C. **1926**. I. 2872.) HANTKE.

W. Herz, *Binnendruck und freier Raum.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **136**. 325; C. **1924**. II. 1552.) Mit steigender Temp. sinken die *Binnendrucke* u. steigen die *freien Räume* eines Stoffes. Bei sehr vielen Stoffen sind diese Veränderungen in einem großen Temperaturbereich so gleichartig, daß die Prodd. aus Binnendruck u. freiem Raum angenähert konstant werden. In der Nähe der krit. Temp. nehmen die Binnendrucke schneller ab als die freien Räume sich vermehren. In homologen Verbindungsreihen sinken mit steigendem Mol.-Gew. bei gleichen reduzierten Tempp. die Binnendrucke, während die freien Räume wachsen. Bei den gewöhnlichen Stoffen gelten auch für Binnendrucke u. freie Räume die Regeln des Theorems der übereinstimmenden Zustände. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 210—13. Breslau, Univ.) ULMANN.

H. König, *Über elastische Nachwirkung bei verschiedenen Temperaturen.* Vf. beschreibt eine Apparatur zur Unters. der Biegungsnachwirkung, die an einseitig horizontal eingespannten dünnen Stäben aus *Glas, krystallin. Cu, Messing* u. *Al* zwischen 15 u. 360° auftritt. Im allgemeinen verläuft die Nachwirkung schneller als proportional mit dem Logarithmus der Zeit, bei Glas zwischen etwa 150 u. 250° langsamer. Das Gesetz ist nur für Zeiten bis zu etwa 100 Sek. angenähert gültig. Auch die Entlastungs-Zeitkurven werden gemessen. Die Temp.-Abhängigkeit ist bei den Metallen größer als bei Glas (z. B. bei Messing: Deformationszunahme bei etwa 300° 100-mal größer als bei 16°); bei ersteren nimmt die Deformationsgeschwindigkeit mit der Temp. stets zu; bei Glas im Gebiet zwischen etwa 150 u. 250° ab, um dann wieder stark zuzunehmen. Weiterhin erweist sich die Nachwirkung als stark abhängig von der Vorbehandlung (Erwärmung, Bearbeitung): durch Erwärmen wird sie im allgemeinen verkleinert; bei gezogenem Cu ist das Verh. komplizierter; vermutlich spielen dabei Rekrystallisationserscheinungen mit. (Physikal. Ztschr. **26**. 797—811. 1925.) FRBU.

Charles E. Ruby und **Juntaro Kawai**, *Die Dichten, Äquivalentleitvermögen und relative Viscositäten bei 25° von Lösungen von Chlorwasserstoffsäure, Kaliumchlorid und Natriumchlorid und ihrer binären und ternären Gemische mit konstantem Gehalt an Chloridion.* Die *DD., Äquivalentleitvermögen* u. relativen *Viscositäten* wurden von einer Reihe von Lsgg. von *HCl, KCl* u. *NaCl* u. von einer Reihe ihrer binären u. ternären Gemische mit jeweils konstanter Cl′-Konz. bei 25° gemessen. Die Meßdaten sind in Tabellen zusammengestellt. Die DD. der Gemische dieser Elektrolyte hängen linear von den Zuss. der Lsgg. ab, in den konzentriertesten Lsgg. (4 Moll. auf 1000 g W.) betragen die Abweichungen von der Geraden nur 2%. Für 1-mol. Lsgg. u. solche niederer Konz. sind die Unterschiede zwischen den gemessenen DD. u. den nach der Regel für Gemische berechneten ganz zu vernachlässigen. Die Äquivalentleitfähigkeiten der Gemische stellen ebenfalls eine lineare Funktion der Konz. dar, obgleich die gemessenen u. für die Gemische berechneten Leitfähigkeiten in einigen Fällen um mehr als 7% differieren. Eine quantitative Beziehung zwischen Leitfähigkeit u. relativer Zus. muß von höherer als 1. Ordnung sein. Die relativen Viscositäten der Gemische dieser Elektrolyte sind stets kleiner als die aus den relativen Viscositäten der reinen Lsgg. ihrer Elektrolyte berechneten Werte, nur in den verdünntesten Lsgg. sind diese Unterschiede zu vernachlässigen. Die Werte für das Prod. $\Lambda \cdot \eta$ können für Gemische dieser Elektrolyte für Konzz. zwischen 0,5- u. 1,0-mol. nach der Mischungsformel genauer berechnet werden als die Äquivalentleitfähigkeiten für dieselben Gemische. Für höhere Konzz. sind die Daten für der-

artige Berechnungen nicht genau genug. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1119—28. Cambridge [Mass.], Inst. of Technol.) JOSEPHY.

Ernst Cohen und **Saburo Miyake**, *Der Einfluß von sehr geringen Spuren Wasser auf Lösungsgleichgewichte.* II. (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 247—53. — C. **1926**. I. 1757.) ULMANN.

N. Puschin, *Der Einfluß des Druckes auf das Gleichgewicht in binären Systemen.* III. *Metachlornitrobenzol, Metabromnitrobenzol und ihre Mischungen bei hohen Drucken.* (II. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **118**. 447; C. **1926**. I. 1923.) Nach PUSCHIN u. GREBENSCHTSCHIKOW (Ztschr. f. physik. Ch. **113**. 57; C. **1925**. I. 551) wird die Krystallisationstemp. von *m-Chlor-* u. *m-Bromnitrobenzol* u. ihrer Mischungen bei verschiedenen Drucken bestimmt. — Gemeinschaftlich mit **B. Kitran** hat der Autor das Temp.-Konzentrationsdiagramm des binären Systems m-Chlornitrobenzol-m-Bromnitrobenzol ausgearbeitet. — Die Koordinaten *p*, *t* für die beiden reinen Verbb. u. für ihre Mischungen bei einer Konz. von 30 u. 50 Molprozent der letzteren wurden bestimmt u. das Zustandsdiagramm für das binäre System m-Chlor- u. m-Bromnitrobenzol bei Atmosphären- u. bei höherem Druck untersucht. — Bei höheren Drucken, bis 2500 kg/qcm, bilden die beiden Verbb. feste Lsgg. u. bei Drucken, die höher sind, als der Atmosphärendruck, ist der Unterschied in der Zus. des Solidus u. der des Liquidus so gering, daß er auf den Abkühlungskurven nicht zu bemerken ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 400—04. Petrograd, Elektrotechn. Inst.) BUSCH.

G. Boehm, *Notiz über Mischkrystalle zwischen Perchromaten und Pertantalaten* (*Perniobaten*). Eine Mischbarkeit in den Systemen K_3CrO_8-K_3TaO_8, $Na_3CrO_8 \cdot 14H_2O$-$Na_3TaO_8 \cdot 14H_2O$ u. K_3CrO_8-K_3NbO_8 konnte festgestellt u. durch mkr. Unters. bestätigt werden. Dadurch werden auch die Unterschiede in den Strukturformeln der roten Perchromate u. Pertantalate auf eine Einheitsformel zu bringen sein. (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 319—20. Freiburg i. Br.) ENSZLIN.

Shigeru Toda, *Über „Wasserstoffaktivierung" durch Eisen.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **171**. 231; C. **1926**. I. 3595.) *Methylenblau* wird durch eine *ammoniakal. Cysteinchlorhydratlsg.* (p_H 8) bei Zimmertemp. entfärbt. Die nach WARBURG durch HCN stark hemmbare Rk. beruht nicht auf der Rk. des „aktiven" H in der SH-Gruppe, sondern auf Schwermetallkatalyse. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren des Cysteinchlorhydrats aus A. u. Reinigen des Methylenblaus über die Leukoverb. sowie bei Verwendung von Fe-freiem NH_3 stieg die Entfärbungszeit der gereinigten Lsgg. auf das 12-fache der ungereinigten an. Durch Zusatz von Fe (10^{-5} g/Atom pro l) zu der gereinigten Lsg. wurde die Umsatzgeschwindigkeit noch über die der ungereinigten Lsgg. erhöht. (Biochem. Ztschr. **172**. 34—35. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biol.) LOHMANN.

Paul Askenasy, *Über die Beeinflussung der Form der Stickstoffbindung mittels Bariumcarbonat-Kohlegemischen durch Zusätze.* Nach Versuchen von **Johan Bring**. Vf. bringt in Diagrammen den Einfluß der Beimengungen von Cr, Mn, Ni, Ti, Mo, V u. Fe + Mo, Fe + Cr, Fe + Mn u. BaF_2 auf die Art der Bindungsform des N_2 durch $BaCO_3$—C-Gemische zum Ausdruck. V u. BaF_2 begünstigen die *Cyanid*bildung, Fe u. Ni die von *Cyanamid.* (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 216—17.) HEIMANN.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Hans Bartels, *Das Problem der spektralen Intensitätsverteilung und die Kaskadensprünge im Bohrschen Atommodell.* (Vgl. Ztschr. f. Physik **32**. 415; C. **1925**. II. 1008.) Vf. untersucht, inwieweit die Tatsache, daß die Rückkehr eines angeregten Atoms in den Ruhezustand stufenweise erfolgen kann, ihren Ausdruck findet in dem Zusammenhang zwischen der Verteilung der Anregung über die einzelnen Terme u. der spektralen Intensitätsverteilung. Vf. diskutiert verschiedene Möglichkeiten, auf

Grund reiner Intensitätsmessungen Aussagen über die Verteilung der Übergangswahrscheinlichkeiten u. Anregungsfunktionen zu gewinnen. (Ztschr. f. Physik **37**. 35—59. Breslau, Univ.) Josephy.

Louis V. King, *Gyromagnetische Elektronen und eine klassische Theorie der Atomstruktur und Strahlung.* Vf. berechnet die Energie des elektrostat. u. des magnet. Feldes eines spinnenden Elektrons, das sich mit gleichförmiger Geschwindigkeit bewegt, u. gelangt bei seinen klass. Betrachtungen in erster Näherung zu der einfachen Grundbeziehung zwischen der elektromagnet. Strahlung des Elektrons u. seiner Geschwindigkeit: $h\nu = {}^1/_2\, m_0\, v^2$, der fundamentalen photoelektr. Gleichung, worin die Plancksche Konstante eine fundamentale Konstante des spinnenden Elektrons wird. Vf. betont die Bedeutung dieser einfachen Beziehung, die zu den Serienformeln des Wasserstoff- u. Heliumspektrums mit richtigen Rydbergkonstanten u. zu einer Erklärung der Zeeman- u. Starkeffekte führen soll. In Verbindung mit der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung für Elektronen soll obige Formel auch zur Planckschen Strahlungsformel für einen schwarzen Körper u. den damit verbundenen Formeln für die spezif. Wärmen führen. (Science **63**. 504. Mc Gill Univ.) Josephy.

Hans Pettersson, *Über die Atomzertrümmerung durch α-Partikeln.* III. *Die Zertrümmerung von Kohlenstoff.* (II. vgl. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa **133**. 235; C. **1925**. II. 452.) Mit der in der oben zitierten Arbeit beschriebenen Versuchsanordnung konnte Vf. nachweisen, daß bei der Beschießung von Paraffin u. sibir. Graphit mit RaC α-Strahlen vom C in der Richtung senkrecht zu der Primärstrahlung H-Teilchen von 6—8 cm maximaler Reichweite ausgesandt werden. Mit einer verbesserten Anordnung wurde dieses Resultat an pulverisiertem Diamant bestätigt, u. ferner wurden noch beim Be (als Be_2O_3) u. Si (als Element) H-Teilchen von einer Reichweite von 9 bezw. 10 cm festgestellt. Es konnten auch die an der zu untersuchenden Substanz gestreuten α-Teilchen beobachtet werden, deren Zahl wesentlich geringer war als die der gleichzeitig auftretenden H-Teilchen u. deren Reichweite 3,4 cm nicht überstieg. Bei einer Absorption entsprechend 1,5 cm Luft wurden für C u. Be 10 α-Teilchen u. 30 bezw. 35 H-Teilchen, für Si 5 α-Teilchen u. 50 H-Teilchen, bei 3,4 cm Absorption für C u. Be 2 α-Teilchen u. 16 bezw. 12 H-Teilchen u. für Si 0 α-Teilchen u. 20 H-Teilchen gezählt. Die Zahlen sind sämtlich pro Million der primären α-Teilchen berechnet. Auffallend ist die geringe Zahl u. Reichweite der gestreuten α-Teilchen bei Si. Die von Si-Kernen um 90° abgelenkten α-Teilchen sollten nach der Rutherfordschen Streuungstheorie eine Restreichweite von 4,5 cm haben. — Über die nach vorwärts ausfliegenden Atomtrümmer aus C konnten mangels genügend dünner Schliffe von Diamant die Verss. nur mit gasförmigen C-Verbb. ausgeführt werden. Der hierzu benutzte App. bestand aus einem Messingrohr von 14 mm Weite u. 90 mm Länge, das an dem einen Ende, im Rohr verschiebbar, die mit 20—60 Millicurie RaC aktivierte Messingscheibe trug u. am anderen Ende mit dem gewöhnlichen Verschlußglimmer, ZnS-Schirm u. auswechselbarer Glimmerabsorption versehen war. Bei einem Vers. mit CO_2 traten in beträchtlicher Zahl H-Teilchen mit einer maximalen Reichweite von 16 cm auf. Da aus anderen Verss. hervorgeht, daß aus O_2 nur sehr wenige H-Teilchen so großer Reichweite erhalten werden, stammen die bei CO_2 gefundenen H-Teilchen wohl aus dem C. Bei einem Vers. mit C_2H_2 konnten neben den sehr zahlreichen natürlichen H-Teilchen bei einer Absorption von 7,2 cm etwa 20 α-Teilchen pro 10^6 Primärteilchen festgestellt werden. Die maximale Reichweite betrug 10 cm. Die Unterscheidung der H- u. α-Teilchen geschah durch Verwendung von Graugläsern, die die Helligkeit der zu beobachtenden Szintillationen gerade so schwächten, daß die lichtschwächeren H-Teilchen unsichtbar wurden. — Die theoret. Betrachtungen am Schlusse der Arbeit zeigen, daß die Beobachtungen im Einklange mit der Explosionshypothese des Vfs. stehen. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. IIa. **133**. 445—60. 1924. Wien, Inst. f. Radiumforschung.) Phillipp.

Gerhard Kirsch, *Über Atomzertrümmerung durch α-Strahlen.* IV. *Abbau von Stickstoff und Sauerstoff. Helium als Abbauprodukt.* (III. vgl. vorst. Ref.) Aus Anlaß der hier mehrfach referierten Ergebnisse von BATES u. ROGERS über die weitreichenden α-Strahlen des RaC untersuchte Vf. das Auftreten weitreichender α-Teilchen beim RaC in reinem O u. reinem N. Der benutzte App. bestand aus einem zylindr. Messinggefäß, das an einem Ende luftdicht mit Glimmer von 3—6 mm Luftäquivalent verschlossen war. Im Abstand von 4 mm darüber befand sich der ZnS-Schirm. Zwischen Schirm u. Verschlußglimmer konnten Absorptionsfilter eingeschoben werden. Das andere Ende des Gefäßes ist durch einen Metallschliff verschlossen, durch den der Präparatenträger (Goldscheibe von 8 mm Durchmesser) verschiebbar durchgeführt ist. Vor dem Präparat wurde eine Scheibe von 11 mm Durchmesser in den Weg der direkten Strahlung gestellt, so daß diese nicht auf den Verschlußglimmer u. ZnS-Schirm gelangen konnte. Zur Beobachtung gelangten daher nur sekundäre Strahlen, die unter einem Winkel von mindestens 10° zu den einfallenden Primärstrahlen von den beschossenen Gasatomen ausgesandt werden. — Die Verss. zeigen nun, daß bei Durchgang von RaC-α-Strahlen durch N nicht nur H-Strahlen, sondern anscheinend auch in ähnlicher Menge sekundäre α-Strahlen mit einer maximalen Reichweite von 11,2 cm entstehen. In O wurden sekundäre α-Strahlen von 9,3 cm Reichweite erhalten. Nach der Form der Absorptionskurven handelt es sich beim O um vorzugsweise in der Einfallsrichtung der Primärstrahlen weiterfliegende Teilchen, während die beim N gefundenen Sekundärteilchen bedeutende Winkelstreuung zeigen. Aus dem Auftreten der α-Teilchen beim O schließt Vf., daß mit dem O-Kern eine wesentliche Änderung vor sich gegangen ist, die man als Atomzertrümmerung bezeichnen muß, bei der He als Abbauprod. erhalten wird. H-Teilchen konnten beim O nur in sehr geringer Zahl beobachtet werden. Als Zertrümmerungsprodd. des O-Atoms konnten sie jedoch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. — Unter der Annahme der Explosionshypothese von PETTERSSON kann Vf. ferner auf einen Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeiten der stoßenden Primärstrahlen u. den Geschwindigkeiten der aus N herausgeschleuderten H-Teilchen hinweisen, aus dem folgen würde, daß bei der Emission eines H-Teilchens aus einem getroffenen Atomkern die freiwerdende Energie aus einem konstanten Teil u. der von dem stoßenden α-Teilchen in das explodierende System mitgebrachten Energie besteht. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien IIa. **133**. 461—76. 1924. Wien, Inst. f. Radiumforschung.) PHILIPP.

Hans Pettersson, *Über die Reflexion von α-Teilchen an Atomkernen.* (Vgl. vorst. Reff.) Vf. beschreibt zunächst die Verbesserungen seines App., der nunmehr die Beobachtung nahezu r e t r o g r a d e r Atomtrümmer mit einer Reichweite bis zu 0,3 cm herab gestattet. Mit diesem App. wurde die Zertrümmerbarkeit von C bestätigt. Bei diesen Verss. wurden die bei Beschießung mit RaC α-Strahlen unter Winkeln von 120—150° ausgeschleuderten H-Teilchen gezählt u. mit den aus Al als Bezugssubstanz ausgesandten H-Teilchen verglichen. Vf. machte nun hierbei die Entdeckung, daß bei einem Winkel von 150° keine am Al gestreuten α-Teilchen auftreten, wenigstens keine α-Teilchen mit einer Restreichweite größer als 0,7 cm, u. daß auf jeden Fall die Zahl der frei gemachten H-Teilchen bedeutend größer war als die Zahl der reflektierten α-Teilchen. Dasselbe Resultat ergab sich bei C u. Mg. Bei Kontrollverss. mit Ni u. Cu fand Vf. dagegen gestreute α-Teilchen auf, deren Restreichweite allerdings nur 3,5 bezw. 3 cm, statt, wie aus der Rutherfordschen Streuungstheorie folgt, 4,7 bezw. 4,6 cm betrug. Gleichzeitig konnten bei diesen beiden Elementen H-Teilchen festgestellt werden, die beim Cu offenbar aus einer Zertrümmerung des Cu-Atoms herrühren. Beim Ni ist die Zertrümmerung nicht so sicher festgestellt. In der Diskussion der Versuchsergebnisse führt Vf. mehrere mögliche Erklärungen an. U. a. nimmt Vf. z. B. an, daß bei den leichten Elementen bei einem nahezu zentralen Stoß das α-Teilchen in den Kern hineindringen könnte, u. daß dann aus dem System α-Teilchen + Atomkern

ein oder mehrere H-Teilchen ausgeschleudert würden. Das α-Teilchen würde hierbei nicht reflektiert werden. Das Reichweitedefizit bei den schwereren Elementen könnte durch einen Energieverlust bei der Zertrümmerung des getroffenen Atomkerns erklärt werden. Die eine Voraussetzung der Rutherford-Darwinschen Theorie der Kernstöße, die Annahme des vollkommen elast. Stoßes, wäre dann also nicht erfüllt. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. IIa. **133**. 573—88. 1924. Wien, Inst. f. Radiumforschung.) Phil.

Arthur F. Scott, *Eine Beziehung zwischen den Atomnummern und den Eigenschaften der Ionen im Krystallgitter.* II. *Die charakteristische Frequenz und die Bindungskraft.* (I. vgl. Journ. Physical Chem. **29**. 304; C. **1925**. II. 261.) Vf. berechnet die charakterist. Frequenzen ν von ca. 70 Elementen nach der Formel $\nu = \text{Const.}/d_0\sqrt{T/M}$ (d_0 = kleinster Abstand der Ionen im Krystallgitter, T = absol. F., M = At.-Gew., Const. = $3{,}83 \cdot 10^4$), die mit den aus den Elastizitätskonstanten abgeleiteten oder durch therm. Messungen bestimmten ν-Werten besser übereinstimmt als der Ausdruck von Lindemann; für d_0 werden, wenn möglich, die röntgenograph. gefundenen Werte eingesetzt. Zur Berechnung der charakterist. Frequenzen der Alkalihalogenide ist die Gleichung von Madelung u. Einstein, $\lambda = C_\chi^{1/2} M^{1/3} \varrho$, ($x$ = Kompressibilität, ϱ = Dichte) erheblich genauer als die Lindemannsche Formel. Die charakterist. Frequenzen der Elemente u. der in ihrer Struktur den Elementen ähnlichen Alkalihalogenide steht nicht nur mit den mechan. Eigenschaften, sondern auch mit den Kräften, die das chem. Verh. bestimmen, in engem Zusammenhang. Vf. setzt die Frequenz ν eines Edelgases (im festen Aggregatzustand) als Funktion der Atomnummer Z u. der Zahl der Valenzelektronen e an: $\nu = f(Z, e)$. Werden in einem Koordinatensystem die Frequenzen der Elemente mit einer den Edelgasen ähnlichen Ionenstruktur gegen die Frequenzen der Alkalimetalle oder gegen die Frequenzen der Elemente einer (z. B. der 3.) Periode aufgetragen, so liegen die Elemente einer Vertikalreihe bezw. einer Horizontalreihe des period. Systems auf einer Geraden, d. h. die Funktion f ändert sich mit jeder Gruppe u. Periode um einen bestimmten konstanten Parameter. Eine Ausnahme bilden die Elemente der 1. Periode bezogen auf die Elemente der 1. Gruppe, die Edelgase bezogen auf die danebenstehenden Metalle u. die Punkte für *Al* u. *Sc*. Bei den Alkalihalogeniden besteht dieselbe Gesetzmäßigkeit. Vf. erklärt sie damit, daß die „Bindungskraft", d. h. der Faktor k der Gleichung $\nu = {}^1/_2\, \pi \sqrt{k/m}$ (m = Masse des Ions) die Resultante der abstoßenden u. anziehenden Kräfte auf das Ion ist, die beide mit Z u. die anziehende Kraft auch mit e in bestimmter Beziehung stehen. k ändert sich mit dem Quadrat von d_0, kann also auf Grund der früher für d_0 gefundenen empir. Regel durch die Gleichung: $\sqrt{k} = a \ln (Z_c - Z_a) + b$ ausgedrückt werden (Z_c u. Z_a = Ordnungszahlen des Kations u. Anions, a u. b = Konstante). Trägt man $\ln (Z_c - Z_a)$ gegen $\sqrt{k}$ auf, so liegen die Elemente einer Vertikal- bezw. einer Horizontalreihe des period. Systems auf einer Geraden; Abweichungen treten bei den Elementen der 1. Periode in Beziehung zu den Elementen derselben Gruppe u. bei Al auf. Bei den Alkalihalogeniden u. wahrscheinlich bei allen polaren Verbb. ist dasselbe Prinzip anwendbar, was die Beziehungen zwischen den physikal. Eigenschaften von Metallen u. Salzen erklären u. die Ableitung quantitativer Ausdrücke für diese Eigenschaften als Funktion der Atomnummern ermöglichen würde. (Journ. Physical Chem. **30**. 577—94. Reed Coll., Departm. of Chemistry.) Krüger.

H. G. Grimm und **H. Wolff**, *Berechnung und Schätzung von Ionengrößen.* 9. Mitt. *über Ioneneigenschaften und chemische Tatsachen.* (8. vgl. Ztschr f. Elektrochem. **31**. 474; C. **1926**. I. 294.) Das in früheren Arbeiten mitgeteilte Material über *Ionengrößen* ergänzen Vff. auf Grund der inzwischen bekannt gewordenen Krystallstrukturen, sowie durch Heranziehung anderer physikal. Daten u. durch Überlegungen am Atommodell. Tabellar. werden die Resultate der Unters. gebracht. Vff. behandeln von Ionen mit acht Außenelektronen die einwertigen Ionen, Edelgase u. zweiwertige Ionen,

dreiwertige u. vierwertige Ionen; anschließend werden Schätzungen von Ionen mit 18 Außenelektronen gebracht. (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 254—74. Würzburg, Univ.) Ul.

K. Weissenberg, *Dynaden und Inseln im Krystall.* Es wird der Satz bewiesen: Zwei im Krystall beliebig herausgegriffene strukturell gleichwertige oder ungleichwertige Dynaden haben entweder keine oder alle Partikel der einen gemeinsam. (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 221. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Metallforsch.) Ensz.

A. Schoenflies, *Über K. Weissenbergs neuere krystallographische Arbeiten.* Es werden die allgemeinen u. abstrakten Vorstellungen über den Aufbau der Krystalle nach K. Weissenberg (Ztschr. f. Physik **34**. 433; C. **1926**. I. 1100) an Beispielen erläutert u. mit den bekannten Ergebnissen der Strukturtheorie verbunden. Außerdem wird die Eigensymmetrie S_4 in den Raumgruppen C_{4h} behandelt. (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 193—220. Frankfurt-Main.) Enszlin.

Georg Joos und **Gustav F. Hüttig**, *Studien zur Chemie des Wasserstoffs.* III. *Die Elektronenaffinität des Wasserstoffs.* (II. vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 67; C. **1926**. I. 2312.) Die chem. Bedeutung der Begriffe Ionisierungsarbeit u. Elektronenaffinität wird erörtert. Durch Zerlegung der B. der Alkalihydride in Einzelprozesse führen Vff. die Berechnung der Differenz Elektronenaffinität-Dissoziationsarbeit des H_2 zurück auf die Berechnung der Gitterenergie der *Alkalihydride.* Unter der Voraussetzung, daß das Abstoßungspotential des H^- gegenüber einem Ion mit Edelgasachterschale dasselbe sei wie zwischen dem Li^+ u. einem ebensolchen, wird die Gitterenergie der Alkalihydride gefunden, woraus die Differenz Elektronenaffinität-Dissoziationsarbeit von $^1/_2H_2$ zu —10 Cal folgt. Als wahrscheinlichsten Wert der Dissoziationsarbeit von $^1/_2H_2$ nehmen Vff. 33 Cal an, was für die Elektronenaffinität $E_H = 23$ Cal ergibt, womit H noch weniger elektronegativ wird als J. Im Gitter des *LiH* wird der Abstoßungsexponent zwischen den beiden Ionen mit He-Schale zu 3 ermittelt. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 201—04. Jena, Univ.) Ulmann.

H. Krüner, *Die Krystallstruktur des festen Kohlendioxyds.* Es wird ein neues Verf. zur Best. der Krystallstruktur verfestigter Gase angegeben u. die Messungen Keesom u. Smedts (Ztschr. f. Krystallogr. **62**. 312; C. **1925**. I. 2608) über die Krystallstruktur des festen CO_2 bestätigt. (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 275—83. Göttingen, Inst. f. theoret. Physik.) Enszlin.

Wheeler P. Davey, *Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten verbreiteter Metalle.* Es werden Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten an Metallen ausgeführt. Die kleinsten Atomabstände betragen für das *Al* 2,860 ± 0,003 Å, für *Ni* 2,174 ± 0,002 Å, für *Cu* 2,543 ± 0,003 Å, für *Pt* 2,766 ± 0,003 Å, für *Au* 2,874 ± 0,003 Å, für *Pd* 2,729 ± 0,003 Å, für *Ag* 2,884 ± 0,003 Å, für *Pb* 3,479 ± 0,003 Å, für *Fe* 2,474 ± 0,002 Å, für *Mo* 2,720 ± 0,003 Å u. für *W* 2,732 ± 0,001 Å. (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 316—17. New York.) Enszlin.

H. Ott, *Das Gitter des Monohydrats des LiCl* (*LiCl* + H_2O). *LiCl*·H_2O krystallisiert kubisch. Dabei besetzt das Cl die Würfelecken u. das W. die Würfelzentren. Die Li-Atome können nur auf den Verbindungslinien Cl-H_2O liegen. Die Gitterkonstante ist $a = 3{,}83$ Å. Es konnte röntgenometr. die starke Hydratation des Li^+ bestätigt werden. (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 231—35. München, Inst. f. theoret. Physik d. Univ.) Enszlin.

P. Terpstra, *Zur Krystallstruktur des Thalliums.* Das von Levi (Ztschr. f. Krystallogr. **61**. 561; C. **1925**. II. 1332) veröffentlichte Debye-Scherrer-Diagramm des Tl läßt sich auch als trigonales Gitter mit $a = 5{,}2$ Å u. $c = 8{,}2$ Å u. 8 Atomen in der Elementarzelle annehmen. (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 318—19. Groningen.) Enszl.

O. Hassel, *Die Krystallstruktur einiger Verbindungen von der Zusammensetzung* MRO_4. I. *Zirkon* $ZrSiO_4$. Bei der Aufnahme von Drehspektrogrammen von *Zirkon* konnten die Messungen von Vegard (Amer. Journ. Science, Silliman **33**. 421; C. **1917**.

II. 796) über die Symmetrie u. den Bau des Zirkongitters bestätigt werden. (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 247—54. Oslo.) Enszlin.

H. Ott, *Die Strukturen von MnO, MnS, AgF, NiS, SnJ_4, $SrCl_2$, BaF_2. Präzisionsmessungen einiger Alkalihalogenide.* Die Strukturen einiger anorgan. Verbb. wurden röntgenograph. bestimmt. *MnO* als natürliches *Manganosit* ergab nach der Pulvermethode ein Kochsalzgitter mit $a = 4{,}47$ Å, *MnS* als *Alabandin* hat ebenfalls ein Kochsalzgitter mit $a = 5{,}24$ Å. *AgF* ergab nach der Debye-Scherrer-Methode ein NaCl-Gitter mit $a = 4{,}92$ Å. Die theoret. D. berechnet sich hieraus zu 7,03. *NiS* als *Millerit* konnte nicht vollständig bestimmt werden. Die Länge der *c*-Achse beträgt $3{,}15_5$ Å, die der *a*-Achsen 9,6 Å, woraus sich das Achsenverhältnis *c/a* zu 0,32 g berechnet. In diesem Elementarbereich liegen 9 Moll. NiS, deren Reflexionen die Rhomboederbedingung erfüllen. Bei dem SnJ_4 wurden die gleichen Resultate, wie von Mark u. Weissenberg (Ztschr. f. Physik **16**. 1; C. **1923**. III. 613) erhalten. Die Sn-Atome bilden ein einfaches kub. Gitter, die 4 Jodatome liegen in Tetraederanordnung auf den Würfeldiagonalen je eine viertel Diagonale vom Sn entfernt. $SrCl_2$ ergab im Flußspatgitter mit der Konstante $a = 6{,}905 \pm 0{,}002$ Å. BaF_2 krystallisiert nicht wie Davey (Physical Review **19**. 248 [1920]) annimmt, in einem Flußspatgitter. An einigen Alkalihalogeniden wurden Präzisionsmessungen ausgeführt. Sie ergaben bei einem Standardwert für *NaCl* $a = 5{,}6280$, für *NaBr* $5{,}962 \pm 0{,}002$ Å, für *KCl* $6{,}277 \pm 0{,}002$ Å, für *KBr* $6{,}586 \pm 0{,}002$ Å, für *RbCl* $6{,}535 \pm 0{,}002$ Å, für *RbBr* $6{,}854 \pm 0{,}003$ Å u. für *LiF* $4{,}019 \pm 0{,}002$ Å. (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 222—30. München, Inst. f. theoret. Physik der Univ.) Enszlin.

W. Ehrenberg, *Die Größe des Diamantgitters.* Als Wert für die Gitterkonstante des Diamanten ist anzugeben $3{,}5597 \pm 0{,}001$ Å, woraus sich eine D. zu 3,511 ergibt. (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 320—21. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie.) Enszlin.

Isamu Nitta, *Über die Krystallstruktur von Pentaerythrit.* Um die Nachprüfung der von Mark u. Weissenberg, ferner von Huggins u. Hendricks gemachten Angaben über das Vorhandensein eines nichttetraedr. C-Atoms im Krystall des *Pentaerythrits,* $C(CH_2OH)_4$, vorzunehmen, machte der Vf. von bestgereinigter Verb. Laueaufnahmen, ferner auch röntgenspektrometr. Unterss. an Reflexionen verschiedener Atomebenen. Die von der (001)-Ebene erhaltenen Reflexionen lassen nur die Raumgruppen S^2_4 u. C^5_4 zu, von denen Vf. der ersteren mehr Wahrscheinlichkeit beimißt. (Bull. Chem. Soc. Japan **1**. 62—63. Hongo, Tokyo, Inst. of Physical and Chemical research.) Haase.

William Augustus Caspari, *Die Krystallstruktur des Brenzcatechins.* Mit Hilfe des Drehkrystallverf. wird die Krystallstruktur des *Brenzcatechins* bestimmt. Die Verb. krystallisiert monoklin u. gehört der Raumgruppe $C_{2h}{}^3$ an. Die Abmessungen des Elementarparallelepipeds sind $a = 17{,}46$, $b = 10{,}74$, $c = 5{,}48$ Å, $\beta = 94^0\ 15'$. Es enthält 8 a. Moll. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 573—77. Royal Institution.) Bck.

H. R. Hassé, *Langevins Theorie der Ionenbeweglichkeit.* Vorbereitende Unters. der von Langevin (Ann. Chim. et Phys. [8] **5**. 245 [1905]) angegebenen Theorie der Beweglichkeit von Gasionen u. ihrer Anwendungen. (Philos. Magazine [7] **1**. 139—60. Bristol, Univ.) Kyropoulos.

Rogers D. Rusk, *Die Absorption von Wasserstoff im Lichtbogen von K-Dampf.* Die bekannte Erscheinung der H-Absorption durch h. K-Dampf beim Durchgang von Hochspannungsentladungen wurde vom Vf. auch im Niederspannungsbogen beobachtet, in dem Ionisationsströme zwischen einem überzogenen Pt-Draht u. einer Anode erhalten wurden. Die Unters. des Vf.s gilt der Frage, ob es ein krit. Potential gibt, bei dem Dissoziation einsetzt u. welches sich durch Verb. von H mit K kundgibt, wobei auch die Möglichkeit in Betracht gezogen wird, daß Dissoziation durch Zusammenstoß mit K-Atomen höherer Anregungszustände erfolgt. Die Verss. wurden

in einem gläsernen Entladungsrohr mit seitlichem Ansatz für die K-Dest. angestellt, bei Drucken der Größenordnung von 0,01—1 mm u. bei Tempp. von 40—200°. Die Absorptionsgeschwindigkeit des H ergab sich aus dem Druckabfall. Der Druck fiel stetig verzögert ab u. näherte sich im Verlauf der Zeit dem Dissoziationsdruck des Kaliumhydrids. Unterhalb 16 Volt wurde keine merkliche Absorption (Druckabfall) beobachtet, im Gegensatz zum Vergleichsvers. mit eingeführtem Hg-Dampf. Vf. schließt aus den Verss., daß die Absorption im Bogen von einer akt. H-Art herrührt, die sich erst oberhalb 16 Volt bildet u. nimmt an, daß es sich um H-Atome handelt, die durch einen Sekundärprozeß bei Anwesenheit geladener H_2-Moll. entstehen. (Philos. Magazine [7] **1**. 97—109. Chicago, Univ.) Kyropoulos.

Leonard Loeb und **Edward Condon**, *Theorie der Reichweite der α-Teilchen.* Vff. diskutieren ausführlich die Grundlagen der Hendersonschen Theorie der Reichweite der α-Strahlen (Philos. Magazine **44**. 680; C. **1923**. I. 186) unter Berücksichtigung der späteren Arbeiten von Fowler (Proc. Cambridge Philos. Soc. **21**. 521; C. **1924**. I. 613) u. Bates (Proc. Royal Soc. London Serie A. **106**. 622. [1924]). Sie glauben, daß dieser Theorie die Annahme zugrunde liegt, daß längs der Bahn des α-Teilchens die vorhandenen Elektronen unabhängig u. zufällig verteilt seien, u. daß für ihre Abtrennung aus den Gasatomen stets die gleiche Ionisierungsspannung einzusetzen sei. Vff. zeigen, daß diese Annahme unberechtigt erscheint u. führen eine entsprechend korrigierte Rechnung für den Fall des Durchgangs von α-Teilchen durch He durch. Die von ihnen gefundene Reichweite (58 cm) weicht noch bedeutend stärker von dem experimentell beobachteten Wert (23,6 cm) ab als der von Henderson berechnete Wert (33,0 cm). Vff. schließen daraus, daß wahrscheinlich der Grund der Diskrepanz in der der Vereinfachung u. Lösbarkeit des Problems wegen gemachten Annahme zu suchen ist, daß das Elektron als absolut frei u. in Ruhe befindlich anzusehen sei. (Journ. Franklin Inst. **200**. 595—607. 1925. Kalifornien, Phys. Abt. d. Univ.) Phil.

J. Chadwick und **K. G. Emeléus**, *Über die durch α-Teilchen in verschiedenen Gasen erzeugten δ-Strahlen.* Die Vff. besprechen die verschiedenen Methoden, mit denen die durch α-Teilchenbombardement hervorgerufene Elektronenemission, die δ-Strahlung beobachtet wurde, sowie die Gesetzmäßigkeiten, die sich hierbei ergaben. Wohl die anschaulichste Methode ist die der direkten photograph. Aufnahme der α-Teilchenbahnen in der bekannten Weise nach C. T. R. Wilson, bei der sich die δ-Strahlung gewissermaßen als Eflorescenz der α-Teilchenbahn kenntlich macht. Die Vff. untersuchten nach dieser Methode die Emission in H, He, Ar u. Luft (Abbildungen im Orig.). Als α-Strahler diente akt. Th-Nd., welcher α-Teilchen von 4,8 bezw. 8,6 cm Reichweite ergab. Die Beobachtungen stimmen mit der Anschauung überein, daß die δ-Strahlen beim Zusammenstoß des α-Teilchens mit Elektronen des Atoms entstehen, welches durchdrungen wird. Die Vff. nehmen an, daß sich bei den Stoßentfernungen α-Teilchen u. Elektron wie Punktladungen verhalten u. das einfache Kraftgesetz gilt. (Philos. Magazine [7] **1**. 1—12. Cambridge.) Kyropoulos.

L. A. Sommer, *Über den Zeemaneffekt und die Struktur des Bogenspektrums von Ruthenium.* (Vgl. Naturwissenschaften **13**. 840; C. **1926**. I. 311.) Vf. ordnet die Linien des *Spektrums* des *Ru* nach ihrer niveaumäßigen Zusammengehörigkeit. Aus der Analyse der tieferen Terme des Spektrums werden Schlüsse gezogen über Elektronenanordnungen einer Reihe von Elementen in den ersten Hälften der großen Perioden. Dabei werden Beziehungen aufgestellt zwischen den Grundtermen der Bogen- u. ersten Funkenspektren dieser Elemente. — Das *Ionisationspotential* des Ru-Atoms ergibt sich zu etwa 7,5 V. (Ztschr. f. Physik **37**. 1—34. Göttingen.) Josephy.

E. B. Ludlam, *Die Elektronenaffinität der Halogene.* (Vgl. Born u. Franck, Ztschr. f. Physik **31**. 411; C. **1925**. I. 2282.) Vf. schildert die Verss., die in dichte, schmale Einzelbanden auflösbaren Spektren zu deuten, die man bei der Suche nach

den Elektronenaffinitätsspektren der Halogene fand. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 256—59.; Trans. Faraday Soc. **21**. 610—13.) Leszynski.

C. E. Bleeker, *Flammenspektren und chemische Reaktion.* Die Messungen von Bleeker u. Bongers (Ztschr. f. Physik **27**. 195; C. **1924**. II. 2317), die für Rb u. Cs ergeben hatten, daß das Intensitätsverhältnis von Gliedern der 1. u. 2. Nebenserie unabhängig von der Temp. ist, wurden auf *K* u. *Na* ausgedehnt. Die Resultate sind hier ähnlich, doch wegen ungünstiger Lage der zu messenden Spektralgebiete ungenauer. Zur Erklärung nimmt Vf. eine Oxydationsrk. an. Ein Vergleich der frei werdenden Oxydationswärmen mit den Ionisationsenergien führt zu Übereinstimmung mit den Messungen. Vf. berechnet das Intensitätsverhältnis durch Best. der Übergangswahrscheinlichkeiten unter korrespondenzmäßigen Annahmen. Das Ergebnis steht mit den Messungen an *Cs* u. *Rb* in Einklang, mit den Messungen an K nur bei Vertauschung von δ_4 u. σ_4, was mit der Bezeichnungsweise von Kayser (Handbuch der Spektroskopie, II. 523) übereinstimmt. Bei Na sind große Abweichungen vorhanden, doch sind hier die Messungen noch nicht zuverlässig genug. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 63—68; Trans. Faraday Soc. **21**. 479—83.) Leszynski.

T. Takamine, *Intensität der verbotenen Quecksilberlinie* (λ *2270 Å*). Für eine Quecksilberlampe besonderer Konstruktion wird die Intensität der verbotenen Linie als Funktion der Stromstärke untersucht u. der Verlauf der Intensität dieser Linie mit derjenigen der Bogenlinie u. einer nicht eingeordneten (wahrscheinlich Funken-) Linie verglichen. (Ztschr. f. Physik **37**. 72—79. Utrecht, Univ.) Josephy.

H. C. Ramsperger und **C. W. Porter**, *Das ultraviolette Absorptionsspektrum von Ameisensäure.* Die Absorption des ultravioletten Lichts durch *Ameisensäure* wurde nach der Methode von Porter u. Iddings (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 40; C. **1926**. I. 2074) bestimmt. Die Unterss. wurden bei 40 u. 75° bei Drucken des Ameisensäuredampfes zwischen 3,76 u. 16,63 cm Hg vorgenommen. Nach einer Dampfdichtemethode wurden die Gleichgewichtskonstanten $K = (HCOOH)^2/(HCOOH)_2$ für die Rk. $(HCOOH)_2 = 2\,HCOOH$ für Tempp. zwischen 25 u. 80° bestimmt, damit die Konz. der monomol. u. der bimol. Form unter den jeweiligen Versuchsbedingungen ermittelt werden konnte. In erster Linie ist die bimol. Form der Ameisensäure für die Absorption im Ultravioletten zwischen 2260 u. 2500 Å verantwortlich zu machen, aber auch die monomol. Form absorbiert in diesem Gebiet. Die Absorptionskurven der beiden Formen sind gezeichnet, bei beiden ist der Absorptionskoeffizient bei 75° größer als bei 40°. — Die *Verdampfungswärme* der Ameisensäure wurde mit Hilfe der gefundenen Gleichgewichtskonstanten zu 121,2 cal/g berechnet. Die *Dissoziationswärme* ergab sich zu $\Delta H_{298} = 13\,900$ cal; $\Delta H_{323} = 14\,100$ cal; $\Delta H_{353} = 14\,300$ cal. Mit Hilfe der gefundenen Gleichgewichtskonstanten wurden auch die *Dampfdrucke* berechnet. Der Partialdruck der monomol. Form über der reinen Fl. beträgt bei 25° $1{,}17 \times 10^{-2}$ at, der der bimol. Form unter denselben Bedingungen $4{,}3 \times 10^{-2}$ at. Über der 1-mol. wss. Lsg. hat HCOOH einen Partialdruck von $7{,}89 \times 10^{-5}$ at u. $(HCOOH)_2$ einen Partialdruck von $2{,}03 \times 10^{-6}$ at. Die *freie Lösungsenergie* ist $\Delta F_{298} = -2960$ cal, daraus wird die *freie Bildungsenergie* von fl. Ameisensäure zu —84 960 cal berechnet. — Bei der vollständigen *photochem. Zers.* des Dampfes wurden 18% CO_2, 18% H_2, 32% CO u. 32% H_2O gefunden. Die Zers. vollzieht sich im Sinne I. $HCOOH \longrightarrow CO + H_2O$; II. $HCOOH \longrightarrow CO_2 + H_2$. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1267—73. Berkeley [Cal.], Univ.) Josephy.

Francesco Rizzi, *Über das Rotationsvermögen fluorierter Derivate des Benzols und von Homologen in Beziehung zur Wellenlänge.* Vf. berichtet über Unterss. über die Änderung des Drehungsvermögens in Beziehung zur Wellenlänge beim fluorato di benzolo, fluorato di toluolo, fluoruro di toluolo u. fluoruro di xilolo metasimmetrico bezw. meta-asimmetrico. — Es war trotz Nachfrage beim Autor u. der Fabrik, die die untersuchten Präparate herstellte, der Redaktion nicht möglich, die untersuchten

Verbb. zu identifizieren (es sind bekanntlich Fluorderivv. des Benzols u. seiner Homologen von obiger Konst. nicht opt. aktiv). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **1.** 124—26. 1925. Univ. di Napoli, Ist. fisico.) Behrle.

John Edward Purvis, *Die Absorptionsspektren verschiedener Derivate der Salicylsäure.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **127.** 2771; C. **1926.** I. 2074.) Untersucht wurden die Absorptionsspektren von *Li-*, *Ca-* u. *Zn-Salicylaten, Li-o-Acetoxybenzoat, Cu-Salicylat, Uranylsalicylat, 3-Nitrosalicylsäure, 3,5-Dinitrosalicylsäure, 5-Sulfosalicylsäure, 5-Aminosulfosalicylsäure, 5-Nitrosulfosalicylsäure, Na-3-Nitro-5-aminosalicylat, Hexamethylentetraminsalicylat* u. *Hexamethylentetramin.* Die spezif. Absorption scheint von der Natur der bas. u. sauren Radikale abzuhängen. Die NO_2-Gruppe im Benzolkern verstärkt u. verschiebt die Bande mit der geringeren Frequenz u. schwächt diejenige mit der höheren Frequenz. Ersatz des H-Atoms der Hydroxylgruppe im Li-Salicylat (Li-o-Acetoxybenzoat) ändert das Absorptionsvermögen des übrigen Mol. (Journ. Chem. Soc. London **1926.** 775—78. Cambridge, Chem. Lab. f. öffentl. Gesundheitspflege.) Taube.

S. L. Langedyk, *Die Absorptionsspektren einiger Ketone. Antwort an J. Plotnikow.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **44.** 798; C. **1925.** II. 1413.) Das Absorptionsgesetz von Plotnikow ist nur in den Fällen der photochem. Praxis ohne Schwierigkeiten anwendbar, in denen die therm. Absorption klein ist. Wegen der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes ist die photochem. Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur der absorbierten Lichtmenge, sondern auch der Lichtintensität proportional. Vf. weist den Vorwurf, aus Verss. bei einer Wellenlänge Schlüsse gezogen zu haben, zurück u. verteidigt die von ihm abgeleitete Formel (vgl. Boeseken, Cohen u. Langedyk, Rec. trav. chim. Pays-Bas **44.** 173; C. **1925.** I. 2057) über die Lichtverteilung zwischen 2 einander nicht beeinflussenden Stoffen. Am Beispiel Fluorenon + Benzophenon wird gezeigt, daß die Formel von Plotnikow unbrauchbar ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **44.** 931—34. 1925. Delft, Techn. Hochschule.) Krüger.

Norman Stewart Capper und **Joseph Kenneth Marsh**, *Absorptionsspektren kondensierter ringförmiger Kohlenwasserstoffe.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47.** 2847; C. **1926.** I. 1628.) Untersucht wurden die Absorptionsspektren von *Phenanthren, Fluoren, Anthracen, 9-Phenylanthracen, 1,2-Benzanthracen, Octahydroanthracen, Bisdiphenylenäthylen* u. *Chrysogen* (Struktur unbekannt, findet sich in geringer Menge — wohl weniger als 0,1% — in den meisten Anthracenproben). Die Reinigung des Phenanthrens u. Fluorens vom Anthracen gelingt durch rückfließendes Erhitzen der Verbb. in Xylol mit Hilfe der Strahlung einer Quarzlampe als Wärme- u. Strahlungsquelle, indem hierbei das Anthracen als Dianthracen ausfällt. So untersucht, enthielt Kahlbaums reinstes Phenanthren ca. 1% Anthracen. Die reinen Substanzen zeigen keine sichtbare Fluorescenz, die FF. sind für Fluoren —114—114,5°, für Phenanthren —98°. Die gereinigten Verbb. zeigen gänzlich neue Spektren, Fluoren gibt ein dem o-Xylol ähnliches Spektrum, während Phenanthren ein, bzgl. Stärke u. Lage der Banden, von Anthracen verschiedenes Spektrum aufweist. (Journ. Chem. Soc. London **1926.** 724 bis 730. Belfast, Queens Univ.) Taube.

E. Kepianka und **L. Marchlewski**, *Absorption des ultravioletten Lichts durch Oxysäuren, Oxyphenole und Kresole.* (Vgl. Marchlewski u. Nowotnowna, Bull. Soc. Chim. de France [4] **39.** 159; C. **1926.** I. 3302.) Die Absorptionskoeffizienten der drei *Dioxybenzole, Kresole* u. *Oxybenzoesäuren* im Ultraviolett wurden bestimmt u. in Tabellen dargestellt. — Die Absorption der Dioxybenzole ist stärker als die des Phenols bzgl. der Intensität, weniger bzgl. des allgemeinen Charakters. In allen Fällen zeigt sich eine Bande, deren weniger brechbare Seite im Vergleich zum Phenol beträchtlich nach Rot verschoben ist, am meisten beim Hydrochinon, am wenigsten beim Resorcin. — Einführung eines CH_3 in das Phenol verstärkt die Absorption etwas u. verändert gleichzeitig ein wenig ihren Charakter, indem die

Bande nach dem weniger brechbaren Teil des Spektrums verschoben ist, am meisten beim p-Kresol. — Die Oxybenzoesäuren absorbieren viel intensiver als die Benzoesäure, besonders im weniger brechbaren Teil des Spektrums. Die Stellung des OH ist von Einfluß. In allen Fällen wirkt das OH bathochrom, besonders in o u. m, wenig in p. Die konstitutionelle Ähnlichkeit der 4 Säuren kommt in der Absorption nicht klar zum Ausdruck. (Bull. internat. de l'Acad. Polonaise des Sciences et des Lettres **1926**. 75—91.) Lindenbaum.

A. J. Allmand, *Das Einsteinsche „photochemische Äquivalentgesetz“*. Vf. weist auf den berechtigten Prioritätsanspruch Starks hin. Nach eingehender Würdigung der Arbeiten Warburgs wird eine Zusammenstellung u. Diskussion der bekannten experimentellen Daten gegeben, wobei nur die Unterss. berücksichtigt wurden, in denen die absorbierte Energie gemessen wurde. Vf. weist auf den Unterschied der beiden Einsteinschen Arbeiten hin. In der ersten handelt es sich um eine molekulare Zers. als Folge der Quantenabsorption, die unter den gegebenen idealen Bedingungen streng thermodynam. bewiesen wird. In der zweiten ist zwischen Primär- u. Sekundärrk. zu unterscheiden. Für die B. des Primärprod., das einen höheren Quantenzustand darstellt, gilt das Gesetz unbedingt. Beispiele für das Gesetz, wie es in der ersten Arbeit ausgesprochen ist, sind sehr selten. Rkk. mit zu hohem Güteverhältnis sind zahlreicher als die mit zu niedrigem. In der Mehrzahl der Fälle nimmt mit abnehmender Wellenlänge das Güteverhältnis zu im Widerspruch mit den Forderungen des Gesetzes. Eine Diskussion der ersten Arbeit führt zu den Bedingungen, unter denen das Gesetz streng gilt. In der Praxis gilt die Beziehung im allgemeinen nicht, 1. weil die sekundären Rkk. nicht mit der Primärrk. stöchiometr. gekoppelt sind; 2. weil nicht alle Moleküle durch eine Absorption aktiviert werden, sei es, daß das Quant zu klein ist, sei es, daß bei der Absorption Energie durch Dämpfung verloren geht; 3. weil der Primärvorgang zur B. von Prodd. führen kann, die nicht unbeständig in bezug auf die absorbierenden Moleküle sind. Die Lichtabsorption erfolgt quantenhaft. Darüber, was danach erfolgt, kann wenig ausgesagt werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 1—23; Trans. Faraday Soc. **21**. 438—52. Univ. of London, Kings Coll.) Leszynski.

Fritz Weigert und **Lotte Brodmann**, *Über die Bestätigung des Einsteinschen Äquivalentgesetzes in einer sehr einfachen photochemischen Reaktion.* Zur Prüfung des Äquivalentgesetzes halten Vff. intramolekular verlaufende Rkk. für besonders geeignet. Unter diesem Gesichtspunkt setzen Vff. die Unterss. von Weigert u. Kummerer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1207. 1884; C. **1913**. I. 1920; II. 255) über die photochem. Umwandlung von *o-Nitrobenzaldehyd* in *o-Nitrosobenzoesäure* fort. Vff. arbeiten in Acetonlsg. u. bestimmen die gebildete Säure durch Leitfähigkeitsmessung. Die absorbierte Energie wird bolometr. unter Benutzung der photoelektr. Absorptionsmessungen von I. Hyman (Dissertation, Leipzig 1924) bestimmt. Innerhalb der Fehlergrenzen, die durch die sehr ausgedehnten Belichtungszeiten relativ groß werden, ergibt sich ein Güteverhältnis in der Nähe von 0,5. Zur Erklärung kann weder eine zweifache Absorption eines Mol., noch ein Zusammentreffen zweier Moll. angenommen werden, da der Einfluß der Konz., der dann vorhanden sein müßte, nicht gefunden wird. Vff. nehmen die ungeordneten Molekeln, ähnlich wie in der kinet. Gastheorie, in 3 senkrecht zueinander orientierten Hauptrichtungen an u. fordern einen bestimmten Zusammenhang zwischen den Polarisationsrichtungen des Lichts (das verwendete natürliche Licht ist in polarisiertes zerlegbar) u. den Richtungen der Verbindungslinie der C- u. O-Kerne der Carbonylgruppe, damit wirksame bezw. unwirksame Absorption eintreten kann. In einem im Original gegebenen Schema erkennt man, daß unter diesen Voraussetzungen $^4/_6$ der vorhandenen Molekeln absorbieren, aber nur $^2/_6$ wirksam. Diese Vorstellung wird gestützt durch Verss. mit polarisiertem Licht an festen, also gleich gerichteten o-Nitrobenzaldehydmolekeln. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 24—31; Trans. Faraday Soc. **21**. 453—58.) Leszynski.

Chr. Winther, *Eine Beziehung zwischen Quantenempfindlichkeit und Strahlungsintensität.* Vf. bespricht diejenigen Rkk., bei denen die Energie variiert wurde. Entweder bleibt die Quantenempfindlichkeit konstant oder sie sinkt mit zunehmender Energie. Für die Zers. von O_3 u. H_2O_2 sowie für die Oxydation von *HJ* kann dieses Abnehmen nicht durch Erschöpfung erklärt werden. Für den letztgenannten Fall nimmt Vf. an, daß lediglich solche Molekeln oder J_3-Ionen, die nur ein Quant aufnehmen, zur B. von J befähigt sind, nicht aber solche, die zwei oder mehr Quanten aufgenommen haben. Obwohl Vf. sich der physikal. Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme bewußt ist, führt er die Rechnung durch u. kommt hierbei zu einer Formel, die die beobachteten Tatsachen gut wiedergibt. Vf. zeigt eigene Versuchsdaten für 5 verschiedene Wellenlängen (WINTHER u. MYNSTER, Ztschr. f. physik. Ch. **108**. 236; C. **1924**. I. 2065) in zwei Figuren, 1. die Quantenempfindlichkeit in Abhängigkeit von der absorbierten Energie, 2. von der Zahl der absorbierten Quanten. Die Werte liegen auf einer Kurve, d. h. die Quantenempfindlichkeit ist unabhängig von der Wellenlänge. Und zwar ist dies im ersten Fall besser der Fall als im zweiten. Die Abweichungen lassen sich durch die ebenfalls wiedergegebene Extinktionskurve deuten. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 32—37; Trans. Faraday Soc. **21**. 459—62. Kopenhagen.) LES.

Daniel Berthelot, *Über das Gesetz der photochemischen Äquivalenz und die Beziehungen der Quantentheorie zu Atomtheorie und Energetik.* Vf. unterscheidet den Kapazitätsfaktor der strahlenden Energie (Entropie der Strahlung oder Wrkg.) u. den Intensitätsfaktor (Schwingungsfrequenz oder photochem. Potential). Die Rolle der Temp. bei der Wärmemaschine nach CARNOT spielt bei der Strahlungsenergiemaschine die Frequenz. Das Gesetz der photochem. Äquivalenz ist ein Sonderfall des Gesetzes der äquivalenten molekularen Kapazität. Die Materie zwingt die Diskontinuität ihrer Struktur nicht der Energie selbst, sondern den Kapazitätsfaktoren auf, durch welche sich die Energieformen offenbaren. Bei der Prüfung des Einsteinschen Gesetzes sind freiwillige, nicht umkehrbare Rkk. auszuschließen. Den Atomen der Materie entsprechen die Kapazitätsatome der elektr., therm. u. Vibrationsenergie (das Elektron, das Thermon u. das Radion). Vf. sagt in der zukünftigen Entw. der Wissenschaft dem atomisierten kalor. Fluidum in Verb. mit dem Thermon ein glückliches Schicksal voraus. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 38—57; Trans. Faraday Soc. **21**. 463—74.) LESZYNSKI.

P. Lasareff, *Über die Beziehungen zwischen photochemischer Reaktionsgeschwindigkeit und Wellenlänge.* (Vgl. Journ. de Chim. physique **21**. 161; C. **1925**. I. 339.) Zur Stütze seines Satzes, daß die Geschwindigkeit photochem. Rkk. unabhängig von der Wellenlänge u. der absorbierten Energie proportional ist, setzt Vf. seine Verss. über das Ausbleichen dünner Farbstoff-Kollodiumschichten im Licht fort. Er findet innerhalb der Fehlergrenzen, daß das Verhältnis der relativen Rk.-Geschwindigkeit sowohl zur absorbierten Energie als auch zur Zahl der absorbierten Quanten konstant ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 58—59; Trans. Faraday Soc. **21**. 475—76.) LESZYNSKI.

Otto Stern, *Über die Umwandlung von Atomen in Strahlung.* Da die Berechnung des Gleichgewichts zwischen materieller M. u. Strahlung unter Annahme semipermeabler Wände (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 448; C. **1925**. II. 2125) auf Widerspruch gestoßen ist, gibt Vf. eine Ableitung, bei der unter Vermeidung semipermeabler Wände die Annahme gemacht wird, daß Energie u. Entropie des Hohlraums, der schwarze Strahlung u. ein ideales Gas im Gleichgewicht enthält, sich additiv aus den Werten dieser Größe zusammensetzt, die Gas u. Strahlung jedes für sich allein in diesem Hohlraum besitzen würden. Die Ableitung ist nur für kleine D. des Gases gültig, da die Wechselwrkg. zwischen Materie u. Strahlung nicht berücksichtigt ist. (Ztschr. f. physikal. Ch. **120**. 60—62; Trans. Faraday Soc. **21**. 477—78.) LESZYNSKI.

J. Plotnikow, *Über photochemische Grundgesetze.* Das sogenannte Äquivalentgesetz von EINSTEIN muß als gänzlich falsch fallen gelassen werden. Der photochem.

Effekt ist eine Funktion von $h\nu$. Die Form dieser Funktion muß gesucht werden, um auf diese Weise dem Grotthus-van't Hoffschen Grundgesetz eine quantentheoret. Deutung u. Vertiefung zu geben. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 69—74; Trans. Faraday Soc. **21**. 484—88.) Leszynski.

J. Plotnikow, *Allgemeine Betrachtungen über die Lichtreaktionen und ihre Meßmethoden.* Vf. hält Technik u. Methoden photochem. Unterss. für verfeinerungsbedürftig, da die üblichen Methoden entweder zu einseitig physikal. oder zu einseitig chem. sind. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 291—300; Trans. Faraday Soc. **21**. 637—43. Zagreb, Physik.-Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) Leszynski.

N. R. Dhar und **B. K. Mukerji**, *Das Einsteinsche photochemische Äquivalentgesetz.* (Vgl. Ztschr. f. anorgan. u. allg. Ch. **141**. 1; C. **1925**. I. 813.) Vff. geben eine Literaturzusammenstellung, aus der hervorgeht, daß die meisten Rkk., bei denen das Einsteinsche Gesetz versagt, exothermer Natur sind. Zur Erklärung der Chlorknallgasrk. sowie anderer Rkk. mit enorm hoher Ausbeute geben Vff. folgendes Schema: 1. $Cl_2 + h\nu = Cl_2$ (akt.), 2. Cl_2 (akt.) + H_2 = 2HCl + Elektron + Wärmeenergie; 3. Elektron + Cl_2 = Cl_2 (akt.). Photochem. Nachwrkgg. hängen wahrscheinlich mit verlängerter Lebensdauer der aktivierten Molekeln zusammen. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 75—82; Trans. Faraday Soc. **21**. 489—93. Allahabad Univ.) Leszynski.

James Rice, *Bemerkungen über die Strahlungstheorie chemischer Reaktionen.* Durch korrespondenzmäßige Gedankengänge in Anschluß an die Theorie von Bohr-Kramers-Slater sucht Vf. die Quantenannahme in der Strahlungstheorie chem. Rkk. zu rechtfertigen. Er muß hierzu annehmen, daß die reguläre Absorption eines Oszillators ununterbrochen 10^{-7} Sek. andauern kann. Nun sind derartig lange Zeiten experimentell noch nicht gefunden; Vf. hält es daher für möglich, daß diese langen Zeiten ein unterscheidendes Merkmal derjenigen Molekeln sind, die Rkk. 1. Ordnung eingehen. Mathemat. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 83—97; Trans. Faraday Soc. **21**. 494 bis 503. Liverpool, Physics Dep., Univ.) Leszynski.

L. S. Ornstein, *Notiz über den Einfluß der Strahlung auf chemische Reaktionen.* Lewis (Philos. Magazine [6] **39**. 26; C. **1920**. I. 664) hat auf die Schwierigkeit hingewiesen, aus der Strahlungstheorie chem. Rkk. den Temp.-Koeffizienten monomolekularer Rkk. zu berechnen. Er kommt, indem er den Radius eines Lichtquants gleich dem eines Elektrons setzt, zu einem viel zu kleinen Wert für die Geschwindigkeitskonstante. Ornstein u. Burger haben gezeigt (Ztschr. f. Physik **21**. 358 [1923]), daß Lichtquanten, wenn sie existieren, einen Radius von der Größenordnung der Lichtwellenlängen besitzen; aber auch unter Einsetzung dieses Wertes kommt man zu Werten von der Größenordnung 10^{-8}, während experimentell die Größenordnung 10^{-2} gefunden wurde. Zu einem Ausweg führen die Gedanken Francks (Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften II. 1923), die davon ausgehen, daß die Erscheinungen der Photochemie u. der Chemiluminescenz thermodynam. umkehrbar sind. Durch bestimmte experimentell zu prüfende Annahmen über die Lebensdauer im Falle der Chemiluminescenz kommt Vf. auf diesem Wege zur Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 98—102; Trans. Faraday Soc. **21**. 504—07. Utrecht.) Leszynski.

H. S. Hirst und **Eric K. Rideal**, *Über die Mitwirkung der Strahlung bei monomolekularen Reaktionen.* Durch Verss. mit N_2O_5 (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **109**. 526; C. **1926**. I. 563) ist bewiesen, daß die Aktivierung nicht die Folge von Zusammenstößen oder Kettenmechanismen sein kann. Durch die Annahme, daß die Aktivierungsenergie der Molekeln in dem System bereits als innere Energie vorhanden ist, geht, vorausgesetzt, daß für die innere Energie auch die Maxwellsche Verteilung gilt, das Problem der Wechselwrkg. zwischen Materie u. Strahlung in die Aufgabe über, den Mechanismus zu klären, durch den die innere Energie von Mol. zu Mol. weitergegeben wird. Die Geschwindigkeiten, zu denen man

kommt, wenn man annimmt, daß dies nur durch Vermittlung der Translationsenergie geschieht, sind kleiner als die experimentell bestimmten. Die erste Deutungsmöglichkeit, die Annahme, daß die innere Energie auch mittels Strahlung verteilt wird, ist nicht wahrscheinlich. Die zweite führt zu einer Schwankungshypothese, die mit den Brownschen Energie- u. Dichteschwankungen vergleichbar ist, wenn man im Falle der N_2O_5-Zers. durch die einem krit. Zustand nahen Gasmoleküle die Gummiguttteilchen u. durch die Strahlung das Dispersionsmittel ersetzt. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 103—08; Trans. Faraday Soc. **21**. 508—11. Cambridge, Lab. of Physic. Chem.) Les.

S. C. Roy, *Bemerkungen über das Gesetz und den Mechanismus monomolekularer Reaktionen.* (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 109—12; Trans. Faraday Soc. **21**. 512—14. — C. **1926**. I. 2998.) Leszynski.

Max Bodenstein, *Der Mechanismus photochemischer Reaktionen.* Vf. gibt eine Analyse des Vorgangs der Lichtabsorption u. seiner Folgen. Eine Molekel sucht nach der Absorption den Energieüberschuß auszustrahlen, wenn sie nicht Gelegenheit hat, ihn durch einen Zusammenstoß zu übertragen oder mit Hilfe des erhöhten Energieinhalts eine chem. Rk. einzugehen (z. B. Dissoziation). Nur bei den Dämpfen von J (Wood, Physikal. Ztschr. **13**. 353; C. **1912**. I. 1962) u. Hg (Stuart, Ztschr. f. Physik **32**. 262; C. **1925**. II. 637) ist bisher bei so niedrigen Drucken gearbeitet worden, daß die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen etwa 10^{-8} Sek. (Größenordnung für die Dauer angeregter Zustände) beträgt. Nur in diesen Fällen wurde daher der Wettbewerb zwischen Energieübertragung u. Fluorescenz beobachtet; doch sind weitere Verss. bei hinreichend kleinen Drucken auch für die Kinetik der Dunkelrkk. wichtig. Bei höheren Drucken haben wir nur Wettbewerb zwischen chem. Rk. u. Energieübertragung. Letztere ist unerheblich, u. man erhält die Gleichung: $d\,x/dt = n \cdot J$ (absorbiert). Das Einsteinsche Gesetz besagt, daß der Faktor n gleich Eins wird. In dieser einfachen Form ist es prakt. nie verifiziert worden, da fast stets das ursprüngliche Prod. instabil ist. Schon für die „primären Prozesse“, das sind Fälle, in denen der Faktor n 1, 2, 3 oder 4 beträgt, gibt das Gesetz keine vollständige Beschreibung der beobachteten Tatsachen. Bei dem *HJ*-Zerfall, für den Lieneweg kürzlich zeigen konnte, daß auch für fl. HJ die Ausbeute 2 Molekeln/Quant beträgt u. daß die Geschwindigkeit unabhängig von der Temp. ist, handelt es sich um die Frage, ob die Rkk. durch das Schema 1. $HJ + h\nu = H + J$, 2. $H + HJ = H_2 + J$, 3. $J + J = J_2$ darzustellen ist, oder durch das Schema 1. $HJ + h\nu = HJ'$, 2. $HJ' + HJ = H_2 + J_2$. Im ersten Fall läßt sich berücksichtigen, daß zum Zerfall ein Zusammenstoß notwendig ist. Eine energet. Entscheidung ist kaum zu treffen, da die Grenzwellenlänge 4740 Å von HJ prakt. nicht absorbiert wird. Einer kinet. Prüfung steht entgegen, daß eine aktivierte HJ-Molekel auch bei Zusammenstößen ihre Energie bewahren kann. Von sensibilisierten Rkk. ist der durch Cl_2 sensibilisierte O_3-Zerfall das bestuntersuchte Beispiel (Bonhoeffer, Ztschr. f. Physik **13**. 94; C. **1923**. I. 1018). Auch bei sensibilisierten Rkk. stehen wir der Tatsache gegenüber, daß die absorbierte Energie trotz zahlreicher Zusammenstöße nicht in kinet. verwandelt wird. Eine Ausnahme bildet die Oxydation von Chinin durch Chromsäure bei niedrigen Chromsäurekonzz. (Luther u. Forbes, Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 770; C. **1909**. II. 890). Ein besonders interessanter Fall der Energieübertragung ist der Zerfall von O_3 in ultraviolettem u. rotem Licht. Verss. von Kistiakowski (Ztschr. f. physik. Ch. **117**. 337; C. **1926**. I. 562) haben ergeben, daß die durch Lichtabsorption aktivierten O_3-Molekeln sich in solche verteilen, die sich mit einer anderen O_3-Molekel in $3O_2$ umsetzen, u. in solche, die ihre Energie an andere, die Rk. daher hemmende Molekeln abgeben. Diese Energieübertragung gelingt nicht bei allen Molekeln gleich leicht, u. zwar erscheinen hierbei die untersuchten Gase in etwa der gleichen Reihenfolge wie bei der Auslöschung der Fluorescenz. Vf. geht dann kurz auf die Vereinigung von H_2 u. Cl_2 ein. Die Tatsache, daß die unstabilen Zwischenprodd. nie in faßbaren Mengen zu erhalten sind, erlaubt, die Geschwindigkeiten für

ihre B. u. ihr Verschwinden gleich zu setzen; so kommt man zu einer Geschwindigkeitsgleichung, die nur die Konzz. derjenigen Reaktionsteilnehmer enthält, die in faßbaren Mengen vorhanden sind. Über den Temp.-Koeffizient von Dunkelrkk. ist zu sagen, daß, wenn bei Zwischenstoffen jeder Zusammenstoß zu einem Umsatz führt, diese Rk. naturgemäß nicht so temperaturempfindlich ist wie ein rein chem. Umsatz. HEISENBERG hat bei der B. von *Phosgen* einen negativen Temp.-Koeffizienten gefunden. Dies ist durch eine „nutzlose" Nebenrk. zu deuten, die stärker temperaturempfindlich ist als die Rk., die zum „gewünschten" Endprod. führt. Bei „sekundären Prozessen" (d. h. Prozessen, bei denen der Faktor n in der oben angeführten Gleichung nicht gleich 1, 2, 3 oder 4 ist) in Verb. mit rein chem. Rkk., gibt es Fälle, wo die Geschwindigkeit durch die Quadratwurzel der absorbierten Energie bestimmt wird. In dieser Hinsicht ist die Vereinigung von Br_2 u. H_2 völlig aufgeklärt (BODENSTEIN u. LÜTKEMEYER, Ztschr. f. physik. Ch. **114**. 208; C. **1925**. I. 1473). Mit der Unters. photochem. Prozesse muß das Studium der Dunkelrkk. Hand in Hand gehen. Für den Mechanismus photochem. Rkk. sind von analogen Unterss. mit α-Strahlen u. schnell bewegten Elektronen wertvolle Aufschlüsse zu erwarten, da hier größere Energiemengen u. vielfach sehr handliche Methoden zur Verfügung stehen. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 129—43; Trans. Faraday Soc. **21**. 525—35.) LESZYNSKI.

Hugh Stott Taylor, *Photosensibilisierung und der Mechanismus chemischer Reaktionen.* (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 183—95; Trans. Faraday Soc. **21**. 560—68. — C. **1926**. I. 3.) LESZYNSKI.

Emil Baur, *Die durch Zinkoxyd sensibilisierte Photolyse von Methylenblau.* Aus Verss. über den Becquereleffekt geht hervor, daß durch Licht angeregte Moleküle sich so verhalten, als ob sie zur Hälfte in eine höhere, zur Hälfte in eine niedere Oxydationsstufe übergegangen sind. Vf. faßt die Elektrolyse als molekulare Elektrolyse auf u. sucht zur Stütze dieses Satzes nach photolyt. Nachbildungen von Elektrolysen (vgl. BAUR u. PERRET, Helv. chim. Acta **7**. 910; C. **1924**. II. 2635). Nach Verss. von **A. Perret** reagiert *ZnO* im Licht bei Ggw. von Glucose mit *Methylenblau* unter Ausschluß von Luft unter B. von einem Oxydationsprod. der Glucose u. der Leukoverb. des Farbstoffs. Eine Absorption des Methylenblau wird durch Verwendung von Methylenblaufiltern ausgeschaltet. An der Luft bildet sich der Farbstoff vollständig zurück. Bei Abwesenheit von Glucose bildet sich neben der Leukoverb. ein Oxydationsprod. des Farbstoffs. In diesem Fall findet an der Luft keine vollständige Rückbildung statt. Vf. hält gerade sensibilisierte photochem. Rkk. besonders geeignet zum Eindringen in den Chemismus der Photolyse. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 278—81; Trans. Faraday Soc. **21**. 627—29. Zürich, Physik.-Chem. Inst. d. Eidg.-Techn. Hochsch.) LESZ.

W. J. D. van Dyck, *Der Becquereleffekt an Kupferoxydelektroden.* Nach der Hypothese der Elektronenausschleuderung von GOLDMANN (Ann. der Physik **44**. 849; C. **1914**. II. 523) müßte das Verzögerungspotential, d. h. dasjenige Potential, das die Elektronen am Verlassen der Elektrode hindert, nach der Einsteinschen Beziehung von der Wellenlänge abhängig sein. Vf. kann durch Verss. an reinen *CuO*-Elektroden zeigen, daß dies nicht der Fall ist. Man muß also zu den chem. Erklärungsweisen zurückkehren. Vf. diskutiert zwei Möglichkeiten zur Erklärung der charakterist. Kurven. — 1. kann ein CuO-Molekül nach der Absorption in Cu u. O zerfallen, die beide mit weiteren CuO-Molekülen reagieren, so daß ein Teil des frei gewordenen O wieder gebunden wird. — 2. kann ein aktiviertes CuO mit einem zweiten CuO unter B. von Cu_2O reagieren, so daß kein O gebunden wird. Dann müßte zur Erklärung der charakterist. Kurve eine Schutzwrkg. des entstandenen O auf angeregte CuO-Moleküle angenommen werden. Verss. an Elektroden aus Mischungen der Cu-Oxyde ergeben eine etwas veränderte Abhängigkeit von der Wellenlänge, so daß auch eine Empfindlichkeit von Cu_2O anzunehmen ist. Die Verss. werden unter Benutzung eines für diesen Zweck konstruierten, sehr schnell reagierenden Torsions-Saitengalvanometers

fortgesetzt, um die Erscheinungen der ersten Zehntelsekunde zu erfassen. Es ist bereits die vorherrschende Rolle der elektrostat. Kapazität der Zelle u. des Widerstandes des Stromkreises festgestellt worden. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 282—90; Trans. Faraday Soc. **21**. 630—36. Utrecht, Physik. Lab. d. Univ.) LESZYNSKI.

J. Franck, *Elementarprozesse photochemischer Reaktionen.* (*Bemerkungen über die homöopolare Bindung.*) Vf. vertritt die Arbeitshypothese, daß Dissoziation homöopolar gebundener Moleküle durch einen einzigen Elementarprozeß der Lichtabsorption nur bei unecht gebundenen Molekülen möglich ist. Hierzu muß die Bindung im angeregten Zustand wesentlich lockerer sein als im n. Das hervorrufende Licht muß kurzwelliger sein als die Bandenkonvergenzstelle ist. — Vf. gibt eine Gegenüberstellung von echter u. unechter homöopolarer Bindung. Nur bei echter Bindung kreisen gemeinsame Elektronenbahnen um mehrere Kerne. Bei der unechten bleiben die den Bahnen zugeordneten Quantenzahlen im Atom u. Molekül die gleichen. Hier sind die Bahnen der freien Atome in die der Atome im Molekül adiabat. überführbar, u. nur hier wird das Elektronentermschema der Moleküle u. Atome enge Verwandtschaft zeigen. Nur im Falle der in Einzelschritte zerlegten B. echter Verbb. wird über die Wrkg. der van der Waalschen Kräfte hinaus ein Quantensprung des Elektronengebäudes erfolgen. Bei der unechten Bindung wird bei Steigerung der Kernschwingungsenergie bis zur Dissoziation ein Zerfall in Atome eintreten, während sich bei der echten die Kernschwingungsenergie weiter bis zu komplizierterem Zerfall (etwa in positive Ionen u. Elektronen) steigern lassen wird. — Kaum ein Zweifel besteht bei der Einordnung der durch die überlagerten Rotations- u. Schwingungsfrequenzen nachweisbar gewordenen, ganz lockeren Moleküle in den als einatomig bezeichneten Metalldämpfen. Bei Hg wurde aus dem Verschwinden der Bandenabsorption die Dissoziationsarbeit bestimmt; sie beträgt 1 Cal/Mol, d. i. weniger als die Verdampfungsarbeit (KÖRNICKE, Ztschr. f. Physik **33**. 219; C. **1925**. II. 1661). In zweifelhaften Fällen ist durch Stoßverss. keine Entscheidung zu treffen, da hier auch Quantenübergänge angeregt werden können, die sowohl zur Trennung von echten wie auch von unechten Bindungen führen können. Bei Vergrößerung der Schwingungsenergie durch Lichtabsorption tritt Übertragung von Schwingungsenergie nur gekoppelt mit einem Elektronensprung auf, der in diesem Fall wohl nicht zum Übergang einer echten in eine unechte Bindung führen kann. Man kann also eine unechte Bindung wahrscheinlich machen, wenn man zeigt, daß durch Lichtabsorption in einem Elementarakt ein Molekül in ein angeregtes u. ein n. Atom zerfällt. Im Anschluß an die Theorie von LENZ (Ztschr. f. Physik **25**. 229; C. **1924**. II. 2119) gibt Vf. 3 Diagramme für die Abhängigkeit der potentiellen Energie der Kerne angeregter u. n. Moleküle vom Kernabstand, 1. für den Fall, daß durch Anregung die Dissoziationsarbeit kleiner wird, 2. daß sie gleich bleibt, 3. daß sie größer wird. Man erkennt, daß im Fall 1 bei Anregung nicht schwingender Moleküle ein Zerfall zu erwarten ist, im Fall 2 keine oder geringe Änderung der Schwingungsenergie, u. im Fall 3 ist eine Verkleinerung der Schwingungsenergie möglich, d. h. bei Lichtabsorption kann schon vorhandene Schwingungsenergie in Anregungsenergie des Elektronensystems übergehen. Vf. zeigt, daß zu Fall 1 die Halogene gehören. Im Anschluß an die Arbeit von DYMOND (Ztschr. f. Physik **34**. 553; C. **1926**. I. 1114) läßt sich die Anregungsenergie eines beim Zerfall in angeregte u. n. Atome gebildeten angeregten Halogenatoms für *J*, *Br*, *Cl* bezw. zu 1, 0,5, 0,3 Volt berechnen. Entsprechende Absorptionslinien sind nicht bekannt u. auch unwahrscheinlich. Es läßt sich jedoch sagen, daß die Halogenatome ein Dublettsystem besitzen müssen, u. daß der Normalzustand ein $2p_2$-Zustand sein muß. Aus Analogieschlüssen zu dem Verh. der Edelgase läßt sich die Energiedifferenz der Terme $2p_2$—$2p_1$ zu bezw. 0,9, 0,4, 0,1 Volt abschätzen, d. i. innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung mit den oben errechneten Werten. Es sollte hiernach möglich sein, auf rein opt. Wege die Dissoziationsarbeiten der Halogene sehr genau zu bestimmen. Die sehr lockeren

Moleküle vom Typ Hg_2 gehören zu dem oben gekennzeichneten Fall 3. Zu Fall 2 rechnen z. B. H_2 u. N_2, die beide Beispiele für echte Bindungen sind, was schon durch die großen Dissoziationsarbeiten nahegelegt wird. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 144—56; Trans. Faraday Soc. **21**. 536—42. Göttingen, II. Physik. Inst.) LESZYNSKI.

D. L. Chapman, *Einige Folgerungen aus neueren photochemischen Arbeiten.* Da die Mitwirkung von H_2O bei der *Chlorknallgasrk.* sichergestellt erscheint, ergänzt Vf. die Arbeitshypothese von CHAPMAN u. CHAPMAN (Journ. Chem. Soc. London **123**. 3079; C. **1924**. I. 1334) durch die Annahme einer unbeständigen Zwischenverb. $^{Cl}_{H}{>}O{<}^{H}_{H}$ Da CHAPMAN gefunden hat (Journ. Chem. Soc. London **125**. 1521; C. **1924**. II. 2010), daß bei Anwesenheit von wenig O die Geschwindigkeit der HCl-B. proportional der Lichtintensität ist, ist auch die Geschwindigkeit des Verbrauchs der akt. Substanz proportional der Lichtintensität. Vf. wendet sich dann der Rk. zwischen J_2 u. $K_2C_2O_4$ in w. Lsg. zu. Hier hat in noch unveröffentlichten Verss. **E. Walters** den Befund von BERTHOUD u. BELLENOT (Helv. chim. Acta **7**. 307; C. **1924**. II. 585) bestätigt, daß die Wrkg. proportional der Quadratwurzel der Intensität ist. Da mit intermittierender Belichtung gearbeitet wurde, schätzt Vf. aus der Konstanz der Rk.-Geschwindigkeit bei variierter Unterbrechungszeit die Lebensdauer der akt. Substanz u. kommt auf Zeiten von der Größenordnung einer Sekunde. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 163—73; Trans. Faraday Soc. **21**. 547—53.) LESZYNSKI.

A. Berthoud, *Photochemische Sensibilisierung.* Die photochem. Sensibilisierung wird nicht durch nur einen Vorgang bewirkt. Vf. bespricht die folgenden Erklärungen, die einander nicht ausschließen. 1. Die photochem. B. eines Katalysators; hierzu scheinen die Fälle zu gehören, bei denen die Ausbeute viel größer ist als nach dem Äquivalentgesetz zu erwarten ist. Eine Erklärung der Sensibilisierung liegt jedoch nur vor, wenn man auch von der Natur des Katalysators Kenntnis hat. 2. Die Annahme einer komplexen Verb. zwischen Sensibilisator u. Acceptor, bei deren photochem. Zers. der Sensibilisator regeneriert wird. Durch die Verss. von HENRI (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 230; C. **1913**. I. 989), die ergaben, daß in einer gegebenen Verb. die Wrkg. des Lichts auf die Atomgruppe beschränkt bleibt, die die Absorption bewirkt, ist diese Erklärung ganz unwahrscheinlich geworden. 3. Zwischen dem photochem. Effekt u. der Stärke der Fluorescenz besteht im allgemeinen kein Parallelismus, so daß die Hypothese von JODLBAUER u. v. TAPPEINER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2602; C. **1905**. II. 885), die der Fluorescenz eine wesentliche Rolle bei der Sensibilisierung zuschreibt, zumindest nur ganz ausnahmsweise anwendbar ist. 4. Es ist wahrscheinlich, daß die in den Verss. von CARIO u. FRANCK (Ztschr. f. Physik **11**. 16; C. **1923**. I. 1114) festgestellte Übertragung durch Stoß auch bei anderen Rkk. die Sensibilisierung bewirkt. 5. Der häufigste Fall scheint der zu sein, daß der durch Licht aktivierte Sensibilisator eine Kette von Rkk. hervorruft, an deren Ende der Sensibilisator zurückgebildet wird. Ein interessantes Beispiel für diesen Fall hat Vf. gemeinsam mit BÉRANECK untersucht. Die Geschwindigkeit der *Brom*addition an *Zimtsäure* u. *Stilben* (deren Moleküle im folgenden mit A bezeichnet werden) wird annähernd gegeben durch die Formel $d\,[A\,Br_2]/dt = k \cdot J_0^{1/2}\,[Br_2]$, wenn die Lichtabsorption prakt. vollständig ist, u. durch die Formel $d\,[A\,Br_2]/dt = k \cdot J_0^{1/2}\,[Br_2]^{3/2}$, wenn die Absorption schwach ist. Dieser experimentelle Befund läßt sich durch folgendes Schema erklären:

$$\text{I. } Br_2 + h\,\nu \longrightarrow 2Br. \qquad \text{II. } A + Br \longrightarrow A\,Br.$$
$$\text{III. } A\,Br + Br_2 \longrightarrow A\,Br_2 + Br. \qquad \text{IV. } 2A\,Br \longrightarrow 2A + Br_2$$
$$\text{oder } \quad 2A\,Br \longrightarrow A\,Br_2 + A.$$

Außer diesen beiden nicht umkehrbaren Rkk. wurde gemeinsam mit **M. G. Nicolet** die reversible Bromaddition an das *Nitril der α-Phenylzimtsäure* untersucht. Hier wird ein von der Lichtintensität unabhängiges Gleichgewicht erreicht. Auch in diesem Fall wird der experimentelle Befund durch ein Schema erklärt, bei dem die Sensi-

bilisierung von dem primär entstandenen atomaren Br ausgeht. Die Rolle von Br_2 u. J_2 als Sensibilisatoren für die *Umwandlung geometr. cis-trans-Isomeren* wird durch die Annahme, daß primär Halogenatome, dann eine unbeständige monohaloide Additionsverb. entsteht, ebenfalls erklärt werden können. Die photochem. Oxydation von *HJ* in Ggw. von Jod hofft Vf. in analoger Weise erklären zu können wie die Oxydation von $K_2C_2O_4$ durch Jod (BERTHOUD u. BELLENOT, Helv. chim. Acta **7**. 307; C. **1924**. II. 585), da er aus den experimentellen Resultaten im Gegensatz zu WINTHER (Ztschr. f. physik. Ch. **108**. 236; C. **1924**. I. 2065) schließt, daß die Geschwindigkeit proportional mit $J_0^{1/2}$ zunimmt, was auch hier für akt. atomares Jod sprechen würde. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 174—82; Trans. Faraday Soc. **21**. 554—59.) LESZYNSKI.

N. R. Dhar und **B. K. Mukerji**, *Der Mechanismus photochemischer Reaktionen.* (Vgl. DHAR, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **141**. 1; C. **1925**. I. 813.) Vff. stellen sich vor, daß Elektronen nach u. nach Energie absorbieren, ehe sie einen Sprung nach einer höheren Bahn ausführen u. daß der „aufgeblähte" Zustand der Elektronen während dieser sukzessiven Absorption das ist, was unter Anregung von Molekülen verstanden wird. Die Aktivierungsenergie ist also etwas geringer als das entsprechende Resonanzpotential. — Vff. glauben die Sensibilisation allgemein nach dem Schema von FRANCK u. CARIO (Ztschr. f. Physik **11**. 16; C. **1923**. I. 1114) erklären zu können. — Fälle, in denen der Temp.-Koeffizient größer als 1 ist, werden dadurch erklärt, daß Moleküle nicht nur durch Lichtabsorption, sondern auch durch Temp.-Erhöhung aktiviert werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 302—10; Trans. Faraday Soc. **21**. 645—50. Allahabad, Chem. Lab. d. Univ.) LESZYNSKI.

Edmund John Bowen, *Die Dissoziationstheorie und die photochemische Schwelle.* Die Bindungswärmen bedeuten den Unterschied zwischen den Energien der niedrigsten Elektronenbahnen in den freien Atomen u. im Molekül, während die Absorptionsspektren der Moleküle für diese allein charakterist. sind. So lange die Theorie der Bandenspektren nicht weiter fortgeschritten ist, ist es nicht sehr berechtigt, Bindungswärmen mit „unteren Grenzen" oder Maxima der Absorption zu verknüpfen. Auch die photochem. Schwelle ist nicht mit der Bindungswärme oder der unteren Grenze zu verbinden. Nach Unterss. von HINSHELWOOD u. HUGHES (Journ. Chem. Soc. London **125**. 1841; C. **1924**. II. 2569) aus Temp.-Koeffizienten u. Geschwindigkeiten bimolekularer therm. Gasrkk. errechnete Aktivierungswärmen sind erheblich kleiner als die aus den Absorptionsspektren erhältlichen Aktivierungen u. stehen in keiner Beziehung zu den Bindungswärmen. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 157—62; Trans. Faraday Soc. **21**. 543—46.) LESZYNSKI.

M. Padoa, *Vergleich der Ausbeuten photochemischer Reaktionen im gemischten und einfarbigem Licht.* Im Gegensatz zu den früher untersuchten Rkk. (PADOA u. NERINA VITA, Gazz. chim. ital. **54** (I). 147; C. **1924**. I. 2497) ist bei der *B. von HCl aus ihren Elementen* weißes Licht wirksamer als einfarbiges. Bei Verbreiterung des Spektrums nimmt die Ausbeute ab, während bei Verwendung von weißem Licht die Ausbeute unabhängig von der Ausdehnung der Zone ist, auf die das Licht trifft. Bei der Bromierung von *Zimtsäure* ergeben sich Schwierigkeiten aus den Tatsachen, daß die Induktionsperiode von der Wellenlänge abhängig ist u. daß das Gesetz der Proportionalität zwischen Lichtintensität u. photochem. Wrkg. nicht innerhalb des ganzen Intensitätsbereichs gültig ist. Hier beträgt die Wrkg. einfarbigen Lichts je nach den Versuchsbedingungen 172—366% der Wrkg. des weißen. Hierüber wird ausführlich an anderer Stelle berichtet werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 202—04; Trans. Faraday Soc. **21**. 573—74. Parma, Kgl. Univ., Inst. f. allg. Chemie.) LESZYNSKI.

W. Albert Noyes, jr., *Die Bildung polarer Verbindungen durch photochemische Reaktionen.* Vf. bespricht eingehender als in der ursprünglichen Veröffentlichung (MOORE u. NOYES, Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 1367; C. **1924**. II. 2010) die Ergebnisse der Verss. über die Rk. zwischen NO_2 u. *Hg*. Vf. glaubt, daß bei den Rkk.,

die zu stark polaren Verbb. führen, Licht durch Entfernung des Elektrons aus dem elektropositiven Element beschleunigend wirken kann. Im vorliegenden Fall würde diese Annahme folgendes Schema ergeben: 1. Hg + Strahlung = Hg^+ + Elektron, 2. Elektron + NO_2 = NO_2^-, 3. NO_2^- + Hg = $HgNO_2$ + Elektron etc. Aus den Verss. kann errechnet werden, daß eine derartige Kette 10^8 Moleküle bilden würde. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 196—201; Trans. Faraday Soc. **21**. 569—72. Chicago, Univ.) LESZ.

Wilfrid Taylor, *Die physikalische Vorgeschichte der Lichtempfindlichkeit von Chlor.* (Vgl. Proc. Univ. Durham **7**. 67; C. **1926**. I. 2880.) Vf. versucht die Ggw. aktivierter Moleküle auf opt. Wege nachzuweisen. Die Aktivierung des *Chlor* hat man sich so vorzustellen, daß als Folge von Elektronensprüngen die Lage der Kerne u. damit das Trägheitsmoment so verändert wird, daß das ganze System weniger beständig wird. Dabei ist eine Verkleinerung der „quasielektr." zurücktreibenden Kräfte bei kleinen Schwingungen zu erwarten, u. als Funktion des unbekannten Wertes dieser Verkleinerung läßt sich die bei Anwesenheit aktivierter Moleküle zu erwartende Änderung des Brechungsindex sowie der DE. des Mediums darstellen. Um die Änderung des Brechungsindex bei Chlor nachzuweisen, arbeitet Vf. mit einem Jaminschen Interferometer von 150 cm Rohrlänge. Zur Erzeugung der Interferenzstreifen dient die Natrium-D-Linie, die für die Aktivierung unwirksam ist. Die aktivierende Beleuchtung wurde von einer 1000-Kerzen-Fadenlampe u. einem an violetten Strahlen reichen Bogen geliefert. Sämtliche Ergebnisse waren negativ, woraus zu schließen ist, daß der Prozentsatz der aktivierten Moleküle außerordentlich gering ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 261—67; Trans. Faraday Soc. **21**. 614—19.) LESZYNSKI.

Ronald G. W. Norrish, *Die Rolle des Wassers bei der Photosynthese des Chlorwasserstoffs.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 2316; C. **1926**. I. 1367.) Zur Stützung seiner Hypothese von der katalyt. Wrkg. des Wassers an der Gefäßoberfläche schildert Vf. die Ergebnisse von Unterss., die an anderer Stelle ausführlicher veröffentlicht werden sollen. Nach Behandlung mit Ammoniak von niedrigem Druck bleibt eine hartnäckig an der Oberfläche haftende Schicht zurück, die durch belichtetes Chlor entfernt werden kann. Dies stützt die Erklärung der Induktionsperiode als Wrkg. einer Oberflächenvergiftung. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 205—13; Trans. Faraday Soc. **21**. 575—80. Cambridge, Laboratory of Physical Chemistry.) LESZYNSKI.

A. J. Allmand, *Ein Vorschlag zur Deutung des Mechanismus der Ozonchlorreaktion.* Nach den Verss. von NORRISH u. RIDEAL (Journ. Chem. Soc. London **127**. 787; C. **1925**. II. 139) ist wahrscheinlich bei der *Ozon-Chlor-Rk.* auch mit der Zers. der O_3-Moleküle durch angeregte O_2-Moleküle zu rechnen. Vf. gibt einen Mechanismus, der diesen Umstand berücksichtigt u. den Verlauf der experimentellen Kurve (vgl. BONHOEFFER, Ztschr. f. Physik **13**. 94; C. **1923**. I. 1018) rechtfertigt. Hierbei muß angenommen werden, daß die Lebensdauer aktivierter Cl_2- u. O_2-Moleküle lang ist im Vergleich mit der Zeit zwischen B. u. Zusammenstoß mit einem O_2- bezw. O_3-Molekül. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 245—49; Trans. Faraday Soc. **21**. 603—06. London, Univ. Kings College.) LESZYNSKI.

R. O. Griffith und **A. Mc Keown**, *Die photochemische und thermische Ozonzersetzung.* Vff. stellen die experimentellen Ergebnisse über die *Ozon*zers. im sichtbaren (vgl. KISTIAKOWSKI, Ztschr. f. physik. Ch. **117**. 337; C. **1926**. I. 562) u. ultravioletten Licht (vgl. WARBURG, Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 644; C. **1913**. II. 564) u. über die therm. Zers. (GRIFFITH u. MC KEOWN, Journ. Chem. Soc. London **127**. 2086; C. **1926**. I. 563) gegenüber. Über den Einfluß indifferenter Gase auf die Zerfallsgeschwindigkeit ist zu sagen, daß die Wrkg. von Ar auf die photochem. Zers. im sichtbaren Licht zwischen der von He u. H liegt, während sie in der therm. Rk. die Wrkg. der beiden Gase übertrifft; CO_2 übt auf die therm. Zers. einen relativ großen Einfluß aus, auf die photochem. nur einen geringen. Der Einfluß von H_2 ist bei beiden Rk.-Typen von der gleichen Größenordnung. Die Abhängigkeit des Temp.-Koeffi-

zienten von der Wellenlänge steht in Übereinstimmung mit der Theorie von Tolman (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2290; C. **1924**. I. 2406). Für die beiden photochem. Rkk. u. für die therm. Rk. wird der primäre Schritt eine Aktivierung eines O_3-Moleküls sein, deren Art natürlich für die photochem. u. therm. Rkk. verschieden sein wird. Trotz der qualitativen Ähnlichkeiten kann der weitere Rk.-Verlauf in den einzelnen Fällen ein verschiedener sein. Vff. stellen die Mechanismen gegenüber, die von Griffith u. Mc Keown (l. c.) für die therm. Zers., von Griffith u. Mc Willie (Journ. Chem. Soc. London **123**. 2767; C. **1924**. I. 541) für die Zers. im sichtbaren u. von Warburg (l. c.) für die Zers. im ultravioletten Licht vorgeschlagen wurden. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 236—44; Trans. Faraday Soc. **21**. 597—602. Liverpool,, Univ., Muspratt Lab. of Physic. and Electro-Chemistry.) Leszynski.

H. Kautsky, *Über Reaktionsleuchten.* Zusammenfassung der gemeinsam mit **Zocher** aus Unterss. an Permutoiden (vgl. Kautsky u. Herzberg, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **147**. 81; C. **1925**. II. 1835) gewonnenen Ergebnisse, nach denen das Reaktionsleuchten als eine Umkehrung einer photochem. bezw. einer sensibilisierten photochem. Rk. aufzufassen ist. (Vgl. Kautsky u. Neitzke, Ztschr. f. Physik **31**. 60; C. **1925**. I. 1950.) (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 230—33; Trans. Faraday Soc. **21**. 591—94. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physik. Chemie.) Leszynski.

E. K. Rideal, *Der gegenwärtige Stand der Photochemie. Eine Zusammenfassung der allgemeinen Diskussion, im Auftrag des Vorstandes der Faraday-Society verfaßt.* Es herrscht mehr Verschiedenheit als Einmütigkeit der Meinungen über den Verlauf photochem. Rkk. Bei Betrachtung der Mannigfaltigkeit von Schicksalen, die einem angeregten Molekül bevorstehen können, ist es erstaunlich, wie oft das Stark-Einsteinsche Gesetz erfüllt ist. — Es scheint, daß photochem. Schwellen tatsächlich existieren, deren Wert allerdings nicht notwendig mit dem Maximum oder der „unteren Grenze“ in der Absorptionsbande eines komplexen Moleküls zusammenfällt. — Die Lebensdauer angeregter Moleküle liegt bei 10^{-7} bis 10^{-8} Sekunden, während für angeregte Atome längere Zeiten in Frage kommen können. — Die Frage, was bei Zusammenstößen mit aktivierten Molekülen geschieht, ist noch wenig geklärt. — Das Güteverhältnis ist von der Intensität der anregenden Strahlung abhängig, u. es ist sogar möglich, daß man zu verschiedenen Resultaten kommt, je nachdem, ob man die Intensität des auffallenden Lichts variiert, oder ob man mit intermittierender Belichtung arbeitet. Auch dieser Punkt ist noch nicht geklärt. — Ebenso ist es noch nicht sicher, ob es sich bei dem akt. Wasserstoff von Cario u. Franck um atomaren Wasserstoff handelt, um ein unbeständiges Quecksilberhydrid oder um ein aktiviertes Wasserstoffmolekül. (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 313—19; Trans. Faraday Soc. **21**. 652—56.) Leszynski.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

Warren C. Vosburgh, *Die Anwendbarkeit der Wolffschen Temperaturformel auf das Westonnormalelement.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 1255. 2531; C. **1925**. II. 640. **1926**. I. 594.) Die EKK. einer Anzahl von Westonnormalelementen mit neutralen u. schwach sauren Elektrolyten wurden zwischen 15 u. 40° in Abständen von 5° gemessen. Außerdem wurden zwischen 25 u. 35° auch Elemente mit 0,02 bis 0,08-mol. H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten gemessen. Es wurde gefunden, daß die von Wolff (Bureau fo Standards, Bull. **5**. 326 [1908]) aufgestellte Temperaturformel:
$E_t = E_{20} - 0{,}00004075\ (t - 20) - 0{,}000000944\ (t - 20)^2 + 0{,}0000000098\ (t - 20)^3$
in allen Fällen galt. Die Ggw. von Säure hat nur geringen oder gar keinen Einfluß auf den Temperaturkoeffizienten. (Journ. Opt. Soc. America **12**. 511—17. Newport [R. I.], Eppley Labor.) Josephy.

D. J. Brown und **Ralph F. Tefft**, *Die Mangandioxyd-Permanganatelektrode.* Vff. untersuchen die Mangandioxyd-Permanganatelektrode in perchlorsaurer Lsg.,

um das Oxydationspotential genauer zu bestimmen. Die EK. der Zelle H_2, $HClO_4(m_1)$; $HClO_4$ (m_2), $KMnO_4$ (m_3), MnO_2 wurde bei 25° gemessen. Dabei spielt sich folgende Elektrodenrk. ab: $MnO_4' + 4\,H^+ + 3\,e = MnO_2 + 2\,H_2O$. Das beobachtete Elektrodenpotential $E = E_0 + (0,05915/3) \log (a_{MnO_4'}) (a_{H^+})^4$. Für die Aktivitätskoeffizienten des H-Ions in Perchlorsäure wurden die von SCATCHARD (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 641; C. **1925**. I. 2294) in HCl bestimmten Werte eingesetzt, da nach SCHUHMANN (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 58; C. **1924**. I. 1637) diese Werte bis zu 1,1-mol. Lsgg. einander gleich sein sollen. Es wurde bei den Berechnungen angenommen, daß für die Überführungszahlen von $HClO_4$ bei 25° u. endlichen Konzz. dieselben Werte gelten wie bei 18° u. unendlicher Verdünnung. Als Oxydationspotential der Rk. $MnO_4^- + 4\,H^+ + 3\,e = MnO_2 + 2\,H_2O$ wurde in 0,0250-mol. $HClO_4$-Lsg. bei 25° der Wert 1,586 V erhalten. Änderung in der Säurekonz. beeinflußt das Potential in der zu erwartenden Weise. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1128—32. Lincoln [Nebr.], Univ.) JOSEPHY.

Gösta Åkerlöf, *Untersuchungen von Sulfatlösungen. Experimentelle Methoden und Ergebnisse an Ketten ohne Berührungsstelle Flüssigkeit—Flüssigkeit.* Vf. mißt die EKK. der Ketten vom folgenden Typus:

I. Hg | Hg_2SO_4 | M_2SO_4 (c) | M_xHg | M_2SO_4 (c_1) | Hg_2SO_4 | Hg,

II. H_2 | H_2SO_4 (c_1), M_2SO_4 (c) | Hg_2SO_4 | Hg,

III. H_2 | M_2SO_4 (c), MOH (c_1) | M_xHg | MOH (c_1) | H_2,

worin M an Stelle von Li, K u. Na steht. Die zu den Messungen benutzten App. sind im Original beschrieben u. gezeichnet (vgl. auch HARNED, Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 676; C. **1925**. I. 2293). Die Messungen wurden bis zu Salzkonzz. von etwas über 1-n. für K_2SO_4, 5-n. für Na_2SO_4 u. 4-n. für Li_2SO_4 ausgeführt. Aus den EKK. der Ketten vom Typus I wurden die *Aktivitätskoeffizienten* von K_2SO_4, Na_2SO_4 u. Li_2SO_4 berechnet. Aus den Messungen der Ketten vom Typus II wurden die Aktivitätskoeffizienten von H_2SO_4 in Na_2SO_4-, K_2SO_4- u. Li_2SO_4-Lsgg. berechnet, u. aus den Messungen der Ketten vom Typus III wurden die Aktivitätskoeffizienten von *NaOH* u. *KOH* in ihren entsprechenden Sulfatlsgg. berechnet. Die Aktivitätskoeffizienten von H_2SO_4 u. den Hydroxyden in den entsprechenden Sulfatlsgg. wurden außerdem noch nach einer Näherungsgleichung ähnlich der von DEBYE u. HÜCKEL berechnet. Die Übereinstimmung zwischen den aus den Beobachtungen u. der Theorie errechneten Werten ist in allen Fällen gut, für die konzentrierteren Lsgg. im allgemeinen besser als für die verdünnten. In Tabellen sind die Meßdaten, die sich daraus ergebenden u. die nach der Theorie von HÜCKEL u. DEBYE berechneten Aktivitätskoeffizienten zusammengestellt. Die Konstanten der HÜCKELschen Gleichung für die Sulfate u. H_2SO_4 ergeben, daß das Sulfation ein größeres elektrostat. Moment besitzt als W. u. aus diesem Grunde eine Erhöhung der DE. des Lösungsm. bewirkt. Ferner ist das elektrostat. Moment des Sulfations in Ggw. von H- u. Li-Ionen größer als in Ggw. von Na- u. K-Ionen. Das deutet darauf hin, daß das elektrostat. Moment eines Ions durch die Ggw. eines anderen Ions beeinflußt werden kann, besonders in dem Falle, wo das ursprüngliche elektrostat. Moment des beeinflußten Ions sehr hoch ist. — Aus den Ergebnissen der 3 Arten von Ketten wurde das Ionenaktivitätsprod. von *W.* in den Salzlsgg. berechnet. Bei einer gegebenen Konz. ergab es sich größer in K_2SO_4-Lsg. als in Na_2SO_4-Lsg. analog wie bei den Chloriden (vgl. HARNED, Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 930; C. **1925**. II. 142). Nach den Ergebnissen scheint es, daß die Quadratwurzel aus dem Ionenkonzentrationsprod., $\sqrt{c_H\, c_{OH}}$, durch die erste Zugabe von Sulfaten stark erhöht wird, u. zwar etwas stärker durch Na_2SO_4 als durch K_2SO_4. In Na_2SO_4-Lsgg. erreicht die Größe $\sqrt{c_H\, c_{OH}}$ ein Maximum $(3,6 \times 10^{-7})$ bei 1,5-mol. u. nimmt dann mit zunehmender Salzkonz. wieder etwas ab. Bei K_2SO_4 wurde kein Extremum beobachtet, da bei 0.7-mol. Lsg. dieses Salzes schon Sättigung

erreicht wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1160—76. Philadelphia [Penns.], Univ.) JOSEPHY.

F. F. Colcord, E. F. Kern und **J. J. Mulligan**, *Die Leitfähigkeit von Elektrolyten, welche bei der elektrolytischen Trennung von Silber und Gold gebraucht werden.* NH_4NO_3 hat einen großen Einfluß auf die Leitfähigkeit von $AgNO_3$-$Cu(NO_3)_2$-Lsgg. u. auf die Art des abgeschiedenen Silbers u. zwar fördert es die Abscheidung in konz. Lsgg. von $AgNO_3$ u. $Cu(NO_3)_2$. Die Erhöhung der Leitfähigkeit geht bis zu einer Konz. von 165 g NH_4NO_3 pro Liter. Aus Lsgg. mit geringem Cu- u. Ag-Gehalt wird das Ag in feinen Krystallen abgeschieden. (Mining and Metallurgy **7**. 227.) ENSZLIN.

Heinrich Goldschmidt und **Erling Mathiesen**, *Die Alkoholyse von Salzen schwacher Basen mit schwachen Säuren in Äthyl- und Methylalkohol und die Dissoziationskonstanten der Basenionen.* Für eine Reihe von Salzen, bestehend aus schwachen Basen u. schwachen Säuren wurde die Alkoholyse in A. u. CH_3OH gemessen (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **99**. 116; **112**. 423; C. **1922**. I. 634. **1924**. II. 2737). — K_B ist als die Dissoziationskonstante einer Kationsäure (vgl. BRÖNSTEDT, Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**. 718; C. **1924**. I. 457) zu verstehen. Je stärker der bas. Charakter ausgeprägt ist, um so kleiner wird K_B ausfallen. — In nachfolgender Zusammenstellung sind die Mittelwerte für K_B in A. u. CH_3OH, sowie in W. aufgeführt. Die K_B-Werte in wss. Lsg. sind aus den Affinitätskonstanten der betreffenden Base durch Division in $1{,}2 \cdot 10^{-14}$, der Affinitätskonstante des W. bei 25° berechnet. — Alle Verss. sind bei 25° ausgeführt. — Die Basenionen sind in CH_3OH in allen Fällen weniger dissoziiert als in A. u. in W. In A. ist die Dissoziationskonstante der Basenionen in einigen Fällen kleiner, in anderen größer als in W. — Zusatz von W. zu den Alkoholen drängt die Alkoholyse zurück. Die Dissoziationskonstanten der Basenionen in alkoh. Lsgg. können durch Wasserzusätze in verschiedener Weise beeinflußt werden. — Bei den Verss. in A. wurden als Säuren *Trichlorbuttersäure, Dichloressigsäure, 1,2,4-Dinitrobenzoesäure, 1,3,5-Dinitrobenzoesäure, Salicylsäure, m-Nitrobenzoesäure* u. *Benzoesäure* angewandt, deren Affinitätsgrößen, sowie die λ_∞-Werte ihrer Na-Salze für $n = 0, = 1$ u. $= 3$ angegeben werden. — Der für *1,3,5-Dinitrobenzoesäure* früher (l. c.) aus der Leitfähigkeit in A. mit $n = 3$ ber. Wert $8{,}16 \cdot 10^{-9}$ ist wohl zu niedrig; aus der alkoholyt. Konstante des Anilinsalzes (13,6), indem $K_B = 2 \cdot 10^{-6}$ gesetzt wurde, wird $1{,}08 \cdot 10^{-8}$ berechnet. — Bei den Verss.

Base	K_B			Base	K_B		
	C_2H_6O	CH_4O	H_2O		C_2H_6O	CH_4O	H_2O
Anilin	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	*Methylanilin* .	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	$3{,}55 \cdot 10^{-6}$	$5{,}7 \cdot 10^{-5}$
o-Toluidin . .	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	*Äthylanilin* .	$4{,}7 \cdot 10^{-5}$	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$
m-Toluidin . .	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	$6{,}1 \cdot 10^{-7}$	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$	*Benzylanilin* .	$6{,}6 \cdot 10^{-5}$	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$	—
p-Toluidin . .	$5{,}4 \cdot 10^{-7}$	$2{,}8 \cdot 10^{-7}$	$6{,}9 \cdot 10^{-6}$	*Dimethylanilin*	$4 \cdot 10^{-5}$	$6{,}3 \cdot 10^{-6}$	$6{,}7 \cdot 10^{-6}$
o-Chloranilin .	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$	—	*Pyridin* . . .	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$	$2{,}9 \cdot 10^{-6}$	$5{,}7 \cdot 10^{-6}$
m-Chloranilin .	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	*α-Picolin* . .	$2{,}9 \cdot 10^{-6}$	$5{,}7 \cdot 10^{-7}$	$2{,}6 \cdot 10^{-6}$
p-Chloranilin .	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	*β-Picolin* . .	$1{,}3 \cdot 16^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$
o-Bromanilin .	$8{,}3 \cdot 10^{-4}$	$3{,}6 \cdot 10^{-4}$	—	*s-Kollidin* . .	$9{,}1 \cdot 10^{-8}$	$1{,}9 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
m-Bromanilin .	$6{,}9 \cdot 10^{-5}$	$3{,}8 \cdot 10^{-5}$	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	*Aldehydkollidin*	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$	$2{,}4 \cdot 10^{-7}$	—
p-Bromanilin .	$2{,}9 \cdot 10^{-5}$	$1{,}56 \cdot 10^{-5}$	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	*Chinolin* . .	$2{,}6 \cdot 10^{-5}$	$6{,}9 \cdot 10^{-6}$	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$
α-Naphthylamin	$7{,}8 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	*Chinaldin* . .	$3{,}4 \cdot 10^{-6}$	$8{,}6 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$
β-Naphthylamin	$4{,}6 \cdot 10^{-6}$	$2{,}85 \cdot 10^{-6}$	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$	*Imidazol* . .	$2 \cdot 10^{-8}$	$7{,}3 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$

in CH_3OH wurden die Säuren *Salicylsäure, 1,2,4-* u. *1,3,5-Dinitrobenzoesäure* u. *Dichloressigsäure* angewandt. Neu bestimmt wurde *Benzoesäure*, $K = 3{,}79 \cdot 10^{-10}$; λ_∞ (Mittel) des Na-Salzes 90,9 u. *Phenylessigsäure*, $K = 3{,}97 \cdot 10^{-10}$; λ_∞ (Mittel) des Na-Salzes 90,0. Die Best. der Affinitätskonstanten dieser Säuren geschah durch Best. der alkoh. Konstanten K der Anilinsalze. — In der Diskussion der Resultate wird der Einfluß der Konst. u. des Lösungsm. auf die Stärke der Basen eingehend erörtert. Über den

Einfluß von W.-Zusätzen auf die Alkoholyse von Salzen vgl. die Ausführungen u. tabellar. Zusammenstellungen im Original. Vff. kommen dabei zu dem Resultat, daß die Änderung der Alkoholyse mit steigender W.-Konz. des Alkohols, sowohl von der Änderung der Dissoziationsverhältnisse der Säure, wie auch von der der Dissoziationsverhältnisse des Basenions abhängt. Erstere wirkt immer der Alkolyse entgegen, u. zwar bei verschiedenen Säuren fast immer in gleicher Stärke. Die Änderung der Dissoziationsverhältnisse des Basenions ist dagegen von der Individualität der Base abhängig. Sie kann in verschiedener Stärke u. in verschiedener Richtung vor sich gehen. Einer der bestimmenden Faktoren scheint das Verhältnis der Dissoziationskonstanten der Basenionen in W. u. in dem betreffenden Alkohol zu sein. (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 439—73. Oslo, Univ.) BUSCH.

Wilhelm Klemm und **Wilhelm Biltz**, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Leitfähigkeit von Salzschmelzen.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **110**. 318; C. **1924**. II. 1894.) Vff. bestimmen die *Leitfähigkeit* einer weiteren Reihe geschmolzener Chloride. Die Messungen an *HgCl* wurden in einem besonderen App. ausgeführt, um durch Zersetzungserscheinungen auftretende Fehler möglichst auszuschalten; k_{529} 1,00; k_{540} 1,03. $HgCl_2$: k_{294} 0,82; k_{350} 1,10 (vgl. auch v. HEVESY, Kong. Danske Vitensk. Meddelelser **3**. 13; C. **1923**. III. 472). Bei HgJ_2 bestätigen Vff. die Angaben von v. HEVESY u. beobachten den negativen Temperaturkoeffizienten weiter bis 400°, hingegen ergaben die Absolutwerte der hier gefundenen Leitfähigkeiten einen ca. dreimal höheren Wert. YCl_3: k_{714} 0,40; k_{875} 0,73; festes YCl_3: k_{684} 0,07. F. elektrolyt. bestimmt 704°. $LaCl_3$: k_{868} 1,13; k_{1005} 1,55. $SnCl_2$: k_{263} 0,89; k_{411} 1,72; festes $SnCl_2$: $k_{220-244}$ $0{,}2 \cdot 10^{-2}$ bis $1{,}4 \cdot 10^{-2}$. Messungen an $CaCl_2$: k_{795} 1,99; k_{966} 2,59 bestätigen die Angaben von ARNDT (Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 337; C. **1906**. I. 1816. ARNDT u. GESSLER, Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 662; C. **1908**. II. 1405), was eine Zusammenstellung von dessen Resultaten mit denen der Vff. zwecks Vergleich sämtlicher Chloride ermöglicht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 225—34.) ULMANN.

Wilhelm Klemm, *Dichtemessungen an geschmolzenen Chloriden.* Unter Mitarbeit von **Joachim Rockstroh**. (Vgl. vorst. Ref.) Zur *Dichtemessung* benutzen Vff. ein von E. BRUNNER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **38**. 350; C. **1904**. I. 704) angegebenes u. von W. BILZ u. A. VOIGT (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **126**. 39. **133**. 277; C. **1923**. I. 1211. **1924**. I. 2072) weiter ausgearbeitetes Verf., bei welchem die zu untersuchende Substanz unter Ausschluß von Feuchtigkeit u. Luft in ein Gefäß eingeschmolzen, u. bei verschiedenen, über dem F. liegenden Tempp., der Stand des Meniskus der Schmelze beobachtet wird. Nach Best. des Gewichtes des Meßröhrchens voll u. leer u. nach Austarieren desselben mit W., läßt sich die gesuchte D. errechnen. Vff. erweitern dieses Verf., so daß es möglich ist, DD. von zersetzlichen u. sublimierenden Stoffen im Schmelzfluß bis zu 1000° zu bestimmen. Vff. finden: *CuCl* $D^{422}{}_4$ 3,677, *TlCl* $D.^{430}{}_4$ 5,628, *RbCl* $D.^{714}{}_4$ 2,252, $SnCl_2$ $D.^{245}{}_4$ 3,394, $ZnCl_2$ $D.^{318}{}_4$ 2,532, $MgCl_2$ $D.^{712}{}_4$ 1,682, $BeCl_2$ $D^{416}{}_4$ $1{,}51_8$ YCl_3 $D.^{700}{}_4$ 2,52, $LaCl_3$ $D.^{860}{}_4$ $3{,}15_5$, $ScCl_3$ $D.^{ca.1000}{}_4$ $1{,}63 \pm 0{,}01$, *HgCl* $D.^{525}{}_4$ 5,90, $ThCl_4$ $D.^{765}{}_4$ 3,30—3,35. — In einem mit Petroleum gefüllten Pyknometer bestimmen Vff. die D.D. einiger fester Chloride: $SnCl_2$ $D.^{25}{}_4$ 3,950; 3,949, $ScCl_3$ $D.^{25}{}_4$ $2{,}38_2$; $2{,}39_4$, YCl_3 $D.^{25}{}_4$ $2{,}66_2$; $2{,}67_2$, $LaCl_3$ $D.^{25}{}_4$ $3{,}82_4$; $3{,}81_3$. — Während der Dichtemessungen vorgenommene F.-Bestst. ergaben als wahrscheinlichste Werte: $BeCl_2 \leqq 416 \pm 2°$, $ZnCl_2$ $318 \pm 2°$, HgCl $\sim 525°$, $YCl_3 \leqq 700 \pm 5°$, $ThCl_4 \leqq 765 \pm 2°$. (Für *CuCl* bestimmen Vff. $D.^{25}{}_4$ 4,14.) (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 235—51.) ULMANN.

Wilhelm Klemm, *Messungen an Indiumhalogeniden.* I. (Vgl. vorst. Ref.) Die verschiedenen bestimmten Konstanten werden von Vf. nur so weit sicher gestellt, als es zur Charakterisierung der einzelnen Verbb. notwendig ist, wobei auf besondere Genauigkeit verzichtet wird. — $InCl_3$, F. $586 \pm 3°$; Schmelze gelblich, durchsichtig; k_{594} $0{,}41_7$, k_{694} $0{,}32_8$; $D.^{586}{}_4$ 2,14; $InCl_3$ fest, farblos; $D.^{25}{}_4$ 3,46. — $InBr_3$, F. $436 \pm 2°$;

Schmelze schwachbraun, durchsichtig; k_{445} 0,16$_7$, k_{540} 0,15$_7$; D.$^{436}_4$ 3,12; $InBr_3$ fest, farblos. — *InJ_3*, F. 210 ± 2°; Schmelze dunkelbraun, undurchsichtig; k_{221} 0,054, k_{372} 0,096; D.$^{210}_4$ 3,82; InJ_3 fest, gelblich. — *$InCl_2$*, F. ca. 235°, oft beobachtet man sehr große Schmelzintervalle, was wohl auf eine Zers. bei höherer Temp. zurückzuführen ist. Schmelze gelb, bei höherer Temp. braun, durchsichtig. k_{356} 0,47, k_{507} 0,72; D.$^{235}_4$ 3,05. $InCl_2$ fest, farblos; D.$^{25}_4$ 3,62. — *InCl*, F. 225 ± 1°; Schmelze dunkelrot, undurchsichtig; k_{242} 0,97, k_{351} 1,66; D.$^{225}_4$ 3,74. Das feste InCl tritt in zwei Modifikationen auf. Beim Erstarrenlassen der Schmelze, wegen Lichtempfindlichkeit des InCl im Dunkeln, u. längerem Stehen finden sich nur citronengelbe Krystalle vor. Beim langsamen Erwärmen tritt eine himbeerrote Form auf. Der Umwandlungspunkt der beiden enantiotropen Formen dürfte nahe bei 120° liegen; D.$^{25}_4$ 4,19. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 252—66.) ULMANN.

Wilhelm Biltz und **Wilhelm Klemm**, *Über das elektrische Leitvermögen und den Molekularzustand geschmolzener Salze.* (Vgl. vorst. Ref.) Für den Vergleich von *Schmelzleitfähigkeiten* erweist sich die Benutzung des molaren Leitvermögens $\mu = \varkappa V$, oder weiter des Äquivalentleitvermögens $\mu/n = \varkappa \cdot V/n$ gegenüber dem spezif. Leitvermögen $\varkappa$ von entschiedenem Vorteil. Bezogen werden die Leitfähigkeiten zunächst auf den F., da der Kp. vieler Verbb. noch nicht sicher festliegt. Bei Veranschaulichung der Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens unterscheiden Vff. den „absoluten Temperaturkoeffizienten", den Leitfähigkeitszuwachs pro Grad, $a = \frac{\mu_2/n - \mu_1/n}{t_2 - t_1}$ u. den „relativen Temperaturkoeffizienten $c = a \cdot n/\mu_1$, welcher unabhängig davon ist, ob Mole oder Äquivalente gewählt werden. Tabellar. u. graph. stellen Vff. die spezif. u. Äquivalentleitfähigkeiten von 30 *Chloriden* u. 15 *Fluoriden, Bromiden* u. *Jodiden* zusammen. Es zeigt sich, daß die Leitfähigkeitskurven der Hauptgruppen des period. Systems in den höchsten Temperaturgebieten (600—1100°), die der „Nebengruppen" im mittleren (300—700°) u. die der „ungesätt. Verbb." im tiefsten (200 bis 600°) Temperaturgebiet liegen. Als zu den „Nebengruppen" gehörig betrachten Vff. die Halogenide von Cu^{I}, Ag, Au^{I}; Zn, Cd, Hg^{II} u. Ga^{III}, In^{III}, Tl^{III}. Unter „ungesätt. Verbb." werden solche Verbb. verstanden, in welchen die Gruppenvalenzzahl eines Ions unterschritten wird. Anschließend bringen Vff. eine Zusammenstellung von Leitfähigkeiten einiger O-haltiger Verbb. einwertiger Kationen. — Wie schon früher (BILTZ, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **133**. 312; C. **1924**. I. 2073) betont, zeichnen sich die zwei natürlichen Extreme des Leitvermögens deutlich ab; beim Ordnen der ersten sechs Hauptgruppen nach dem period. System lassen sich durch eine von links oben nach rechts unten gehende Trennungslinie die guten ($\varkappa$ = 1—0,1) von den schlechten ($\varkappa < 10^{-5}$) Leitern trennen. Durch neues Beweismaterial bestätigen Vff. die Sätze, daß das niedrigere Chlorid eines Metalles besser leitet als ein höheres Chlorid desselben Metalles, u. daß schlechte Leiter u. Isolatoren relativ niedrig, gute Leiter verhältnismäßig hoch schmelzen. Die letztere Beziehung gilt aber nicht beim Vergleich guter Leiter unter sich, überhaupt findet sich hier kein regelmäßiger Zusammenhang zwischen Schmelzbarkeit u. Leitvermögen. — Der Einfluß des Anionenwechsels ist bei den Chloriden, Bromiden u. Jodiden des Na u. K auffällig klein, was besonders beim Vergleich der Äquivalentleitfähigkeiten hervortritt; die Fluoride stehen abseits. An einigen Beispielen veranschaulichen Vff. den Wechsel des Anioneneinflusses. Bei Ag, In u. Pb leiten die Chloride am besten, von den schlecht leitenden Halogeniden des Hg u. Al leiten die Jodide besser. Mehrfach, so bei Na, Ag u. Al, steht Br nicht in der Mitte der Halogene. Eine tabellar. Zusammenstellung der absoluten Temperaturkoeffizienten zeigt, daß die α-Werte sämtlicher Alkalisalze nicht sehr verschieden sind; ebenso gleichen einander die Erdalkalimetallchloride, $MgCl_2$ steht abseits. Es fällt auf, daß die Temperaturkoeffizienten mit wachsender Nummer der Hauptgruppe sinken, von 0,16 bis 0,05. In den Nebengruppen sind die α-Werte

durchweg kleiner, dreimal tritt ein negativer Temperaturkoeffizient auf. Bei den ungesätt. Verbb. ist das verhältnismäßig steile Ansteigen u. die stärkere Divergenz der Kurven bemerkenswert.

Der Einteilung der Schmelzen salzartiger Verbb. in gute u. schlechte Leiter entspricht ihr Zustand: Es sind im Extremfalle *Ionenschmelzen* oder *Molekülschmelzen.* Bei den dazwischen liegenden Fällen ist die Ionenbeweglichkeit u. der Dissoziationsgrad zu berücksichtigen. Erstere erscheint durch die stoffliche Eigenart des Schmelzelektrolyten u. durch die Temp. beeinflußt. Was den Dissoziationsgrad betrifft, so ist stets mit einem Nebeneinander von Moll. u. Ionen zu rechnen, wobei in einigen Fällen durch Temperaturerhöhung Verminderung des Dissoziationsgrades hervorgerufen wird, während im allgemeinen, bei schlechten Leitern, eine Vergrößerung zu beobachten ist. — Auf Grund ihrer Unterss. beurteilen Vff. den Zustand geschmolzener Salze wie folgt: Gruppe I: *HCl* verflüssigt, fast vollständig aus Moll. Geschmolzene *Alkalimetallhalogenide,* fast vollständig aus Ionen. *CuCl* u. *Ag-Halogenide,* Ionenschmelzen. — Gruppe II: $BeCl_2$, im wesentlichen Moll. *Erdalkalichloride,* weitgehend dissoziiert; bei $MgCl_2$ ist der molekulare Anteil wesentlich größer. $ZnCl_2$, Hauptanteil molekular. $CdCl_2$, mit der Temp. scheint der molekulare Anteil u. auch eine Ionendeformation zu wachsen. HgJ_2 Zunahme der Moll. mit der Temp. $HgBr_2$, wenig Ionen. $HgCl_2$, fast ionenfreie Molekülschmelze. *HgCl,* weitgehend aus Ionen. — Gruppe III: BCl_3, keine nachweisbaren freien Ionen. *Al-Halogenide,* im wesentlichen Moll. $ScCl_3$, YCl_3 u. $LaCl_3$, dissoziiert. $InCl_3$, nur zum Teil Moll., Wachsen derselben bei steigender Temp.; $InBr_3$, ebenso, nur weniger ausgeprägt; InJ_3, vorzugsweise Moll. *InCl* u. $InCl_2$, stärker dissoziiert als $InCl_3$. $TlCl_3$, fast nur Moll. *TlCl,* im wesentlichen Ionen. — Gruppe IV: CCl_4, $SiCl_4$, $TiCl_4$, $GeCl_4$ u. $SnCl_4$, Dissoziationsgrad prakt. Null. $PbCl_4$, Dissoziationsgrad äußerst klein. $ThCl_4$, nicht vollkommene Ionenschmelze. $PbCl_2$, $PbBr_2$ u. $SnCl_2$, im wesentlichen Ionen. $BiCl_3$, UCl_4 u. die *Chloride* von *Cr, Fe, Mn, Co, Ni* u. *Pd* Ionenbildner. Die übrigen Glieder dieser Gruppe bestehen im Schmelzzustand aus Moll. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 267—94.) UL.

Wilhelm Klemm, *Dichte und Molekularzustand geschmolzener Salze.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. wertet die *Raumerfüllung* von Salzschmelzen zur Aufklärung ihres inneren Aufbaues aus, wodurch die aus den Leitfähigkeiten gezogenen Schlüsse bestätigt werden. Die Unterss. gründen sich auf die Annahme, daß Molekülschmelzen ein „vergleichsweise" großes, Ionenschmelzen ein kleines Mol.-Vol. besitzen; Schmelzen, die sowohl Ionen wie Moll. in erheblichen Anteilen besitzen, sollten mit ihren Mol.-Voll. in der Mitte stehen. Um Werte bei „übereinstimmenden" Zuständen zu erhalten, rechnet Vf. sowohl mit dem Mol.-Vol. beim F., wie auch mit den Werten für $^3/_4\ T_{Kp.}$; beide Berechnungsarten geben keine grundsätzlichen Verschiedenheiten. Trägt man die Mol.-Voll. der geschmolzenen Chloride in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Kations auf, so erhält man eine schwach ansteigende Kurve, u. man ersieht deutlich den für die Schmelzen der Hauptgruppen charakterist. allmählichen Übergang von Molekülformen über unvollkommen dissoziierte Zwischenglieder zu den Ionenschmelzen, ein Herausfallen einzelner Stoffe ist nicht zu bemerken. Die Nebengruppen ergeben gleichfalls nur schwach ansteigende Kurven, doch ist hier das Mol.-Vol. sehr wesentlich durch die Wertigkeit beeinflußt; das gleiche gilt auch für die „ungesätt. Verbb.".

Wie das Mol.-Vol. gestattet auch der *Ausdehnungskoeffizient* α eine Prüfung der Konst. von Schmelzen. Tabellar. stellt Vf. die α-Werte einer großen Zahl von geschmolzenen Halogeniden zusammen. Für Molekülschmelzen ist $\alpha > 80 \cdot 10^{-5}$. Bei den Ionenschmelzen zeigen die Alkalihalogenide ein besonders regelmäßiges Verh., die α-Werte aller K-, Rb- u. Cs-Halogenide liegen sehr nahe bei $40 \cdot 10^{-5}$; sie fallen, wenn man über die Na- zu den Li-Salzen übergeht, auf ca. $28 \cdot 10^{-5}$. Die Werte für die Fluoride liegen durchweg tiefer. Es zeigt sich, daß in den Molekülschmelzen dem lockeren Zusammenhang große therm. Ausdehnung entspricht, bei Ionenschmelzen

finden sich kleine α-Werte entsprechend den starken, der Wärmeausdehnung entgegenwirkenden Coulombschen Kräften. So erklärt sich auch, daß die Ausdehnungskoeffizienten bei den Anfangsgliedern, den Li- u. Na-Salzen u. den Fluoriden (verminderte Bornsche Abstoßung) u. besonders bei den Salzen mit doppelt geladenen Ionen (vermehrte Coulombsche Kräfte) kleiner sind als bei den einwertigen Alkalimetallsalzen mit hohem At.-Gew. des Kations.

Um die Mol.-Voll. der Schmelzen mit denen der krystallisierten Stoffe zu vergleichen, ordnet Vf. wie vorher die Mol.-Voll. der krystallisierten Chloride der Hauptgruppe bei Zimmertemp. den Ordnungszahlen des Kations zu (als Mol.-Vol. des *CuCl* wird 23,9 gefunden). Als erstes ist der unregelmäßige Verlauf der Werte festzustellen, weiter lassen sich ausgesprochene Minima im Mol.-Vol. bei $MgCl_2$, $AlCl_3$ u. $ZrCl_4$ erkennen, offenbar haben diese Verbb. u. alle Chloride ihrer Gruppe mit höherem Mol.-Gew. Ionengitter, während die ihnen vorausgehenden Molekülgitter besitzen. Der Unterschied gegenüber den Schmelzen ist ein doppelter: Einmal ist der Übergang sprunghaft; Zwischenglieder, wie sie für die Schmelzen so bezeichnend sind, scheinen unter den festen Chloriden der Hauptgruppe nicht aufzutreten. Ferner sind die Stellen, an denen erstmalig Ionengitter auftreten, gegenüber den Schmelzen verschoben. Die festen Chloride der Nebengruppen zeigen ganz ähnliche Erscheinungen wie die Schmelzen, das gleiche gilt für die „ungesätt. Verbb.". Charakterist. ist für die Nebengruppenhalogenide, daß ganz allgemein die FF. niedriger liegen als in den Hauptgruppen, obwohl die Mol.-Voll. kleiner, also die zwischen den Ionen wirksamen Kräfte größer sind. Es scheint dies ein charakterist. Merkmal der Deformationseinflüsse zu sein. Eine Zusammenstellung der Quotienten aus Mol.-Vol. (fest) bei Zimmertemp. u. Mol.-Vol. (fl.) beim F. (vgl. R. LORENZ u. W. HERZ, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **145**. 88; C. **1925**. II. 1014) zeigt, daß $MV_{\text{fest}}/MV_{\text{fl.}}$ bei Molekülschmelzen mit $\alpha > 80 \cdot 10^{-5}$ um den Wert 0,85, bei den Übergangsgliedern, $\alpha = 45$ bis $75 \cdot 10^{-5}$ um 0,82 schwankt. Bei den Ionenschmelzen mit $\alpha = 24$—$42 \cdot 10^{-5}$, den Alkalihalogeniden, liegt der Mittelwert bei 0,76, während die ebenfalls gut leitenden Schmelzen mit $\alpha < 30 \cdot 10^{-5}$ Quotienten nahe bei 0,86 ergeben. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 295—313. Hannover, Techn. Hochsch.) ULMANN.

G. Grube und **L. Schlecht**, *Über das elektrochemische Verhalten des Chroms. II. Mitt. Die Gleichgewichtspotentiale* Cr/Cr^{++} *und* Cr^{++}/Cr^{+++}. (I. vgl. GRUBE, HEIDINGER u. SCHLECHT, Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 70; C. **1926**. I. 2539.) Messungen der Vff. zeigen, daß das *Gleichgewichtspotential* einer akt. *Cr*-Elektrode gegen nahezu neutrale 1,138-n. Chromosulfatlsg. bei $\varepsilon_h = -0{,}581$ V. liegt. Hieraus berechnet sich das Normalpotential Cr/Cr^{++} zu ca. $\varepsilon_h = -0{,}55$ Volt. Das Gleichgewichtspotential Cr^{++}/Cr^{+++} in neutraler Chromoacetatlsg. (0,02 Grammatome Cr im Liter, $Cr^{II}:Cr^{III} = 1:1$) wird gefunden zu $\varepsilon_h = 0{,}403 \pm 0{,}003$ V., in 0,003-n. schwefelsaurer Sulfatlsg. (0,1—0,3 Grammatome Cr im Liter, $Cr^{II}:Cr^{III} = 1:1$) zu $\varepsilon_h = -0{,}412 \pm 0{,}002$ V., u. in sehr schwach saurer Chloridlsg. (0,4 Grammatome Cr im Liter, $Cr^{II}:Cr^{III} = 1:1$) zu $\varepsilon_h = -0{,}454 \pm 0{,}002$ Volt. Beim Verdünnen der Chloridlsg. auf 0,02 Grammatome Cr im Liter finden Vff. $\varepsilon_h = -0{,}398 \pm 0{,}001$ V.; das Potential Cr^{++}/Cr^{+++} erweist sich also in der Chloridlsg. stark abhängig von der Cr-Konz. Ganz allgemein finden Vff., daß letzteres Potential mit wachsender Acidität der Lsg. edler wird. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 178—86. Stuttgart.) ULMANN.

Saul B. Arenson, **Pleasant Ernest Roller** und **D. J. Brown**, *Die Natur der Reaktionsfähigkeit von Aldehyden vom Standpunkt ihrer scheinbaren elektromotorischen Kraft.* Vff. messen die EK. wss. Lsgg. von *Acetaldehyd* u. *Chloralhydrat* mit verschiedenen Zusätzen gegen die Kalomelelektrode im roten Licht bei 25°. An Acetaldehyd u. NaOH n. Lsgg. ändern ihre EK. sehr schnell, in verdünnteren Lsgg. erreicht die EK. nach einigen Minuten ein negatives Maximum; Zusatz von Na-Acetat u. K-Oxalat sind ohne Einfluß. Saure Lsgg. geben keine reproduzierbaren Werte. Die verd. alkal.

Lsgg. ändern beim Stehen ihre Alkalität nicht, die Kondensationsgeschwindigkeit des Aldehyds verläuft anscheinend als Rk. 1. Ordnung. Die Zers. wss. Chloralhydratlsgg. führt bis zu einer gewissen maximalen [H˙], z. B. $6 \cdot 10^{-4}$ bei 0,06 mol. Chloralhydratlsg.; $^1/_{100}$-n. Säure behält bei mehrtägigem Stehen mit Chloralhydrat ihren Titer. Die EK. schwefelsaurer Chloralhydratlsgg., auch bei Ggw. von Trichloracetat, steigt in einigen Minuten zu einem Maximum, in alkal. Lsg. (0,06-n. $Ba(OH)_2$) geht sie durch ein negatives Maximum. Lsgg. von Chloralhydrat in 2-n. $Ba(OH)_2$ zersetzen sich fast momentan, in verdünnterem $Ba(OH)_2$ ist die Reaktionsgeschwindigkeit gut meßbar, läßt sich aber nicht ohne weiteres durch die Gleichung einer bimolekularen Rk. ausdrücken. Vff. erklären den Einfluß der [H˙] auf das chem. u. elektrochem. Verh. der Aldehyde durch Annahme des Gleichgewichts

$$\overset{R}{\underset{H}{}}\!>\!C{=}O \rightleftharpoons R{-}\dot{C}{-}OH \rightleftharpoons (R{-}C{-}O)' + H^{\cdot},$$

wobei die Konz. des reaktionsfähigen Radikals mit zweiwertigem C der [H˙] direkt proportional u. die scheinbare EK. bei 25° durch die Gleichung

$$E_a = E_0 - 0{,}06/\text{n.} \log [\text{RCHO}][\text{OH}]$$

gegeben ist; die zeitlichen Änderungen der EK. hängen mit der Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts zusammen. Dieses wird in sauren Lsgg. in wenigen Minuten erreicht; das Maximum in alkal. Lsgg. ist wegen der gleichzeitigen Konzentrationsabnahme der akt. Form durch Kondensationsvorgänge nicht der wahre Gleichgewichtswert. Der Verlauf der Zers. von Chloralhydrat durch verd. $Ba(OH)_2$-Lsg. wird dahin gedeutet, daß für die Rk. gleichfalls die akt. Form maßgebend ist entsprechend der Gleichung $(Cl_3 \cdot C{-}CO)' + HOH = Cl_3 \cdot CH + (H \cdot COO)'$. (Journ. Physical Chem. **30**. 620—27. Lincoln [Nebraska], Univ.) KRÜGER.

Henry S. Simms, *Dissoziation polyvalenter Substanzen.* I. *Beziehung der Konstanten zu Titrationsdaten.* Vf. stellt Gleichungen auf, nach denen die elektrometr. Titrationsdaten für jede polyvalente Säure, Base oder für Ampholyten so berechnet werden können, als ob ein äquivalentes Gemisch monovalenter Säuren vorläge. Die so erhaltenen „Titrationskonstanten“ sind ungefähr (aber nicht genau) gleich den klass. „Dissoziationskonstanten“, mit denen sie jedoch durch einfache Formeln verknüpft sind. Die entsprechenden, für die Aktivität der Ionen korrigierten Titrations- u. Dissoziationskonstanten sind für polyvalente Säuren u. Basen — aber nicht für Ampholyte — durch dieselben Formeln verbunden. Das liefert eine einfache Methode zur Berechnung von *Dissoziationskonstanten.* Zum Vergleich werden Titrations- u. Dissoziationskonstanten von *Kohlensäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure* u. *Sebacinsäure* einander gegenüber gestellt. Außerdem gibt Vf. noch Formeln zur Berechnung von Konzz., der [H˙] u. von isoelektr. Punkten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1239—50.) JOSEPHY.

Henry S. Simms, *Dissoziation polyvalenter Substanzen.* II. *Beziehung der Konstanten zur chemischen Struktur.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die *Dissoziationskonstanten* einer polyvalenten Säure, Base oder eines Ampholyten hängen in erster Linie von den Arten ionisierbarer Gruppen, zweitens von dem Einfluß aller Substituenten u. schließlich von den elektrostat. Kräften zwischen den ionisierenden Gruppen ab. In den Gleichungen des Vf. werden diese Kräfte durch die Entfernungen zwischen den gleichen u. ungleichen Ladungen in dem einfach u. dem doppelt geladenen Ion einer divalenten Säure ausgedrückt. Mit Hilfe dieser Formeln werden die Entfernungen zwischen den negativen Ladungen der „Monoionen“ (einfach geladene Ionen) der divalenten Säuren: Kohlensäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure u. Sebacinsäure berechnet. Außerdem wurden nach den Formeln die Werte $P_{K_2} - P_{K_1}$ ($P_K = -\log K$; K_1, K_2 = Dissoziationskonstanten) für die cis- u. trans-Säuren: Malein- u. Fumarsäure, cis-2,5-

Anhydrosaccharinsäure, cis-2,5-Anhydroschleimsäure, trans-2,5-Anhydromannosaccharinsäure u. trans-2,5-Anhydroidosaccharinsäure berechnet. Isomere cis- u. trans-Säuren haben fast ident. Strukturkonstanten. — Für höher polyvalente Basen, Säuren u. Ampholyte werden Formeln zur Berechnung der Dissoziationskonstanten gegeben. Diese Formeln tragen den eingangs erwähnten Beziehungen Rechnung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1251—61. New York [N. Y.], Rockefeller Inst. of Med. Research.) JOSEPHY.

Wendell M. Latimer, *Die Lösungsenergie von Gasionen in Beziehung zu der Wirkung einer Ladung auf das Dielektricum.* Vf. berechnet die Lösungsenergie der folgenden Gasionen: H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cu^+, Ag^+, Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}, Al^{+++} aus den Energiewerten verschiedener Rkk., die z. B. für Na^+ die folgenden sind:

1. Na (Gas) = Na (Metall) ; $\Delta E = -27$ kcal
2. Na^+ (Gas) + e^- (Gas) = Na(Gas) ; $\Delta E = -118$ kcal
3. Na (Metall) = Na^+ (1 Mol.) + e^- (Gas) ; $\Delta E = 49$ kcal

Daraus ergibt sich Na^+ (Gas) = Na^+ (1 Mol.); $\Delta E = -96$ kcal. Die Energie der 1. Rk. ergibt sich aus den Sublimationswerten, die Energie der 2. Rk. ist das Ionisationspotential, die Energie der 3. Rk. setzt sich aus 3 Größen zusammen, aus der EK. gegen H, der Entropieänderung der Elektrode u. des Elektronengases, wozu die Entropie des Ions berechnet werden mußte. Analog wurde die Rechnung für die übrigen Ionen durchgeführt, für die die in Betracht kommenden Energiewerte bekannt waren. Aus den Lösungsenergien wurde nach der Gleichung von BORN (Ztschr. f. Physik **1**. 45; C. **1921**. I. 168) $\Delta E = (e^2/2r)(1 - [1/D])$, worin D die DE. des Lösungsm. ist, der Radius r der Ionen berechnet, die dabei als Kugeln betrachtet werden. Die so gefundenen Ionenradien stimmen überraschend gut mit den von BRAGG u. BRAGG („X-Rays and Crystal Structure", Bell and Sons, London 1924) aus der Krystallstruktur berechneten überein. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die spezif. Verbindungsenergie der verschiedenen Ionen mit W. klein ist im Vergleich zu der Wrkg. des Ions als ein geladenes Teilchen auf das W. als Dielektricum. Für die Ionen Cl^-, Br^- u. J^- wurde umgekehrt aus den aus Krystallstrukturdaten abgeleiteten Ionenradien die Lösungsenergie berechnet u. daraus die Werte für die Elektronenaffinität für *Chlor* 17, *Brom* 17, *Jod* 19 berechnet. — Die Ergebnisse des Vf.s stützen die Debyesche Theorie der Lsgg. starker Elektrolyte. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1234—39. Berkeley [Cal.], Univ.) JOSEPHY.

M. v. Laue, *Nachweis der Piezoelektrizität von Krystallen durch Schwingungen im hochfrequenten elektrischen Wechselfeld.* (Unter Mitarbeit von **E. Glebe** u. **A. Scheibe**) Es gelang durch Schwingungen im hochfrequenten elektr. Wechselfeld einen Nachweis für das Vorhandensein von Piezoelektrizität zu finden. Bei der Unters. vieler Verbb., deren Krystallbau diese Eigenschaft erwarten ließ, wurde Piezoelektrizität neu festgestellt bei $LiSO_4 \cdot H_2O$, *d-weinsaurem K, Na u.* NH_4, $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$, *ameisensaurem K, saurem d-weinsaurem K u.* NH_4, *Asparagin*, $CH(C_6H_5)_3$, $C_2O_4(NH_4)_2$, $NH_4H_2PO_4$, *Harnstoff*, $N(C_2H_5)_4J$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, *Pentaerythrit, Benzil, Arsensilberblende*, $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$. Zu erwarten war sie auch bei den *Nitraten* des *Ba, Sr* u. *Pb, Antimonsilberblende* u. *Skolezit*, konnte aber nicht festgestellt werden. (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 312—15. Berlin-Zehlendorf.) ENSZLIN.

D. H. Andrews, **George Lynn** und **John Johnston**, *Die spezifischen Wärmen und Krystallisationswärmen einiger isomerer aromatischer Verbindungen.* Die *Krystallisationswärmen* u. *spezif. Wärmen* im festen u. fl. Zustand werden von den folgenden Substanzen bestimmt: *o-, m-, p-Toluylsäure, -Dinitrobenzol, -Nitrobenzoesäure, -Dioxybenzol, -Chlorbenzoesäure, -Aminobenzoesäure, -Nitroaniline; Naphthalin, α- u. β-Naphthol, Bzl., Benzoesäure, Chinon u. Oxyacetanilid.* Die Werte sind tabellar. zusammengestellt. Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß die *Schmelzwärme* u. die

spezif. Wärme bei Isomeren bei der p-Verb. größer sind als bei der o-Verb.; die Werte für die isomere m-Verb. weisen nicht solche Regelmäßigkeit auf. Die Molekülwärmen der verschiedenen festen Substanzen liegen bei 25° innerhalb enger Grenzen, das trifft besonders für die Triaden der o-, m-, p-Isomeren zu. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1274—87. New Haven [Conn.], Yale Univ.) Josephy.

Donald H. Andrews, *Die spezifischen Wärmen einiger Isomeren vom Typus ortho-, meta- und para-C_6H_4XY zwischen 110 und 340° K.* (Vgl. vorst. Ref.) Zur Messung der spezif. Wärmen hat Vf. ein neues *Calorimeter* konstruiert, worin die „kalibrierte Wärmeleitung“ gemessen wird. Die Substanz wird in eine Kupferkugel getan, die von einer Schicht Glaswolle umgeben ist, wohin langsam Wärme von außen geleitet wird. Gemessen werden Temp. der Glaswolle u. der Temperaturgradient um die Glaswolle in häufigen Intervallen. Durch Vergleich dieses Gradienten mit dem bei einer Eichsubstanz beobachteten wird die Wärmemenge berechnet, die in einem gegebenen Intervall in die Kugel geleitet ist. Daraus u. aus der Temp.-Erhöhung der Substanz wird die spezif. Wärme berechnet. Die Arbeitsweise mit diesem Calorimeter wird genau beschrieben, es ermöglicht rasches Arbeiten bei einem großen Temperaturbereich bei einer Genauigkeit von 1—2%. — Die *spezif. Wärmen* der folgenden Substanzen wurden zwischen 110 u. 340° K. gemessen: *o-, m-, p-Nitroanilin, -Nitrobenzoesäure, -Dioxybenzol* u. *o-* u. *m-Dinitrobenzol.* In dem genannten Temperaturintervall erweisen sich die spezif. Wärmen als lineare Funktion der Temp. Die Isomerie in o-, m-, u. p-Verbb. hat nur geringen Einfluß auf die Werte. Die Meßdaten umgerechnet auf cal/Mol. sind tabellar. angegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1287—98. Berkeley [Cal.], Univ.) Josephy.

P. E. Verkade, **H. Hartman** und **J. Coops**, *Calorimetrische Untersuchungen. X. Verbrennungswärmen der aufeinander folgenden Glieder von homologen Reihen: Zweibasische Säuren der Oxalsäurereihe.* (IX. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**. 983; C. **1925**. I. 844.) Vff. können die Verbrennungswärmen geeigneter Substanzen auf 0,1‰ genau bestimmen. Da viele Substanzen jetzt leichter u. reiner zugänglich sind als früher, sollen die alten Stohmannschen Unterss. über die geraden u. ungeraden Glieder von homologen Reihen wieder aufgenommen werden. — Verbrennung meist bei 19,5°; Verbrennungswärmen pro Mol. im Vakuum nach Schoorl. Eichung mit Benzoesäure (6324) u. Salicylsäure (5241,8).

Substanz	cal/g	kcal/Mol (konst. Dr.)	Δ_{CH_2}	$\Delta_{C_2H_4}$	
Oxalsäure	678,0	60,1			
Malonsäure	1991,3	206,5	146,4		
Bernsteinsäure	3028,8	357,1	150,6		
Glutarsäure	3900,8	514,9	157,8	311,8	
Adipinsäure	4579,7	668,9	154,0		312,8
Pimelinsäure	5169,5	827,7	158,8	314,3	
Korksäure	5645,7	983,2	155,5		314,0
Azelainsäure	6066,7	1141,7	158,5	314,1	
Sebacinsäure	6415,2	1297,3	155,6		313,9
Nonandicarbonsäure	6730,8	1455,6	158,3	313,4	
Decandicarbonsäure	6994,0	1610,7	155,1		313,0
Brassylsäure	7238,9	1768,6	157,9		

Bei Oxalsäure muß soviel Paraffinöl zugegeben werden, daß 70—85% der Wärmetönung auf Korrekturen entfällt. Stets werden zwei verschieden hergestellte oder umkrystallisierte Präparate untersucht. Die Säuren mit 8—13 C-Atomen werden aus Ricinusöl gewonnen. Die Resultate werden krit. mit denen von Stohmann u. von Luginin verglichen; die Übereinstimmung mit Stohmann ist meist sehr gut. Die ersten beiden Glieder der homologen Reihe fallen wegen ihres zu großen Energie-

inhaltes heraus; später wechseln die Inkremente regelmäßig zwischen ca. 158 u. 155 kcal CH_2, so daß man zwei homologe therm. Reihen hat, wie schon STOHMANN (1893/94) konstatiert hat. Die genauen Werte sind $158{,}3 \pm 0{,}2$ u. $155{,}1 \pm 0{,}4$ kcal. Obwohl im allgemeinen die molekularen Verbrennungswärmen in einer homologen Reihe additive Größen sind, spielen Struktureinflüsse doch eine große Rolle; in den höheren Gliedern indessen überwiegt meist der additive Charakter stark. Von Bernstein- u. Glutarsäure an ist das Inkrement für $2\,CH_2$ ganz konstant 313,2 bis 313,4; hier gleichen sich also die Unterschiede in den geraden u. ungeraden Reihen aus. Vff. haben noch viel Material über die Schwankungen der Inkremente u. die Schwankungen anderer physikal. Größen gesammelt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 373—393. Rotterdam, Handelshochsch.) W. A. ROTH.

Max Trautz und **Albert Narath**, *Die innere Reibung von Gasgemischen.* Vff. ermitteln mittels einer in der Anordnung eingehend beschriebenen Durchströmungsmethode die Koeffizienten der inneren Reibung von *HCl*-Gas u. seinen Gemischen mit H_2 (beide Gase sorgfältig gereinigt) bei 21, 54, 99, 154, 200 u. 250°; die Werte werden in isotherme Reibungskoeffizient-Molenbruchdiagramme eingetragen. In diesen Kurven treten Maxima auf, die bei tiefen Tempp. ausgeprägt sind, jedoch mit steigender Temp. sich verflachen, um bei 250° zu verschwinden; die Verbindungslinie dieser Maxima ist eine Gerade. Bei niederen Tempp. ist die Erhöhung der inneren Reibung durch Zusatz von H_2 seinem Molenbruch proportional, was für höhere Tempp. nicht mehr gilt; bei etwa 310° dürfte HCl kein Maximum mehr aufweisen. Die Sutherlandsche Konstante wird für HCl zu 362, für H_2 zu 83,7 bestimmt; beide Gase gehorchen der Sutherlandschen Formel. Die zur Kontrolle gemessenen Reibungskoeffizienten der Luft stimmen mit den von anderen Autoren gefundenen Werten gut überein. Vff. diskutieren die zur Darst. des Verh. von Gemischen bisher aufgestellten Formeln für die Reibungskoeffizienten u. stellen fest, daß sie noch keine befriedigende Lösung des Problems der physikal. Deutung der zugrundeliegenden Vorgänge darbieten. Vff. erklären das Verh. der Gase durch Annahme der B. von Polymeren der einfachen Gasmolekeln (Molekelkomplexe), womit auch in einfacher Weise das Attraktionsglied der Zustandsgleichung der Gase u. dessen Temp.-Abhängigkeit in der von VAN LAAR gegebenen Form eine einfache Deutung erfährt; zugleich wird hiermit das stat. Verh. (Zustandsgleichung) der Gase sowie ihre dynam. Gesetzmäßigkeit (innere Reibung) auf die chem. Dynamik der gebildeten Polymeren zurückgeführt u. Anhaltspunkte für die Vorgänge beim „Aktivierungsprozeß" chem. Molekeln gefunden. (Ann. der Physik [4] **79**. 637—72. Heidelberg, Physikal. Chem. Inst. des Univ.-Lab.) FRBU.

Karl Jellinek und **Robert Uloth**, *Über die Chlortensionen von Metallchloriden und die chemischen Konstanten des Chlors.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 16; C. **1926**. I. 3305.) Vff. untersuchen die Gleichgewichte der fundamentalen Rk.: $Me + Cl_2 \rightleftarrows MeCl_2$ u. ermitteln den Gleichgewichtsdruck des zweiatomigen wie einatomigen Cl. — Zur Best. der Gleichgewichtsdrucke des Cl_2 arbeiten Vff. einen indirekten Weg aus, indem sie nach einer dynam. Methode die Reduktionsgleichgewichte der Metallchloride mit H_2, z. B. $2AgCl + H_2 \rightleftarrows 2Ag + 2HCl$ messen (vgl. JELLINEK u. ZAKOWSKI, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **142**. 1; C. **1925**. I. 2677). Tabellar. bringen Vff. die zwischen ca. 300—750° u. 1 at bestimmten derartigen Gleichgewichte bei $AgCl$, Cu_2Cl_2, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $PbCl_2$, $CdCl_2$ u. $MnCl_2$. Durch Rechnung wird die Tension des Cl_2 über den genannten Chloriden (u. AuCl, HgCl u. ZnCl) aus den Reduktionsgleichgewichten, sowie aus elektromotor. Kräften von wss. Ketten u. Schmelzketten gefunden, desgleichen die zugehörige Tension des einatomigen Cl mittels der von K. WOHL (Ztschr. f. Elektrochem. **30**. 36; C. **1924**. I. 1163) bestimmten Cl_2-Dissoziation. In dem untersuchten Temperaturintervall überwiegen bei AuCl die Tensionen des Cl_2 stark die Tensionen des Cl, bei AgCl u. HgCl sind sie von gleicher Größenordnung, bei den übrigen Chloriden überwiegen die Tensionen des Cl stark. — Bei AgCl, HgCl

u. $PbCl_2$ liegen die therm. Daten mit genügender Genauigkeit vor, so daß die thermodynam. Berechnung der Chlortensionen streng durchführbar ist. Die Messungen an den drei genannten Chloriden ergaben die *chem. Konstante* des Cl_2 zu $J_{Cl_2} = 1{,}99 \pm 0{,}18$ u. weiter $J_{Cl} = 1{,}68 \pm 0{,}28$. Die Übereinstimmung dieser Konstanten durch ein großes Temperaturintervall stellt eine sehr gute Bestätigung des Nernstschen Wärmetheorems dar. (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 161—200. Danzig-Langfuhr, Techn. Hochschule.) ULMANN.

Albert F. O. Germann und **Quimby W. Taylor**, *Die kritischen Konstanten und der Dampfdruck von Phosgen.* (Vgl. GERMANN u. MC INTYRE, Journ. Physical Chem. **29**. 102; C. **1925**. I. 1557.) Der *krit. Druck* des *Phosgens* wurde im App. von CAILLETET (Ann. Chim. et Phys. [5] **15**. 140 [1878]) direkt bestimmt, die *krit. Temp.* wurde neu bestimmt u. die *krit. D.* neu berechnet. Dampfdruckmessungen wurden zwischen 0 u. 182° ausgeführt. In der Nähe von Zimmertemp. bestätigen die Werte die von PATERNÒ u. MAZZUCCHELLI (Gazz. chim. ital. **50**. I. 30; C. **1920**. III. 43) angegebenen. Zwischen 0° u. der krit. Temp. folgen die Dampfdrucke der Gleichung: $\log p = 4{,}4659 - (1207{,}9/T)\,(13297/T^2)$. Als krit. Konstanten wurden gefunden: $T_k = 455^0$; $p_k = 56$ at; $D._k = 0{,}52$. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1154—59. Stanford Univ. [Cal.].) JOSEPHY.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

A. Ganswindt, *Die Beziehungen der Kolloidchemie zur Textilindustrie.* Nach einer Erklärung der Begriffe Element, Atom, Kolloid u. Emulsion bespricht Vf. den Zusammenhang der Kolloidchemie u. Textilindustrie. (Melliands Textilber. **7**. 462 bis 528.) BRAUNS.

Louis Meunier, *Die industriellen Anwendungen der organischen Kolloide.* Es werden vom Standpunkte der Kolloidchemie aus 1. die eiweißverarbeitenden Industrien (Gelatine, Casein, Gerberei) besprochen, dann 2. die Verarbeitung der Textilfasern, wobei besonders Quellungsprobleme Berücksichtigung finden. (Merceresation der Baumwolle, Verfilzung der Wolle, Färbung der Textilfasern, Herst., Verarbeitung der Kunstfasern). Ein 3. Abschnitt ist der Kautschukindustrie gewidmet (Latex, Koagulation des Latex, Vulkanisation u. Quellung des Kautschuks), ein 4. den Nitrocelluloselsgg. u. den von der Cellulose sich herleitenden Kunststoffen u. Filmen, ein 5. der Fabrikation u. speziell der Leimung des Papieres, ein 6. den Fetten, Seifen u. fetthaltigen Emulsionen. (La Technique moderne **17**. 97—107. 1925. Lyon, Univ.) GERNGROSS.

Wl. Kistiakowsky, *Über die Zahl elektrischer Quanten auf kolloiden Teilchen.* Für kolloide Teilchen, deren Größe sich nicht scharf von derjenigen der sie begleitenden Ionen unterscheidet, besteht die Beziehung $r = K \cdot \varrho \cdot u$ (r = Zahl der elektr. Quanten auf einem kolloiden Teilchen, ϱ = Teilchenradius, u = elektr. Wanderungsgeschwindigkeit); durch Vergleich der Diffusionsformeln mit den Gleichungen für die Wanderungsgeschwindigkeit im elektr. Feld ergibt sich $K = 1{,}18 \cdot 10^{13} \cdot \eta$ (η = Viscosität der dispersen Phase). Setzt man für den maximalen Wert von u nach SMOLUCHOWSKI (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **139**. [1903]) $6{,}8 \cdot 10^{-4}$ cm/sec bei 18°, so folgt für die von GALECKI (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **74**. 174; C. **1912**. I. 1206) u. SVEDBERG (Ztschr. f. physik. Ch. **67**. 105; C. **1909**. II. 954) untersuchten *Au*-Sole ($\varrho = 7{,}5$ bezw. $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm) $r = 63$ bezw. 4. Der vom Vf. berechnete Diffusionskoeffizient stimmt mit dem von SVEDBERG gefundenen gut überein. Die Formel für r wird auch dadurch bestätigt, daß nach den Messungen von GALECKI die Mittelwerte von

$$\varDelta\, r = \varDelta\, (\eta \cdot u)/n \cdot 1{,}18 \cdot 10^{13} \cdot \varrho$$

(n = ganze Zahlen) sehr nahe 1 betragen; die Dreiwertigkeit des Au kommt darin zum Ausdruck, daß $n = 3$ oder einem Vielfachen von 3 ist. (Kolloid-Ztschr. **39**. 26—27. Leningrad.) KRÜGER.

Lionello Petri, *Elektrostatische Kapazität pflanzlicher Gewebe und organischer Kolloide.* Die Entladungskurve von lebenden u. getöteten, an einem Al-Blattsystem hängenden pflanzlichen Geweben (Blätter von Spiraea salicifolia L. u. a.) ,die eine bestimmte elektrostat. Ladung erhalten haben, zeigt, daß zunächst eine mehr oder minder bedeutende Zunahme des Potentials stattfindet. Steigen der Luftfeuchtigkeit vermindert, Fixation der Blätter in einer $HgCl_2$-Lsg., Tauchen in Glycerin oder Paraffin bringt die Potentialzunahme zum Verschwinden. Vf. nimmt an, daß die Potentialerhöhung von einer Abnahme der elektrostat. Kapazität herrührt, welche die Folge eines Wasserverlustes der an das Elektroskopsystem gehängten Gewebe ist. Wird ein Brei von zerstampften Blättern oder von getrockneten organ. Kolloiden, z. B. *arab. Gummi* oder *Albumin,* auf ein Tüllstückchen gebreitet, an die Elektrode des Elektroskops gehängt u. diese geladen, so findet ebenfalls eine geringe Potentialerhöhung statt; bei anorgan. Kolloiden tritt die Erscheinung nicht auf. Vf. schließt, daß bei wachsenden pflanzlichen Geweben mehr oder weniger große Schwankungen der elektrostat. Kapazität stattfinden können, je nach deren Turgor u. dem Aggregatzustand der lebenden Materie. (Kolloid-Ztschr. **39**. 63—67. Rom.) Krüger.

Hsi-Ching Chen, *Ein Laboratoriumslatex.* Durch Schütteln von 1 g feingeschnittenem *Campher* mit 4 ccm W. u. 2 ccm *Acetaldehyd* stellt Vf. eine Emulsion her, die wie Kautschuklatex durch Einleiten von sauren Dämpfen, Eindampfen, Kochen, Verdünnen, Ausfrieren u. Zusatz von Säuren, Alaun oder A. zerstört wird. Aceton oder Phenol koagulieren nicht. (Journ. Physical Chem. **30**. 713—15. Cornell Univ.) Kr.

Wolfgang Ostwald und **Rudolf Auerbach**, *Über Polychromie des Schwefels.* (Vgl. van Weimarn, Kolloidchem. Beihefte **22**. 38; C. **1926**. I. 3126.) Kryoskop. Best. des Mol.-Gew. von *S* in seinen blauen Lsgg. in $H_2S_2O_7$ ergab die Molekulargröße S_2. Durch steigenden Zusatz von W. zu diesen hochdispersen Lsgg. wird eine Serie stetig gröber werdender S-Dispersoide u. parallel damit eine Verschiebung der Farbe von Blau nach Grün, Gelb usw. bis zu einem 2. Blau, bisweilen noch ein äußerst trübes 2. Grün vor dem Auftreten des makroskop. gelben S erhalten. Beim 1. Gelb beginnt schwache Opalescenz, bei Rot starke Trübung. Die Farbänderungen bei Verdünnung werden gemäß der Ostwaldschen Farbenlehre zahlenmäßig dargestellt. Die Beobachtungen der Vff. u. die Angaben der Literatur über polychrome S-Lsgg. lassen sich durch die Annahme dreier Absorptionsbanden in den S-Dispersionen deuten, die bei Variation des Dispersitätsgrades entsprechend der Farbe-Dispersitätsregel von Wo. Ostwald nacheinander durch das sichtbare Spektrum wandern. Spektrophotograph. Unterss. der blauen S-Lsgg. in $H_2S_2O_7$ ergaben eine Absorptionsbande im sichtbaren Gebiet von 530 $\mu\mu$ ab nach längeren Wellen u. 2 Banden im Ultraviolett, eine bei 320—370 $\mu\mu$, die andere bei 240 $\mu\mu$ beginnend mit einem Maximum bei ca. 230 $\mu\mu$. Die blaue Farbe ist sehr „rein"; die von den beiden letzteren Banden erzeugten Färbungen ziemlich unrein. Die blauen Lsgg. von S in anderen Lösungsmm. enthalten, sofern sie molekulardispers sind, wahrscheinlich ebenfalls S_2. — In *Ultramarinblau* u. *-grün* nehmen Vff. ebenfalls Ggw. von S_2, in *Ultramaringelb* u. *-rot* kolloide Zerteilung an; im *violetten Ultramarin* ist der färbende Bestandteil entweder ein polydisperses Gemisch von S_2 u. rotem, gröber dispersen S, oder das an der Grenze kolloid-grobdispers stehende System. Für diese Auffassung der Ultramarine spricht auch die Geschwindigkeit ihrer Zers. (Koagulation u. Dissolution) durch verd. Säuren. Die Dissolutionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Teilchengröße ab, die Koagulationsgeschwindigkeit zu; daraus erklärt sich das Maximum der Stabilität für mittlere Dispersitätsgrade (Ultramaringelb u. -rot). (Kolloid-Ztschr. **38**. 336—43. Leipzig.) Krü.

Rudolf Auerbach, *Über Selen- und Tellurdispersoide variierender Teilchengröße.* (Vgl. vorst. Ref.) Metalloides *Se* löst sich in $H_2S_2O_7$ nach kryoskop. Messungen als Se_2. Es verwandelt sich, ganz gleich in welchem Dispersitätsgrade es vorliegt, bei 130° in eine metall. Modifikation. Hierbei vollzieht sich in molekulardisperser Lsg. eine

Spaltung des Mol. Se_2 in 2 Atome Se. Diese tiefgreifende Änderung ist mit einer bathochromen Farbänderung (grün → gelb) verbunden. Bei der Kondensation bezw. Koagulation des Se durch Zusatz von W. zur molekularen Lsg. in $H_2S_2O_7$ treten ausgesprochene Farbänderungen auf. Die grünen Lsgg. des *metalloiden* Se verfärben sich bei der Teilchenvergrößerung bei 20° in der Richtung grün → gelb → rot → violett, d. h. im Sinne der Farbe-Dispersitätsgradregel. Es fällt das Metalloid aus. Die gelben Lsgg. des *metallischen* Se verfärben sich bei der Koagulation oberhalb 130°, d. h. im Stabilitätsgebiete des metall. Zustandes in gleichem Sinne. Koaguliert man dagegen bei Zimmertemp., d. h. im Stabilitätsgebiete des metalloiden Zustandes, so ist das erste Ergebnis der Kondensation eine Rückbildung des hier stabilen Metalloids, $2 Se = Se_2$; Farbenänderung gelb → grün. Erst dann erfolgt bei weiterer Teilchenvergrößerung eine n. bathochrome Verschiebung, es fällt die metalloide Modifikation aus.

Te ist in $H_2S_2O_7$ auf Grund kryoskop. Messungen entsprechend seinem Metallcharakter nur atomist. gel. Bei Entziehung des Lösungsm. verschiebt sich die Farbe von rot über violett nach blau. — Vf. bringt Spektrophotogramme der molekulardispersen Lsgg. von Se in beiden Modifikationen u. von Te. Auf die Beziehungen zu den kryoskop. Messungen wird hingewiesen. (Kolloid-Ztschr. **38**. 343—47. Leipzig, Univ.) ULMANN.

H. Freundlich und **H. Cohn**, *Über die Eigenschaften alkalischer Kieselsäuresole.* Die Koagulationswerte von *LiCl, NaCl, KCl,* $MgSO_4$, $Ca(NO_3)_2$ u. $BaCl_2$ für SiO_2-*Sole* ($K. =$ ca. $40 \cdot 10^{-6}$) werden bei Ggw. wechselnder Mengen *LiOH, NaOH, KOH* u. NH_4OH gemessen; mit wachsender [OH′] nehmen die Koagulationswerte zuerst stark ab u. steigen dann wieder bis zur völligen Unflockbarkeit der Sole. Die Lage des Minimums ist unabhängig von der Art u. Wertigkeit der flockenden Elektrolyte u. nur eine Funktion der Alkalität der Lsg. Die Alkalität liegt für Sole verschiedener SiO_2-Konz. im Gebiet stärkster Sensibilisation bei $p_H = 9{,}5$—11; bei NH_4OH liegt das Minimum bei erheblich höheren Konzz. als bei den übrigen Alkalien. Auch die Beobachtung, daß die Sensibilisation durch Neutralisation mit verd. Säuren u. durch Dialyse gegen W. rückgängig gemacht werden kann, läßt schließen, daß bei der Sensibilisation den OH′ eine entscheidende Rolle zukommt. Sensibilisation der Sole durch HF, H_3PO_4, H_2SO_4, A., Zucker, Tannin, Saponine gelang nicht; kleine Zusätze von Na_2SiO_3 sensibilisieren ebenfalls, wahrscheinlich wegen der dadurch bewirkten alkal. Rk. Mit zunehmender Sensibilisation wird das hydrophile Sol in ein solches mit hydrophoben Eigenschaften verwandelt. Für die Annahme, daß das schnelle Ansteigen der Koagulationswerte jenseits des Minimums auf einer Umwandlung des Sols in eine molekulardisperse Silicatlsg. beruht, sprechen das Verschwinden des Tyndallkegels u. die Ergebnisse von Leitfähigkeits- u. p_H-Messungen u. von Dialyseverss. Zusatz von SiO_2-Sol zu wss. KOH ruft eine starke, der SiO_2-Konz. annähernd proportionale Erniedrigung der Leitfähigkeit hervor, die Erniedrigung wächst bis zu einer gewissen, von der Solkonz. abhängigen Alkalikonz.; weiterhin verlaufen die Leitfähigkeitskurven von reiner Lauge u. Sol parallel. Das Gebiet wachsender Depression der Leitfähigkeit fällt mit dem Sensibilisationsgebiet zusammen, der 2. Teil der Kurven entspricht einer reinen Silicatlsg. Die zur Umwandlung des Sols in eine Silicatlsg. notwendige KOH-Menge ist erheblich kleiner als die Formel K_2SiO_3 verlangt (etwa der B. von $K_4Si_3O_8$ oder $K_4Si_4O_{10}$ entsprechend). Bei kleineren Alkaligehalten tritt ein starkes Abnehmen der [OH′] der alkal. Sole gegenüber reinen Laugen ein. Proportional dem Alkaligehalt wird das Sol durch Pergament- u. Kollodiummembranen dialysierbar, die Minimalkonzz. für vollständige Dialysierbarkeit stimmen mit den Alkalikonzz., bei denen die Koagulierbarkeit u. die Depression der Alkalileitfähigkeit aufhören, ungefähr überein. Ammoniakal. Sole werden auch bei stärksten NH_3-Konzz. nie vollständig dialysierbar, sondern es bleibt ca. $^1/_5$ der ursprünglichen SiO_2-Konz. zurück. Unter Anwendung eines besonders konstruierten Kataphoreseapp.,

der es durch Zwischenschaltung von Kollodiummembranen ermöglicht, die Kataphorese der kolloiden SiO_2 ohne Störung durch die Wanderung der Silicationen zu messen, wurde eine starke Aufladung des negativen Sols durch ganz kleine Alkalikonzz. (0,002—0,01-n. KOH) gefunden, die bei Steigerung der letzteren wieder etwas abnahm. Die Alkalisensibilisation kommt also nicht durch Ladungserniedrigung zustande, sondern beruht wahrscheinlich auf Dehydratation der SiO_2-Teilchen (vielleicht Verdrängung der W.-Moll. von der Micelloberfläche durch Adsorption von Silicationen). Für diese Annahme spricht das Sinken der Viscosität des Sols mit wachsender Alkalität bei kleinen Alkalikonzz., die starke Schutzwrkg. hydrophiler Kolloide, wie *Gelatine* u. *Tannin*, auf sensibilisierte Sole (Umkleidung des hydrophob gewordenen SiO_2-Teilchens mit einer hydrophilen Hülle) u. die Form des Koagulums, das bei steigender Alkali- u. Elektrolytkonz. immer kompakter wird. — Bei Zusatz der neutralen SiO_2-Sole zu Eiweißsolen — elektroosmot. gereinigtes *Serumalbumin, Paraglobulin, Tetanusserum, Lichtfiltergelatine* — trat stets (schon bei 0,001°/₀ SiO_2) Trübung bezw. Flockung des Solgemisches ein. Zusatz von Spuren Säure oder Alkali bringt die Trübung völlig zum Verschwinden, Neutralisation stellt sie wieder her. Die Unterscheidung einer α- u. β-Kieselsäure durch die Eiweißfällung (vgl. WILLSTÄTTER, KRAUT u. LOBINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2462; C. **1926**. I. 1375) verlangt daher genaue Beachtung der p_H u. vielleicht auch des Elektrolytgehaltes. (Kolloid-Ztschr. **39**. 28—35. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für physikal. Chem. u. Elektrochemie.) KRÜGER.

A. Steopoe, *Darstellung von kolloidem Mangandioxyd durch Reduktion einer MnO_4K-Lösung mittels organischer reduzierender Gase.* I. *Die Reduktion mittels Äthylen.* Vf. stellt durch Einleiten von C_2H_4 in $KMnO_4$-Lsgg. *MnO_2-Sole* her, deren Stabilität mit der Konz. abnimmt. Nach der Darst. bildet die kolloide Lsg. mitunter mehrere vollkommen durchsichtige, aber verschieden — gelb bis braun — gefärbte Schichten. Anscheinend entsteht bei der Rk. ein Gemenge von Teilchen verschiedener Größe, u. die Schichtung ist eine Folge des verschiedenen Gewichts der Teilchen; durch Stehen oder Rühren wird die Lsg. homogen. (Kolloid-Ztschr. **39**. 35—37. Bukarest, Univ.) KRÜ.

D. N. Chakravarti und **N. R. Dhar**, *Die Zähigkeit einiger Sole in Gegenwart von Kaliumchlorid.* (Vgl. GHOSH u. DHAR, Journ. Physical Chem. **29**. 659; C. **1925**. II. 1513.) Vff. führen Zähigkeitsmessungen an Solen von V_2O_5, Sb_2S_3, *Mastix* u. *Dammarharz* mit u. ohne Zusatz von *KCl* verschiedener Konz. aus. Es zeigt sich, daß eine Abnahme der Zähigkeit stattfindet, wenn kleine Mengen des Elektrolyten dem Sol zugesetzt werden; bei Anwendung größerer Mengen steigt die Zähigkeit. Demnach geht die Zähigkeit eines Sols durch ein Minimum, wenn die Konz. des zugesetzten Elektrolyten vergrößert wird. Vff. erklären diese Ergebnisse durch die Annahme, daß die ungeladene Substanz stärker hydratisiert ist als das Sol, daß die Zähigkeit mit Zunahme der Hydratation steigt, sowie daß ferner die Ladung des Sols vermehrt u. die Zähigkeit vermindert wird durch die Adsorption von Ionen, die dieselbe Ladung tragen wie das Sol. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 393—98.) UL.

S. Ghosh, **D. N. Chakravarti** und **N. R. Dhar**, *Die Bildung der Gallerten von Vanadiumpentoxyd und anderen anorganischen Stoffen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. finden, daß sich feste, durchsichtige Gallerte von V_2O_5 leicht durch Dialyse eines Sols von V_2O_5 herstellen lassen. Nicht dialysierte Sole erstarren nach Zugabe kleiner Elektrolytmengen schon in 5 Min. Auch die *Vanadate* von Mn, Fe, Al, Zn usw. geben unter geeigneten Bedingungen Gallerte. Vff. schließen aus ihren Unterss., daß bei einem Stoff ein hoher Grad von Hydratation, große Zähigkeit u. B. von stabilen Gallerten in enger Beziehung zueinander stehen u. von der chem. Affinität des Stoffes zu W. abhängen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 399—404.) ULMANN.

N. R. Dhar und **S. Ghosh**, *Peptisation und Bildung von komplexen Ionen.* (Vgl. vorst. Ref. u. DHAR, SEN u. GHOSH, Journ. Physical Chem. **28**. 457; C. **1924**. II. 444.)

An Hand eines umfassenden Tatsachenmaterials kommen Vff. zu dem Schluß, daß der B. von komplexen Ionen aus einer wl. Substanz, besonders in frisch gefällter Form, die B. eines Kolloides vorausgeht. Kolloidbildung tritt auch ein, wenn ein frisch gefällter Nd. mit einem Reagenz in Berührung gebracht wird, das ihn unter B. von einfachen Ionen lösen kann. Diese Erscheinung ist sehr wahrscheinlich zurückzuführen auf die chem. Affinität zwischen den wl. Stoffen u. den Peptisationsmitteln. In vielen Fällen bestehen Kolloide u. komplexe Ionen nebeneinander, wo man gewöhnlich von der B. komplexer Ionen spricht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 405—12. Allahabad [Indien], Univ.) Ulmann.

W. W. Lepeschkin, *Zur Kenntnis des Koagulationsmechanismus.* (Vgl. Kolloid-Ztschr. **32**. 166. 1923; C. **1924**. II. 921.) Auch bei hydrophoben Kolloiden ist reversible Koagulation möglich, wenn die Kolloidteilchen ohne Mitwirkung von Elektrolyten entladen werden. Durch Dialyse oder Kataphorese von *As_2S_3-Sol* geflocktes As_2S_3 löst sich beim Umrühren mit W. wieder auf, wahrscheinlich indem sich nach der Rk. $As_2S_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 3H_2S$ H_2S bildet, der die Teilchen wieder aufläd. Irreversible Koagulation tritt bei Ggw. von Salzen ein, die zur B. durch W. nicht zersetzbarer Adsorptionsverbb. führen. Für die Annahme, daß die Koagulation kein rein physikal. Vorgang ist, spricht auch der früher gefundene hohe Temperaturkoeffizient der Salzkoagulation. *HNO_3* zers. die Adsorptionsverbb. von As_2S_3 mit Salzen; verd. HNO_3 (ca. 0,1-n.) verzögert, stärkere verhindert daher die Koagulation durch $(NH_4)_2SO_4$. *KOH* läßt bei Zimmertemp. die Koagulationszeit unbeeinflußt, so lange seine Konz. nicht ausreicht, um das As_2S_3 weitgehend chem. zu verändern, bei höheren Tempp. wirkt schon 0,001-n. KOH erheblich verzögernd. Verminderung der DE. des Mediums durch Zusatz von *A.* führt bei Zimmertemp. je nach der A.- u. $(NH_4)_2SO_4$-Konz. eine Abnahme oder Zunahme der Koagulationsgeschwindigkeit herbei, da A. offenbar nicht nur die DE., sondern auch die Dissoziation u. die Geschwindigkeit der Bindung des Salzes durch die Kolloidteilchen verändert; bei Verss. mit kleinen Zusätzen von NaCl u. höheren Tempp. war die Verkürzung der Koagulationszeit so bedeutend, daß Vf. Vergrößerung der Adsorption des NaCl an die As_2S_3-Teilchen durch A. annimmt. Gesätt. Lsgg. von *Ä.* in As_2S_3-Sol geben mit NaCl u. $(NH_4)_2SO_4$ die gleiche Koagulationszeit wie reine Sole, Ä.-Emulsionen eine kürzere. Gemische von A. u. Ä., fener *Amylalkohol* verzögern, *Agar*, *Glycerin* oder *Zucker* verzögern oder hemmen die Koagulation. (Kolloid-Ztschr. **39**. 41—47. Prag.) Krüger.

A. Frumkin, *Über die Ausbreitung von Farbstoffen auf der Wasseroberfläche.* Wirft man auf eine reine Wasseroberfläche gepulvertes *Krystallviolett*, so geraten die Farbstoffpartikeln infolge der ungleichen Ausbreitungsgeschwindigkeit der oberflächenakt. Substanz nach verschiedenen Richtungen in lebhafte Bewegung; die Färbung ist zunächst in der der Bewegung der Kryställchen entgegengesetzten Richtung am intensivsten, allmählich färbt sich die ganze Oberfläche. Wird ein Tropfen Ölsäure auf die gefärbte Oberfläche gebracht, so verdrängen die Ölsäuremoll. die Farbstoffmoll., die gefärbte Schicht sinkt in Schlieren zu Boden. Auf einer vorher mit einem Ölsäurefilm bedeckten Wasseroberfläche bleiben die Krystallviolettpartikeln in Ruhe u. die Oberfläche ungefärbt. Mit Hilfe von 2 Farbstoffen, z. B. Krystallviolett u. *Tetrajodfluorescein*, läßt sich die Konkurrenz von 2 Substanzen um eine Wasseroberfläche gut demonstrieren. (Kolloid-Ztschr. **39**. 8—9. Moskau, Karpow-Inst. für Chemie.) Krüger.

Ferdinand Schmidt und **Hans Steyer**, *Neue Untersuchungen über die zeitliche Änderung der Spannung reiner Wasseroberflächen.* Vff. beschäftigen sich mit der experimentellen Best. der zeitlichen Änderung, welche reine W.-Oberflächen in der ersten Zeit nach B. der Oberfläche aufweisen; ein Effekt, der von Lenard auf das Vorhandensein verschiedenartiger Moll. im reinen W. u. der allmählichen Anreicherung derjenigen Moll. in der Oberfläche zurückgeführt wird, welche die Oberflächenspannung

am stärksten erniedrigen. Vff. verwenden zur Messung der Änderungen eine Modifizierung der Hißschen Methode (R. HISZ, Diss. Heidelberg [1913]), die auf dem Prinzip der Steighöhe beruht u. die B. stets frischer Fl.-Oberflächen durch Zersprühen mittels eines darübergeblasenen Luftstromes bewirkt. Vff. beschreiben im einzelnen die Versuchsanordnung, die im wesentlichen sorgfältigste Auswahl u. Messung der Steigröhren u. Reinigung, Regulierung u. Schaltung des Luftstroms sowie die mkr. Beobachtung der parallel mit den Änderungen der Oberflächenspannung erfolgenden Bewegungen der W.-Oberfläche im Steigrohr betrifft. Die Störungen, welche auf Erschütterungen, Benetzungseffekten, Temp.-Einflüssen, dynam. Druckeffekten der Blaseluft u. dem Einfluß der Wasserfallelektrizität beruhen, werden ausgeschaltet. Die Beobachtungen der zeitlichen Änderungen der Oberflächenspannung bei verschiedenen Tempp. zeigen, daß dieselben für frische Oberflächen im Gebiet von 4—36° von denen gealterter Oberflächen nach der Seite höherer Werte hin abweichen, u. zwar bilden sich 2 Maxima zwischen 10 u. 13°, sowie zwischen 25 u. 30° aus; der Abfall auf den Endwert erfolgte innerhalb einiger Tausendstel Sekunden. Sehr exakte Ausmessungen der Dimensionen der Steigröhren gestatten auch die Best. der stat. Werte der *Oberflächenspannung des W.*; sie beträgt bei 18° für eine frische Oberfläche etwa 9,15, für eine gealterte 7,395 mg/mm. (Ann. der Physik [4] **79**. 442—64. Heidelberg.) FRANKENBURGER.

L. Gay, *Die Thermodynamik der Capillarwirkungen. II. Die Änderung der Oberflächenspannung mit dem Druck.* (I. vgl. Journ. de Chim. physique **22**. 116; C. **1925**. II. 146, vgl. auch Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 941; C. **1925**. II. 2237.) Vf. untersucht thermodynam. die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von den Drucken in aneinander grenzenden Phasen (wenn die Capillarerscheinungen im Spiele sind, braucht der Druck in verschiedenen Phasen nicht gleich zu sein) bei verschiedenen Freiheitsgraden des Systems (bei Berücksichtigung der Capillarität ist die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems um 1 größer als die Zahl der unabhängigen Bestandteile). Im Zusammenhang damit werden mehrere Theoremen über die Adsorption bewiesen, z. B., daß in einem System, welches aus so vielen Phasen besteht, wie es unabhängige Komponenten hat, eine selektive Adsorption unmöglich ist, vielmehr muß jede Phase als solche von den Nachbarphasen adsorbiert werden. Das dabei pro Flächeneinheit adsorbierte Vol. ist bis auf Vorzeichen gleich der Änderung der Oberflächenspannung der Grenzfläche bei Änderung des Druckes der betreffenden Phase um eine Einheit. — In der zweiten Abhandlung wird die Capillarität des Systems im krit. Zustande behandelt. Die Adsorption an der im krit. Punkt entstehenden (bezw. verschwindenden) Trennungsfläche ist Null, ihre Abgeleiteten nach der Temp. u. dem Druck einer der entstehenden Phasen sind unendlich. — Hat man eine Fl. von der D. d im Gleichgewicht mit ihrem Dampf u. ist die D. der Übergangsschicht δ, so ist $(d\gamma/dP)_T = -(\delta - d)/d$, γ die Oberflächenspannung, P der Druck in der Fl. — In einem Anhang wird die Anwendung der Phasenregel auf ein System, dessen eine Phase sich im krit. Zustande befindet, besprochen. (Journ. de Chim. physique **23**. 321—52. 394—414. Montpellier, Fac. des sciences.) BIKERMAN.

Agnes Iwanitzkaja und **Michael Proskurnin**, *Über die Kataphorese kolloider Lösungen bei kleiner Elektrolytkonzentration.* Vff. untersuchen den Einfluß von Elektrolyten auf die kataphoret. Geschwindigkeit U einer Reihe durch Dialyse weitgehend gereinigter oder bei kleinsten Elektrolytkonzz. hergestellter Hydrosole. Zusätze von *HCl*, H_2SO_4, H_3PO_4 u. *KOH* zu *C-Sol* rufen zunächst eine Erhöhung der kataphoret. Geschwindigkeit hervor; die Höhe des Maximums, das bei den Elektrolyten bei verschiedenen Konzz. (10^{-2} bis 10^{-3}-n.) liegt, fällt in der Reihenfolge HCl $>$ $H_2SO_4 > H_3PO_4$, d. h. ebenso wie die verminderte Wrkg. bei höheren Konzz. C-Sole koagulieren erst bei Ggw. von 0,5—0,6-n. KOH, dagegen sinkt die kataphoret. Geschwindigkeit nach Erreichung eines Maximums sehr schnell auf 0 (bei ca. $10^{-0,6}$-n. KOH) — V_2P_5-*Sol* verhält sich gegenüber HCl u. H_2SO_4 wie das C-Sol, bei KOH-

Zusatz zeigt sich vor dem Maximum ein Abfall der kataphoret. Geschwindigkeit, der wahrscheinlich von der Neutralisation von Spuren im Sol enthaltener Säure herrührt. Bei V_2O_5-Sol u. *$AlCl_3$*, *$BaCl_2$* bezw. *KCl* tritt ebenfalls Anstieg auf ein Maximum, dann mehr oder minder rascher Abfall von *U* u. schließlich Koagulation ein; die Wrkg. der Kationen nimmt beträchtlich mit der Wertigkeit zu. — Bei einem Vers. mit *As_2S_3-Sol* u. HCl wurde ebenfalls nach einem Maximumgebiet bei 10^{-4}—10^{-3}-n. HCl Sinken der kataphoret. Geschwindigkeit beobachtet. — Bei nach Bredig hergestellten *Pt-Solen* geht der Erniedrigung von *U* durch HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, KOH, KCl u. $SrCl_2$ eine mehr oder weniger deutliche Zunahme voran. NH_3 beschleunigt die Kataphorese auch bei höheren Konzz., $AlCl_3$ vermindert *U* stärker als KCl u. $SrCl_2$, wobei keine anfängliche Beschleunigung auftritt. — Nach Bredig bereitete *Cd-Sole* geben bei Zusatz von HCl u. H_3PO_4 keine regelmäßigen Änderungen von *U*, mit $SrCl_2$ u. KCl tritt ein Maximum von *U* auf; $SrCl_2$ scheint wirksamer als KCl. — Bei *Zn-Sol* u. KOH hat die kataphoret. Geschwindigkeit ein scharfes Maximum, NH_3, HCl u. H_2SO_4 sind in ihrer Wrkg. ziemlich gleich u. rufen kein oder nur unerhebliches Ansteigen von *U* hervor. — Die positiven Sole lassen keine bestimmte Reihenfolge erkennen, welche sonst durch Alkali, Säure u. verschiedene Kationen erhalten wurde. — Eine Suspension von geglühtem *Al_2O_3*, deren Elektrolytgehalt etwa den Bredigschen Solen entspricht, ergibt einen ausgesprochenen Unterschied in der Wrkg. verschiedener Salze ($AlCl_3 > SrCl_2 > KCl$) u. Säuren ($HCl > H_3PO_4$) u. einen besonders starken Ladungsanstieg bei kleinen Konzz. von HCl u. KOH; ausgenommen bei Ggw. von $AlCl_3$ geht *U* stets durch ein Maximum. Wie bei C-Sol wurde auch hier die B. eines sehr stabilen Systems bei Abwesenheit von Kataphorese beobachtet. (Kolloid-Ztschr. **39**. 15—26. Moskau, Hochschule für Volkswirtschaft.) Krüger.

M. Dunin und **F. Schemjakin**, *Die Bildung des sekundären Systems der Liesegangschen Schichtungen.* Beim Überschichten $K_2Cr_2O_7$-haltiger Gelatinegallerten mit $AgNO_3$-Lsg. entstand zunächst ein System von *$Ag_2Cr_2O_7$*-Schichtungen, dann schieden sich größere oder kleinere $Ag_2Cr_2O_7$-Globulite mehr oder minder gleichmäßig verteilt im Gel aus; schließlich hörten beide Erscheinungen auf. Nach längerer Zeit begann dann von neuem Schichtenbildung u. die üblichen Stadien wiederholten sich; gelegentlich wurde sogar noch ein 3. System von Schichtungen erhalten. Vff. können noch keine Erklärung über den Mechanismus der Unterbrechung u. den Entstehungsgrund des sekundären, auf die Unterbrechung folgenden Schichtensystems geben, weisen jedoch auf die ähnliche Periodizität bei der B. der mkr. Ndd., aus denen die makroskop. sichtbaren Schichtungen bestehen, hin. (Kolloid-Ztschr. **39**. 50—52. Moskau.) Krü.

T. Orlowski, *Rhythmische Reaktionen von Quecksilbersalzen in Gelatinegallerten.* Vorl. Mitt. Beim Schichten wss. *NH_3*-Lsgg. auf Gelatinegallerten, die durch Erstarren eines Gemisches von Gelatinesol u. $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. erhalten wurden u. durch einen weißen Nd. getrübt sind, entstehen je nach der $Hg^{\cdot}$-Konz. im Gel entweder 1—3 Perioden farbiger Schichtungen in der Reihenfolge der Regenbogenfarben oder Ringe bezw. spiralige Schichtungen von abwechselnd weißer u. grauschwarzer Farbe. Die erste Erscheinung tritt gleichzeitig mit der Diffusion des NH_3 in die Gallerte u. desto intensiver auf, je höher die $Hg_2(NO_3)_2$-Konz. ist; die schwarz-weißen Ringe bilden sich in einem gewissen Konzentrationsbereich erst nach einiger Zeit aus. Bei sehr geringer $Hg^{\cdot}$-Konz. erhält man nur eine ganz schwache farbige Schichtung an der Berührungsfläche der Gallerte mit der NH_3-Lsg., darunter eine schmale schwarzgraue u. dann eine sich immer mehr aufhellende durchsichtige Zone. Die Gelatinekonz. scheint auf die Erscheinung keinen wesentlichen Einfluß auszuüben. Mit NaOH-Lsgg. wurden keine farbigen Schichtungen beobachtet. (Kolloid-Ztschr. **39**. 48—49. Posen, Univ.) Krüger.

Rowland Marcus Woodman, *Herstellung und Bildungsbedingungen der beiden möglichen Emulsionstypen im System Kresol-Gelatine-Wasser.* Im System *W.-Kresol*

(reines o-, m- oder p-Kresol oder deren Gemisch) mit *Gelatine* als Emulgierungsmittel sind beide Typen von Emulsionen — W. in Kresol u. Kresol in W. — möglich. Die ersteren sind im allgemeinen beständiger als die letzteren; die Emulsionen von Kresol in W. sind mit Ausnahme von p-Kresol, vielleicht infolge der unvollständigen Emulsifikation der Kresole, nur einige Stdn. haltbar. Der Emulsionstypus hängt von dem Verhältnis W.: Kresol u. den mechan. Bedingungen bei der Herst. ab. Relativ große Mengen W. begünstigen den Typus Kresol in W. u. umgekehrt, unabhängig davon, welche Phase ursprünglich die Gelatine gel. enthält. In Fällen, wo beide Typen möglich sind, gibt bei Verwendung einer mindestens 1 Tag alten Gelatinelsg. sofortiges energ. Schütteln W. in Kresolemulsionen, anfängliche langsame Rotation oder sehr schwaches Schütteln Emulsionen von Kresol in W., bei frischer Gelatinelsg. sind die Resultate ungleichmäßig, 2 Monate lang gealterte Lsgg. liefern nur den Typus Kresol in W. Wenn die Phasen vorher auf 52° erhitzt wurden, entstehen, vielleicht infolge Zerstörung der Struktur der Gelatine, nur Emulsionen von W. in Kresol. Verss. mit Handelsgelatine waren weniger gut reproduzierbar als solche mit gereinigter Gelatine. Die Ergebnisse des Vf. zeigen, daß entgegen der allgemeinen Erfahrung Emulsionen möglich sind, wenn das Emulgierungsmittel in beiden fl. Phasen l. ist. Starkes Schütteln oder Dispergierung der Gelatine durch Erhitzen begünstigt wahrscheinlich die Verteilung der Gelatine zwischen W. u. Kresol, wobei die im Kresol gel. Gelatinepartikeln kleiner u. zahlreicher sind als die in W. gel. u. daher auf den Wassertröpfchen adsorbiert werden; langsame Bewegung oder durch Altern entstandene Strukturen in der Gelatinelsg. die B. einer Adsorptionsschicht von Gelatine auf den Kresoltröpfchen. — Im System *Kork*staub-W.-*Toluol* erhält man stets Emulsionen vom Typus Toluol in W., unabhängig davon, ob der Korkstaub zuerst von W. oder von Toluol benetzt wurde. (Journ. Physical Chem. **30**. 658—72. Cambridge, School of Agriculture.) KRÜGER.

N. R. Dhar und **S. Ghosh**, *Studien über Adsorption.* XIII. *Das Schulze-Hardysche Gesetz und die Adsorption.* (XI. vgl. Journ. Physical Chem. **29**. 659; C. **1925**. II. 1513.) Die Adsorbierbarkeit von Kationen durch *MnO_2-Sol* oder frisch gefälltes, lufttrockenes hydrat. *MnO_2* (ausgedrückt in mmol pro g MnO_2) sinkt in der Reihenfolge $Ag > K > Cu > Ba > Al$; kolloid gel. $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, MnO_2 sind viel bessere Adsorbentien als die gefällten Verbb. Diese u. frühere Ergebnisse der Vff. u. anderer Forscher über Adsorption u. Flockungsvermögen von Elektrolyten bei Solen von As_2S_3, Sb_2S_3, HgS, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, As_2S_3-Pulver u. über Adsorption durch gefälltes $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ u. $BaSO_4$ zeigen, daß im Gegensatz zu der üblichen Auffassung die adsorbierte Menge eines Ions um so geringer ist, je höher seine Valenz ist, u. um so größer ist, je kleiner sein Flockungsvermögen ist. Die Ionenmicellen organ. Farbstoffe verhalten sich wie polyvalente Ionen mit hohem Koagulationsvermögen. Die Valenz eines Ions ist wahrscheinlich ein wichtigerer Faktor bei der Koagulation als seine Adsorbierbarkeit. (Journ. Physical Chem. **30**. 628—42. Allahabad [Indien], Univ.) KRÜGER.

S. Liepatow, *Zur Lehre der Adsorption.* III. Mitt. *Notiz über die Adsorptionsgeschwindigkeit.* (II. vgl. Kolloid-Ztschr. **37**. 112; C. **1925**. II. 2251.) Best. des zeitlichen Verlaufs der Adsorption durch gereinigte *Stärke* aus alkoh. *NaOH*- u. *KOH*-Lsgg. ergibt, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit ist, mit der sich der Ausgleich der Konzz. zwischen der äußeren u. inneren Oberfläche des Adsorbens vollzieht; Vf. nimmt an, daß die Adsorption sich aus 2 Vorgängen zusammensetzt: der Elektrolytdiffusion in das Gel u. der chem. Wechselwrkg. mit dem Adsorbens, die in der festen Phase vor sich geht. Verss. mit Stärke u. KOH bei verschiedenen Tempp. zeigen, daß Temperaturerhöhung die Adsorptionsgeschwindigkeit vergrößert. Die in der II. Mitt. vom Vf. abgeleitete Formel für die Adsorptionsgeschwindigkeit aus alkoh. Medien, $K = 1/t \ln m/(m - \gamma x)$, umfaßt auch die Fälle der Quellung u. Diffusion

von Elektrolyten in ein Gelatinegel, was beweist, daß die 3 Vorgänge auf dieselbe Ursache zurückgehen; die Konstante K ist der Diffusionskonstante u. der Gesamtoberfläche des Adsorbens direkt, der Dicke der Diffusionsschicht umgekehrt proportional. Die Gültigkeit dieser Formel u. der allgemeineren Gleichung

$$\gamma K_1 = \gamma x/A t (a - \gamma x)$$

wird an den Beispielen der Stärkequellung u. an Verss. von MILSA u. TAKAMINE (PELET-JOLIVET, Die Theorie des Färbeprozesses [1910], S. 6, 8) über die Adsorption von Säuren u. Methylenblau durch *Wolle* gezeigt. (Kolloid-Ztschr. **39**. 9—14. Moskau.) KRÜGER.

Maurice L. Huggins und **John Field 2nd.**, *Adsorptionsmechanismus.* Vff. halten die Einteilung der Adsorptionsverbb. in „polare„ u. „nicht polare“ für zu unbestimmt u. schlagen eine an die Atom- bezw. Molekularstruktur der Komponenten anknüpfende Klassifikation vor. In Atomen oder Atomgruppen sind folgende Affinitätsquellen möglich: a) ein „ungeteiltes“ Elektronenpaar in der Valenzschale eines Atoms; b) ein positiver, nicht von Elektronenpaaren umgebener positiver Atomkern; c) ein elektronegatives Atom; d) doppelte u. 3-fache Bindungen u. ähnliche Strukturen, bei denen mindestens 1 der bindenden Elektronenpaare nicht in der Nähe der Verbindungslinie der Mittelpunkte der Atome, die es zusammenhält, liegt. Die Struktur a) ist im allgemeinen bei gewöhnlicher Temp. nicht beständig. Adsorption vom Typus (b d) ist polar, Adsorption (d d) vielleicht ident. mit apolarer Adsorption. Die anderen möglichen Typen von Adsorptionsverbb. — (a b), (a d), (b c) u. vielleicht auch (a c) u. (c d) — fallen nicht in diese beiden Gruppen. (Science **63**. 454—55. Stanford, Univ.) KRÜGER.

Markus Reiner, *Über die Strömung einer elastischen Flüssigkeit durch eine Capillare. Beitrag zur Theorie der Viscositätsmessungen.* Das Poiseuillesche Gesetz ist nicht empir., sondern folgt mit Notwendigkeit aus dem Newtonschen Ansatz $\tau = \eta \cdot d v/d x$ (τ = Reibungswiderstand zwischen aneinander vorbeigleitenden Flüssigkeitsschichten, $d v/d x$ = Geschwindigkeitsgefälle, η = Viscositätskonstante), falls die Bewegung der Fl. eine laminare ist. Eine dem Poiseuilleschen Gesetz entsprechende Lsg. der Newtonschen Differentialgleichung für turbulente Strömungen gelingt nicht in ähnlicher Weise; die techn. Viscositätsformeln für turbulente Strömungen sind daher empir. Die Annahme von FREUNDLICH u. SCHALEK (Ztschr. f. physik. Ch. **108**. 153; C. **1924**. I. 2077), daß das Geschwindigkeitsgefälle bei der Strömung durch eine Capillare konstant sei, trifft nicht zu. — Für die Behandlung sogenannter elast. Fll. ist außer der Hydrodynamik die Elastizitäts- u. Festigkeitslehre heranzuziehen. An die Stelle des Newtonschen Ansatzes tritt der Ausdruck $\tau = \vartheta + \eta d v/d r$, wobei ϑ eine Konstante, die „Fließfestigkeit“ bedeutet, $d v/d r$ aber nicht als konstant anzusehen ist (vgl. SZEGVARI, Ztschr. f. physik. Ch. **108**. 175; C. **1924**. I. 2077). Hieraus wird für die Menge Q der Fl., die in der Zeiteinheit durch eine Capillare fließt, die allgemeine Formel $Q = R^4 \pi p/8 \eta l \cdot [1 - 2{,}667 \vartheta l/_{pR} + 5{,}333/p^4 (\vartheta l/R)^4]$ abgeleitet (R u. l = innerer Radius bezw. Länge der Capillare, p = treibende Druckdifferenz), die für $\vartheta = 0$ die Poiseuillesche Formel als Spezialfall einschließt. Am Beispiel des von FREUNDLICH u. SCHALEK untersuchten *Benzopurpurinsols* wird gezeigt, daß die allgemeine Formel die Versuchsergebnisse auch ohne Berücksichtigung des 3. Summengliedes gut wiedergibt. (Kolloid-Ztschr. **39**. 80—87. Jerusalem, Univ.) KRÜGER.

W. v. Neuenstein, *Über Viscositätsanomalien bei Cellulosesolen.* Die im Ostwaldschen App. gemessene Viscosität der Lsgg. von *Nitrocellulose* in Aceton, Aceton + Campher, Aceton + Tetrachloräthan + A. u. von *Acetylcellulose* in Aceton nimmt beim Altern (mehrtägiges Stehen im Viscosimeter) ab; durch mechan. Behandlung (wiederholtes Hochdrücken im Viscosimeter) steigt die Viscosität wieder an. Vf. erklärt die Viscositätsabnahme durch Aggregation stäbchenförmiger Micellen zu größeren

Sekundärteilchen, die Zunahme durch Zerstörung dieser Aggregate unter B. ungeordneter „sperriger“ Strukturen. (Kolloid-Ztschr. **39**. 88—90. Heidelberg.) KRÜGER.

Hans Netter, *Beobachtungen über die Elastizität von Eiweißlösungen.* Es wird unter Verwendung eines Ostwaldschen Viscosimeters die Anomalie (Vergrößerung) der Viscositätskoeffizienten von *Gelatine*lsgg. bei verschiedenen geringen Drucken (vgl. FREUNDLICH u. SCHALEK, Ztschr. f. physik. Ch. **108**. 153; SZEGVARI, Ztschr. f. physik. Ch. **108**. 175; C. **1924**. II. 2077) nach 24—30-std. Alterung gemessen u. damit auf die Elastizität der Lsgg. geschlossen. Diese „Fließelastizität“ wird im Zusammenhang mit der Gelatinierungsfähigkeit betrachtet u. ihre Abhängigkeit vom Ionen- u. Nichtleitermilieu untersucht. In der isoelektr. Zone ($p_H = 4{,}5$—$6{,}5$) zeigt sich ein Gelierungsmaximum, im isoelektr. Punkt ein besonderes Lockerwerden des Gels. Die Fließelastizität ist im stark Alkalischen gering, nimmt bei fallendem p_H ziemlich stark zu, fällt kurz vor dem isoelektr. Punkt ab, steigt im Sauren nochmals schwach an, fällt bei $p_H = 4$ wieder ab. In $m/4$- bis $m/2$-Neutralsalzlsgg. zeigt sich im Sinne der Hofmeisterschen Anionenreihe bei Alkalihalogeniden geringere Elastizität als bei Na_2SO_4. Das Trübungsmaximum liegt in $m/2$-Na_2SO_4-Lsg. bei ca. $p_H = 2{,}7$. Der Charakter der Trübung u. Flockung ist hier anders als ohne Salz, die Neutralsalzwrkg. wird auf veränderte Löslichkeit der entstehenden Komplexsalze zurückgeführt. Im allgemeinen findet Vf. im Einklang mit den bekannten Quellungs- u. Gelatinierungsverss., daß starker Quellung geringe Fl.-Elastizität entspricht. Pferde- u. Rinderserum geben keine Fl.-Elastizität, erst sehr stark konz., stark saure ($p_H < 1$) oder stark alkal. Lsgg. von *Albumin* u. *Globulin* bilden Gele. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **210**. 450—61. 1925. Kiel, Physiolog. Inst.) GERNGROSS.

B. Anorganische Chemie.

N. Juschkewitsch und **N. Karshawin**, *Gewinnung von Schwefel aus Schwefeldioxyd.* Mit Hilfe der Literaturwerte für die Wärmetönungen u. Wärmekapazitäten berechnen Vf. die Gleichgewichtskonstante der Rk. $2SO_2 + 4CO \rightleftharpoons S_2 + 4CO_2$ zu:

$$\log K = \log \frac{P^2_{SO_2} \cdot P^4_{CO}}{P^4_{CO_2} \cdot P_{S_2}} =$$
$$-\frac{23000}{T} + 4{,}34 \log T - 1{,}62 \cdot 10^{-3}\, T + 2{,}3 \cdot 10^{-7}\, T^2 + \text{const.}$$

Für die „const.“ finden sie aus eigenen Verss. die Werte —2,22 bis —2,66, im Mittel —2,43. Die Übereinstimmung der bei verschiedenen Tempp. ermittelten „chem.“ Konstanten spricht dafür, daß der Vorgang wirklich nach der obigen Gleichung erfolgt u. nicht, wie RIESENFELD (Journ. f. prakt. Ch. [2] **100**. 115; C. **1921**. I. 69) meinte, nach der Gleichung $SO_2 + 2CO \rightleftharpoons 2CO_2 + S$. — Die Verss. wurden ausgeführt, indem man SO_2-CO-Gemische (mit P_2O_5 getrocknet) in einem Quarzrohr über FeS, als Katalysator, erhitzte. — Darst. vom FeS: man tränkte Bimsstein mit gel. Mohrschen Salz durch, erhitzte auf 1000°, dann bei 900° in CO, schließlich bei 900° in SO_2 + CO-Strom. — Nachdem der Katalysator fertig war, ließ man SO_2-CO-Gemische darüber mit solcher Geschwindigkeit strömen, daß der Gleichgewichtszustand sich ausbilden konnte, u. bestimmte im abgehenden, abgekühlten Gas SO_2 (durch Oxydation mittels J u. Fällung mit $BaCl_2$), CO_2 (durch Auffangen neben SO_2 in Kalilauge u. Extrahieren der SO_2-Menge) u. CO (der durch KOH nicht absorbierte Anteil; Prüfung durch Auflösung in Cu_2Cl_2-Lsg.). Die Gasgemische enthielten außerdem ca. 2% N_2. Die Gleichgewichtskonstante K ergab sich im Durchschnitt bei 800° zu $4{,}45 \cdot 10^{-13}$; 900° $2{,}81 \cdot 10^{-11}$; 1000° $3{,}09 \cdot 10^{-9}$; 1100° $5{,}66 \cdot 10^{-8}$; 1180° $5{,}44 \cdot 10^{-7}$. Bei 800° wird SO_2 durch theoret. Menge CO zu 99% reduziert, bei 1180° zu 91,9%. — In der Technik kann man CO durch Generatorgas ersetzen. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **2**. 474—78. 559—63.) BIK.

Bernhard Neumann und **Richard Domke**, *Die Umsetzung von Chlor mit Wasserdampf zu Salzsäure bei Gegenwart von Kohle.* Bei der Umsetzung von *Chlor* mit W.-Dampf bei Ggw. von Kohle ist bei Verwendung von Holzkohle von 600° ab eine quantitative Umsetzung zu Cl-freier *HCl* zu erzielen; Korngröße der verschiedenen angewandten Holzkohle 2,5—4,5 mm, Länge der C-Schicht im Rk.-Rohr 40 cm; Strömungsgeschwindigkeit der Gase: 1 l Cl in 15 Min. Bei niedrigeren Tempp. treten gewisse Mengen freies Cl in der HCl auf; außerdem wird die Umsetzung zu HCl mit sinkender Temp. prozentual immer schlechter. — Besser als Holzkohle reagiert Koks, mit welchem schon bei 450° die vollständige Umsetzung möglich ist. Der Koks hatte die Zus. 83,50% C, 0,65% H, 1,38% S, 10,74% Asche, 1,86% H_2O, unterer Heizwert 7030 Cal.— Mit akt. Kohle (82,30% C, 2,24% H, 0,71% Asche, 9,96% H_2O, unterer Heizwert 7230 Cal.) ist die vollständige Umsetzung schon bei 350° zu erreichen; mit $ZnCl_2$ aktivierte Kohle ist ungeeignet. Da die akt. Kohle infolge ihrer Absorptionsfähigkeit mehr Cl festhält, wurde etwa 7-mal so viel Cl durchgeschickt wie bei den anderen Verss. — In allen Fällen kann nicht alles eingebrachte Cl in HCl übergeführt werden, da eine gewisse Menge desselben von der Kohle so gebunden wird (bei akt. Kohle ca. 6%, Holzkohle ca. 4%, Koks ca. 2%), daß es sich mit W.-Dampf nicht austreiben läßt. — Die auffällig gute Reaktionsfähigkeit des Kokses ist auf die katalysierende Wrkg. seiner Aschebestandteile, nämlich des Eisenoxyds, zurückzuführen. Gemische von Holzkohle u. Eisenoxyd ergaben auch schon bei 350° völlige Umsetzung. Ein Vers. mit Eisenoxyd allein, ohne C, ergab bei 500° eine Umsetzung von 59,1%, gleichzeitig erhebliche Cl-Mengen; das Eisenoxyd leitet also die Rk. ein; C ist aber notwendig, um den freiwerdenden O zu binden. — Auch andere Substanzen wirken, wenn auch schlecht, katalysierend, z. B. Porzellanscherben (Vers. von **L. Bünger**). — Die Rk.-Fähigkeit der verschiedenen Kohlen bei 450° ist schon so groß, daß mit den größten anwendbaren Gasgeschwindigkeiten (Berührungszeit 3 Sek.) noch vollständige Umsetzung erreicht wird. Ohne besondere Kühlung lassen sich Konzz. von 32—35 Gew.-% HCl erreichen. Mit Holzkohle, Holzkohle + Eisenoxyd u. akt. Kohle wird chem. reine, mit Koks durch S gebrühte HCl erhalten. — Die Verwendung von Holzkohle u. Eisenoxyd (D. R. P. 427539; C. **1926**. I. 3504) hat den Vorteil niedriger Temp. (350—400°), daß für Wassergasbildung kaum C verbraucht wird u. dadurch, daß fast ausschließlich CO_2 entsteht, der C-Verbrauch nur halb so groß ist, als wenn sich CO bilden würde. — Der Rk.-Verlauf ist folgendermaßen: Bei tiefer Temp. wirken Cl u. W. nach der Gleichung $H_2O + Cl_2 = HCl + HOCl$ aufeinander ein, bei höherer Temp. wird HOCl gespalten u. es ergibt sich die Gesamtgleichung

$$2H_2O + 2Cl_2 = 4HCl + O_2.$$

Daß die Rk. in dieser Weise eintritt, zeigen die Verss. mit Eisenoxyd u. Porzellanscherben allein. Die Kohle ist nur dazu da, den freiwerdenden O zu binden; vorausgehende Wassergasbildung ist nicht erforderlich. — Primär bildet sich CO_2 nach der Gleichung $2H_2O + 2Cl_2 + C = 4HCl + CO_2$, das entsprechend der im Rohr herrschenden Temp. in geringem Maße zu CO (im Verhältnis CO_2 : CO wie 6 : 1) reduziert wird. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 368—74.) Busch.

B. Neumann, **W. Steuer** und **R. Domke**, *Die Umsetzung von Brom mit Wasserdampf zu Bromwasserstoffsäure bei Gegenwart von Kohle.* Ähnlich wie aus Cl u. W.-Dampf HCl (vgl. vorst. Ref.), läßt sich aus *Br* u. W.-Dampf durch Überleiten des Gemisches über Holzkohle reine *HBr* darstellen (D. R. P. angem. N 25526, IV./12i). Mit gewöhnlicher Holzkohle ist zur quantitativen Umsetzung eine Temp. von mindestens 600°, mit Holzkohle u. Eisenoxyd von 500° nötig. — Die Konz. der Säure ist nur abhängig von dem angewandten W.-Dampfüberschuß. Schwächere Säuren lassen sich völlig Br-frei herstellen, die höchste konz. Säure war eine mit 62% HBr, die an der Luft stark rauchte. Konzentrierte Säuren scheiden nachträglich am Licht u. an der Luft freies Br aus. — Bei höheren Konzz. fehlen die Nebelbildungen, die bei größerem

W.-Dampfüberschuß stets auftreten; diese Nebel widerstehen hartnäckig der Kondensation u. Absorption. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 374—75. Breslau, Techn. Hochschule.) BUSCH.

Reinau, *Zur Entstehung von Salzsäure aus Chlor und roher Braunkohle.* Erwiderung auf die Ausführungen von NEUMANN u. DOMKE (vgl. vorst. Reff.) Bei der Herst. von *HCl* mittels *Braunkohle* sind keine Tempp. über 100° nötig, während bei Holzkohle, Koks oder akt. Kohle reine HCl erst bei 350° erhalten wird. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 557. Steglitz.) JUNG.

Fr. Fichter und **Karl Humpert**, *Oxydationen mit Fluor.* II. *Darstellung von Ammoniumpersulfat.* (I. vgl. Helv. chim. Acta **6**. 640; C. **1923**. III. 427.) Durch Einw. von F_2 auf eine gesätt. Lsg. von NH_4HSO_4 im Pt-Gefäß erhält man Krystalle von $(NH_4)_2S_2O_8$. Während der Oxydation entwickelt sich ozonisierter O_2, die Lsg. zeigt außer den Persulfatrkk. auch die Fähigkeit, Mn^{II} zu $HMnO_4$ zu oxydieren. Durch zweimaliges Umkrystallisieren bei 60° erhält man reines $(NH_4)_2S_2O_8$. Zur Best. des SO_4-Gehalts wurde das Persulfat durch Kochen mit verd. HCl in Sulfat verwandelt. Die Best. des NH_3 erfolgte unter Zusatz von Devardascher Legierung, um eine Oxydation zu N_2 u. NO_3^- zu verhindern. Angaben über die Betriebserfahrungen mit dem Fluorapp. nach ARGO, MATHERS, HUMISTON u. ANDERSEN. (Helv. chim. Acta **9**. 467—69. Basel, Anstalt f. anorgan. Chemie.) ENSZLIN.

Fr. Fichter und **Karl Humpert**, *Oxydationen mit Fluor.* III. *Einwirkung von Fluor auf trockene Bisulfate und Sulfate; Nachweis der Fluorsulfonate.* (II. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von F_2 auf trockenes $KHSO_4$ bildet sich ebenfalls $K_2S_2O_8$ u. zwar wurden bei 13-std. Versuchsdauer Präparate mit 20,27—79,97% $K_2S_2O_8$ erhalten. Das Reaktionsprod. scheidet aus einer Lsg. von KJ sofort J_2 aus, $AgNO_3$ bildet sofort Ag_2O_2, eine Lsg. von $MnCl_2$ gibt beim Erwärmen $MnO(OH)_2$ u. eine verd. Lsg. von $MnSO_4$ wird schwach violett gefärbt. Es tritt die Rk. ein:

$$2\,KHSO_4 + F_2 = K_2S_2O_8 + 2\,HF.$$

Neutrales K_2SO_4 u. $(NH_4)_2SO_4$ reagieren mit reinem, HF-freiem Fluor nicht. Die aus den Bisulfatlsgg. u. dem festen $KHSO_4$ erhaltenen Persulfate halten hartnäckig F_2 zurück. Es gelang nun, festzustellen, daß es sich dabei um die Salze der *Fluorsulfonsäure, HSO_3F,* handelt. Diese wurden mit Nitronacetat als Nitronfluorsulfonat abgeschieden. Mit rohem F_2 geht die Umsetzung nach der Gleichung:

$$3\,K_2SO_4 + F_2 + 2\,HF = K_2S_2O_8 + 3\,KF + KFSO_3 + H_2O.$$

(Helv. chim. Acta **9**. 521—25.) ENSZLIN.

H. Kautsky und **H. Thiele**, *Die Herstellung von völlig sauerstofffreiem Stickstoff.* Der von Vff. beschriebene App. zur Befreiung des N_2 von letzten Spuren O_2 u. auch zur Trennung anderer Gasgemische, beruht auf dem einfachen Prinzip der Waschflasche. Eine möglichst feine Verteilung des zu reinigenden Gases in der Absorptionsfl. wird erreicht, indem die Gase unter geringem Überdruck durch poröse Wände, wie z. B. Filterkerzen aus Ton, Porzellan, Kieselgur usw. gepreßt werden. Dabei ist darauf zu achten, daß Gas u. poröse Zelle die gleiche Ladung besitzen, andernfalls B. großer, an der Wand fest haftender Blasen auftritt. Die üblichen Filterkerzen können daher mit Erfolg nur in alkal. Absorptionsfll. benutzt werden, hier sind Gasblasen wie Zelle negativ. Positive Ladung gegenüber Säuren besitzen Zellen aus gebranntem Zr. In der Anordnung der Vff. wird der zu reinigende Bomben-N_2 durch eine 20 cm hohe Filterkerze, welche am Grunde eines 1,5 m langen u. 8—10 cm breiten Rohres befestigt ist u. in welchem sich eine Hydrosulfitlsg. befindet, hindurchgepreßt. Weiter durchstreicht der N_2 ein Ausfriergefäß (zur Entfernung von Wasserdampf), ein elektr. heizbares Rohr mit Adsorptionskohle u. ein P_2O_5-Rohr. Blasenzähler u. Manometer sind angeschlossen. Der App. liefert in der Std. ca. 20—30 l. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 342—46. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst.) ULMANN.

A. R. Olson, *Der Mechanismus der Ammoniaksynthese in Niederspannungsbögen.* (Vgl. Storch u. Olson, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 1605; C. **1924**. I. 542.) Vf. gibt folgenden Mechanismus für die Synthese von NH_3 im Niederspannungsbogen, deren Geschwindigkeit zwischen 17 u. 23 V konstant bleibt, bei 23 V jedoch plötzlich ansteigt: Bei 17 V ist die Hauptrk.:

$$N + 3\,H \longrightarrow NH_3 + \text{Wärme} \quad \text{oder} \quad N + {}^3/_2\,H_2 \longrightarrow NH_3 + \text{Wärme};$$

bei 23 V findet außerdem die Rk. $N^+ + {}^3/_2\,H_2 \longrightarrow NH_3^+$ statt. Die Dissoziationsenergie des N_2 beträgt nur 11,5 Volt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1298—99. Berkeley [Cal.], Univ.) Josephy.

E. Briner, Ch. Meiner und **A. Rothen**, *Die Zersetzung des Stickoxyduls bei erhöhten Temperaturen.* (Vgl. Helv. chim. Acta **8**. 923. C. **1926**. I. 1625.) Der therm. Zerfall des N_2O wurde mit u. ohne Katalysatoren zwischen 700 u. 1350° untersucht. Dabei zeigt sich B. von NO, welche mit steigender Temp. zunimmt u. bei 1350° etwa 20% beträgt. Quarz u. Pt als Kontaktsubstanzen vermindern die B. von NO. Ältere Autoren haben die B. von NO bei der Zers. von N_2O nicht wahrgenommen. Dieselbe ist auch nur eine Zwischenrk. der Zers. in N_2 u. O_2. (Helv. chim. Acta **9**. 409—14. Genf, Univ.) Enszlin.

F. Schuster, *Die Verflüssigung des Kohlenstoffs.* Überblick über die bisherigen Arbeiten über dieses Thema. Durch die Verss. von Ryschkewitsch (Ztschr. f. Elektrochem. **27**. 445; C. **1922**. I. 917 etc.) muß man die Verflüssigung unter n. Druck als bewiesen betrachten. (Sparwirtschaft **1925**. 2 Seiten. Sep. Wien, Univ.) Busch.

Germaine Marchal, *Einwirkung der Kieselsäure auf einige metallische Sulfate.* Wurde bereits nach C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 784; C. **1926**. I. 855 u. Journ. de Chim. physique **23**. 38; C. **1926**. I. 2176 referiert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 401—08. Paris, Coll. de France.) Bikerman.

L. Hackspill und **R. Grandadam**, *Beitrag zur Kenntnis einiger Salze von K und Na.* Vff. bestimmen die Dampfdrucke von reinem *KCl* u. *NaCl* in einem Temperaturintervall von 800 bis ca. 1120°, desgleichen von Gemischen beider Salze. Die Resultate werden tabellar. u. graph. gebracht u. zeigen die Möglichkeit auf, beide Chloride durch fraktionierte Dest. voneinander zu trennen. — Bei ihren Unterss. finden Vff., daß *Fe* im Vakuum bei höherer Temp. die *Alkalimetalle* aus ihren *Salzen* frei macht:

$$2KX + Fe = FeX_2 + 2K.$$

In vielen Fällen, so bei den Sulfaten, Cyaniden, Carbonaten u. Hydroxyden läßt sich das Alkalimetall frei erhalten, bei den Halogenverbb. kann sein Auftreten nur durch H_2-Entw. bei Ggw. von Wasserdampf nachgewiesen werden. — Weiter finden Vff., daß *KCN* u. *NaCN* Metalloxyde im Vakuum u. bei einer von der Natur des Oxydes abhängigen Temp. (560—750°) zu reduzieren vermögen:

$$MO + NaCN = M + Na + CO + {}^1/_2N.$$

Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus fl. NH_3 lassen sich die Cyanide von K u. Na reinigen. KCN, F. 634,5 ± 0,3° u. NaCN, F. 563,75 ± 1°. (Vgl. auch Hackspill u. Staehling, A. P. 1528824; C. **1925**. II. 337.) (Ann. de Chimie [10] **5**. 218—50. Straßburg, Univ.) Ulmann.

Hugo Ditz, *Über die Konstitution des Chlorkalks. I. Zur Ansicht von B. Neumann und F. Hauck.* Vf. hält gegenüber Neumann u. Hauck (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 18; C. **1926**. I. 2448) an seiner Ansicht fest, daß der Prozeß der Chlorkalkbildung kein einheitlicher, durch eine Rk.-Gleichung ausdrückbarer Vorgang ist. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 231—37. Prag, Deutsche Techn. Hochsch.) Heimann.

B. Neumann, *Über die Konstitution des Chlorkalks. II. Entgegnung auf die Einwände von H. Ditz.* (Vgl. vorst. Ref.) (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 237—38.) Heimann.

Hugo Ditz, *Über die Konstitution des Chlorkalks. III. Erwiderung auf die Entgegnung von B. Neumann.* (Vgl. vorst. Ref.) (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 238 bis 240.) Heimann.

Ja. Goldstein, *Überführung des Natriumchromats in Dichromat mit Hilfe der Kohlensäure.* Polemik gegen die Überlegungen u. Experimente von JUSCHKEWITSCH u. LEWIN (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 329; C. **1926**. I. 3390). (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 564—66.) BIKERMAN.

W. C. Hansen und **R. H. Bogue**, *Untersuchungen über das System Calciumoxyd-Ferrioxyd-Kieselsäure.* Vff. untersuchen 3 Felder des Systems CaO-Fe_2O_3-SiO_2 u. bestimmen die in diesen Feldern im Gleichgewicht existierenden Verbb. Ein Diagramm veranschaulicht die untersuchten Gebiete u. die Gleichgewichtsverbb. Die Prüfung erfolgte opt., u. Mk. u. mit Hilfe der Brechungsindizes. Die Temp. betrug 1200° bezw. 1400° u. 1600°. Für die Existenz einer ternären Verb. von CaO-Fe_2O_3-SiO_2 wurde kein opt. Beweis gefunden. In allen Proben wurden bei den Gleichgewichten die Verbb. $2\,CaO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot Fe_2O_3$, $2\,CaO \cdot Fe_2O_3$ bezw. $3\,CaO \cdot SiO_2$ gefunden. Wenn die Chargen von hohen Tempp. rasch abgekühlt wurden, trat die Verb. $2\,CaO \cdot SiO_2$ in der α- u. β-Form auf, bei langsamer Abkühlung herrschte indessen die γ-Form vor; nur wenn die Konz. der CaO-Fe_2O_3-Verbb. hoch ist im Vergleich zu der des Silicats, wird die Umwandlung in die γ-Form verhindert. Ein mkr. Vergleich des Fe-haltigen Portlandzementklinkers mit den CaO-Fe_2O_3-Verbb. weist darauf hin, daß im *Portlandzementklinker* wahrscheinlich nur ein Teil des Fe_2O_3 in Form der krystallinen Verbb. $2\,CaO \cdot Fe_2O_3$ oder $CaO \cdot Fe_2O_3$ enthalten ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1261—67. Washington [D. C.], Bureau of Standards.) JOS.

M. Le Blanc und **H. Sachse**, *Über schwarzes Nickeloxyd. Verhalten von NiO gegenüber Sauerstoff im Temperaturbereich zwischen —182 bis +350°.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 58; C. **1926**. I. 2555.) Vff. weisen nach, daß die aus *Nickelcarbonat* oder *Nitrat* in Ggw. von O_2 bei Tempp. bis 350° entstehenden schwarzen oder grauen Prodd. nicht als einheitliches höheres Oxyd des Ni angesehen werden können, sondern ein System von *NiO*, akt. O u. W. darstellen, in dem ein höheres Oxyd des Ni zu höchstens 10% enthalten sein könnte. Über die Art der Mischung beider Ni-Oxydationsstufen zu dem schwarzen Prod. lassen sich vorläufig keine bestimmten Aussagen machen. — Das von VAUBEL (Chem.-Ztg. **46**. 978; C. **1923**. II. 295) erhaltene angebliche NiO_2 ist nach Unterss. der Vff. keine Verb. dieser Zus., sondern ist ident. mit dem Oxyd aus Carbonat. Es gelang Vff. nicht, das von BAUBIGNY (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1232; C. **1906**. I. 325) beschriebene Ni_3O_4 bei Wiederholung von dessen Verss. zu erhalten. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 204—10. Leipzig, Univ.) UL.

J. S. Dunn, *Die Oxydation der Metalle bei hoher Temperatur.* Vf. studiert die Oxydationsgeschwindigkeit von 3 Cu/Zn-Legierungen in Abhängigkeit von der Temp. Bei diesen Metallen ist das Vol. des gebildeten Oxyds größer als dasjenige des Metalls, so daß ersteres eine Schutzschicht bildet, durch welche der O_2 nur infolge langsamer Diffusion zur Metalloberfläche zu gelangen vermag. Die theoret. Gleichung für das Anwachsen der aufgenommenen O_2-Menge W der Zeit t ist $W^2 = K\,t$; es zeigt sich, daß diese parabol. Beziehung in erster Annäherung in den beobachteten Fällen erfüllt ist. Die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Temp. ist erheblich größer als sie für einen reinen Diffusionsvorgang gelten dürfte; sie zeigt einen exponentiellen Anstieg mit der Temp. u. läßt sich durch eine Gleichung $d\,k/d\,t = Q/R\,T^2$ wiedergeben. Vf. sieht in diesem exponentiellen Anstieg der Diffusionsgeschwindigkeit mit der Temp. ein Anzeichen dafür, daß für die Fortbewegung des O_2 im Krystallgitter der Oxydschutzschicht eine bestimmte therm. Bewegung der Einzelteilchen der letzteren Vorbedingung ist, für deren Zustandekommen eine bestimmte Mindestenergie Q notwendig ist; vermutlich handelt es sich dabei um bestimmte Schwingungen der Bausteine der Oxydschicht um ihre Ruhelagen. (Proc. Royal Soc. London Serie A **111**. 203—09.) FRANKENBURGER.

J. S. Dunn, *Die Oxydation von Kupfer bei niedriger Temperatur.* Vf. verfolgt die Oxydation verschieden hergestellter Proben von metall. *Cu* bei etwa 200—800°.

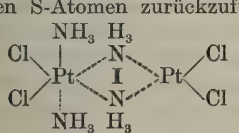
Er legt zuerst dar, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Prozesses durch die Diffusion des O_2 durch die entstehende, kompakte Oxydschicht gegeben ist u. daß die theoret. Gleichungen für letzteren Vorgang die Beziehung $W^2 = K \cdot t$ erwarten lassen (W = der in der Zeit t chem. gebundenen O_2-Menge). Es werden die verschiedenen Arbeiten anderer Autoren diskutiert, nach denen bei Oxydationsvorgängen von Metallen diese Beziehung teils bestätigt, teils nicht bestätigt wird. Vf. unternimmt daher Präzisionsbestst. der Oxydationsgeschwindigkeit von Cu; das Fortschreiten der Reaktion wird sowohl mit Hilfe der Beobachtung der bei der Oxydation auftretenden Interferenzfarben der Oxydschichten als auch durch Messungen der Änderungen der elektr. Leitfähigkeit der sich oxydierenden Metallschicht verfolgt: beide Methoden liefern ähnliche Werte. Messungen der Oxydationsgeschwindigkeit einer dünnen, auf Porzellan niedergeschlagenen Cu-Schicht ergeben die Gültigkeit der obigen Beziehung für diesen Prozeß, auch getempertes Cu wird noch mit einer, derselben Beziehung gehorchenden Geschwindigkeit oxydiert, wenn auch die Absolutwerte der Reaktionsgeschwindigkeit infolge einer Sinterung u. vermehrter Undurchlässigkeit der Oxydschicht für diese Präparate kleiner sind. Katalyt. wirksames, durch wiederholte Oxydationen u. Reduktionen „aktiviertes" Cu zeigt eine erhebliche höhere Oxydationsgeschwindigkeit u. folgt nicht mehr der obigen Beziehung, was für eine Vergrößerung sowie auch für Eigenschaftsänderungen der Cu- bezw. Cu-Oxydschichten des aktivierten Materials spricht, vermutlich handelt es sich bei ihnen um kolloidale Anhäufungen verschieden orientierter winziger Einzelkryställchen. (Proc. Royal Soc. London Serie A **111**. 210—19.) Frbu.

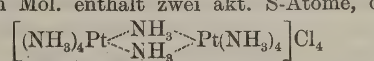
J. A. M. van Liempt, *Die grüne Farbe von Wolframoxyd.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **129**. 310; C. **1922**. I. 492.) Bei gewöhnlicher Temp. nimmt WO_3 eine gelbgrüne Farbe an, beim Glühen wird es dunkelgrün (vgl. Smith u. Lukens, Chem. News **132**. 33; C. **1926**. I. 1959). Die Umwandlung gelb in grüngelb, die sich bei gewöhnlicher Temp. vollzieht, beruht auf der Red. des WO_3 durch organ. Substanzen unter dem Einfluß des Lichts. Die grüne Farbe ist eine Mischfarbe aus dem rein gelben WO_3 u. dem blauen W_2O_5. Spuren von W_2O_5 genügen, um die grüne Farbe hervorzurufen. Beim Glühen bewirken die reduzierenden Gase des Brenners u. Alkalisalze, u. zwar von den letzteren Na-Salze am stärksten, das Auftreten der grünen Farbe. (Chem. News **132**. 357. Eindhoven [Holland].) Josephy.

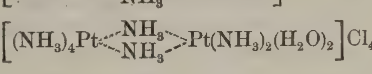
W. Manchot und **A. Leber**, *Über die Verbindungen und Legierungen des Titans mit Aluminium.* (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150**. 26—34. 1925. — C. **1926**. I. 1959.) Josephy.

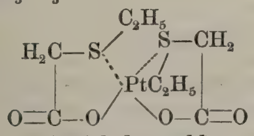
Hans Reihlen und **K. Th. Nestle**, *Über eine neue Erklärung der cis-trans-Isomerie der Platosalze.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **151**. 71; C. **1926**. I. 2449.) Nimmt man an, daß beim Pt die 4 Liganden tetraedr. um das Zentralatom verteilt sind, so bleibt zur Erklärung der Isomerie der Platoverbb. vom Typus $PtCl_2(NH_3)_2$ nur eine Möglichkeit übrig, die einer Polymerie. Vff. haben durch Mol.-Gew.-Bestst. von Diacidodiamminverbb. in fl. NH_3, das sich als geeignetes Lösungsm. für das *cis-u. trans-Dichlorodiamminplatin* erwies, festgestellt, daß die trans-Verb. das Dimere der cis-Verb. ist, die Isomerie der *Platosamminverbb.* also in das Kapitel der Polymerie gehört. — Bei der Temp. des fl. NH_3, zwischen —78 u. —33° konnte die Dichloroverbb. als solche längere Zeit unverändert in Lsg. gehalten werden. Die entsprechenden Dibromo- u. Dijodoverbb. reagieren viel schneller mit NH_3, so daß an diesen Mol.-Gew.-Bestst. nicht ausgeführt werden konnten. Die ganze Unters. wurde in einer geschlossenen Apparatur durchgeführt, wie sie Hüttig (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **114**. 161; C. **1921**. I. 609), Stock, Biltz u. a. verwendet haben (Einzelheiten vgl. Original) u. die Mol.-Geww. durch Messung der Dampfspannung der Lsg. bei einer bestimmten Temp. bestimmt. Die Temp.-Messung wurde nach Stock u. Pohland (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 657; C. **1925**. I. 2713) ausgeführt, wobei statt der Hg-Ventile Glashähne verwendet, das mechan. gerührte Ä.-CO_2-Bad durch ein Bad von

fl. NH_3 u. das Rührwerk durch einen kräftigen NH_3-Strom ersetzt wurden. — Die monomolekularen Platochloridamminverbb. entstehen stets dann, wenn Umsetzungen schon durch milde Einww. zu erzielen sind, die dimolekularen dagegen, wenn hohe Tempp. oder sd. Säuren angewandt werden; für die S- u. Se-Verbb. gilt das Umgekehrte mit gleicher Regelmäßigkeit. — Daß die Annahme der ebenen Lagerung falsch ist, können die Mol.-Gew.-Bestst. nicht beweisen; es wäre möglich, aber nicht wahrscheinlich, daß die trans-Form ein Polymeres u. gleichzeitig ein Stereoisomeres der cis-Form ist. — Das Zustandekommen eines dimeren Mol. kann bei Erklärung des völlig verschiedenartigen Verh. der beiden Körper bei Substitutionsrkk. durch B. einer zweikernigen Verb., die durch N-Brücken verbunden ist, entsprechend Formel I erklärt werden; geometr. betrachtet, bedeutet das die Anlagerung eines Tetraeders an ein Oktaeder. Das trans-Dichlorodiamminplatin muß danach in drei stellungsisomeren Formen auftreten können, indem die beiden Cl- bezw. die beiden N-Atome des Oktaeders entweder in Nachbar- oder in Axialstellung zueinander stehen, u. zweitens muß das eine, koordinativ nur 4-wertige Pt-Atom durch Aufnahme von zwei weiteren Moll. NH_3 in die koordinativ gesätt., 6-wertige Form übergehen können. — Die NH_3-Aufnahme verläuft so, daß zunächst die Cl-Atome in die 2. Sphäre gedrängt werden, so daß das Tetramminplatochlorid, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + H_2O$ entsteht. Das W.-Mol. ist leicht durch NH_3 zu ersetzen, so daß das Endprod. der Einw. von NH_3 auf Diamminplatochlorid ein scheinbares *Pentamminplatochlorid* ist, das als zweikerniges *Dekammindiplatotetrachlorid* (**II**) aufzufassen ist; das Tetramminchlorid mit 1 Mol. W. ist demnach *Diaquooctammindiplatotetrachlorid* (**III**). Beim Jodid, das viel leichter mit NH_3 reagiert, wird die Brückenbindung aufgesprengt unter B. des Hexammins. — Bei Auffassung der Isomerie als Polymerie muß sie auch dann auftreten, wenn die 4 Liganden gleich sind, was auch beim Tetramminplatochlorid u. Tetrachloroplatosalz der Fall ist. — Da die Brückenbindung durch die N-Atome bezw. durch die S-, Se- u. P-Atome u. nicht durch die Acidoreste zustande kommt, wird die analoge Isomerie weder beim Kaliumplatochlorid, noch einem Tetraacidoplatosalz beobachtet. — Die entwickelten Strukturformeln setzen voraus, daß der N koordinativ 5-wertig auftreten kann (vgl. KOSSEL, Ann. der Physik **49**. 331; C. **1916**. I. 819) u. erklärt gleiche Verss. von EPHRAIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1828; C. **1914**. II. 827; vgl. auch REIHLEN, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **114**. 65; C. **1921**. I. 550; WEISZENBERG, Ztschr. f. Krystallogr. **62**. 13; C. **1925**. II. 2306). — Der Unterschied der beiden Isomeren von *Platoäthylthioglykolat* (vgl. RAMBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3886; C. **1914**. I. 228) ist auf verschiedene Konfigurationen der Liganden an den S-Atomen zurückzuführen. Sein Mol. enthält zwei akt. S-Atome, die kon-

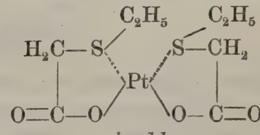
I


II


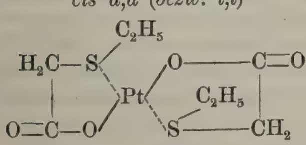
III


IV


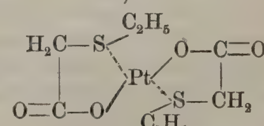
cis d,d (bezw. l,l)

V


cis d,l

VI


trans d,d (bezw. l,l)

VII


trans d,l

figurativ gleich oder entgegengesetzt sein können; danach sind 3 isomere Formen, d,d-, l,l- u. die d,l-Form zu erwarten; die beiden ersten werden ein Racemat bilden u. die dritte, meso-Form, muß sich von ihm unterscheiden; die Zahl der Isomeren verdoppelt sich u. es entstehen dabei keine neuen Racemate, wenn angenommen wird, daß die Anlagerung der Äthylthioglykolsäure an das Pt in cis- u. trans-Stellung erfolgen kann entsprechend Formel **IV—VII**; im ganzen sind also 6 oder, wenn man die Racemate je nur als eine Form zählt, 4 Isomere zu erwarten (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **151**. 71; C. **1926**. I. 2449) u. FRITZMANN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **73**. 239; C. **1912**. I. 985.)

Versuche: *cis-Diamminplatochlorid*, 1 Teil l. in 33 Teilen sd. W. wird durch sd. 30%ig. KOH nicht angegriffen. — *trans-Diamminplatochlorid*, 1 Teil l. in 140 Teilen sd. W.; Auslöschwinkel im polarisierten Licht 25°. — *trans-Diamminplatojodid*. — *trans-Diamminplatobromid*. — *Tetramminplatochlorid*, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$, verliert bei 110—120° sein Mol. Krystallwasser. Wird durch sd. 50%ig. NaOH nur sehr langsam angegriffen. Entsteht beim Stehen an der Luft oder Umkrystallisieren aus W. aus *Pentamminplatochlorid*, Nadeln, das aus cis- oder trans-Diamminplatochlorid in fl. NH_3 unter Druck (9 Atm.) entsteht. — *Tetramminplatojodid*, $[Pt(NH_3)_4]J_2 \cdot H_2O$, aus Platojodid mit sd. verd. NH_3-W.; wird durch konz. H_2SO_4 in der Hauptsache zu Diamminplatosulfat unter Entw. von J abgebaut. — Angaben über die Mol.-Gew.-Best. von cis- u. trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ u. Nachweis, daß beide während des Vers. kein NH_3 aufgenommen haben, vgl. Original. (LIEBIGS Ann. **447**. 211—33. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) BUSCH.

Marcel Guillot, *Untersuchungen über die Komplexsalze, welche durch die Einwirkung des α-Picolins auf die Alkaliiridohexachloride entstehen.* Durch Einw. von α-Picolin (α-Pic) bei 100° während einer Stde. auf $R[IrCl_6]$ erhält man gelbe, in W. unl. Krystalle von *Tri-α-picolintrichloroirideat*, $Ir^{III}(\alpha Pic)_3Cl_3$. Diese sind Nichtelektrolyte, l. in Chlf. u. Pyridin. Bei niedriger Temp. konnte dieser Komplex selbst bei langer Einw. nicht erhalten werden. Wird eine kalt gemischte Lsg. erhitzt, so erhält man das *Irido-di-α-picolinoaquotrichlorid*, $Ir^{III}(\alpha Pic)_2H_2OCl_3$, welches sich vom *Irido-di-α-picolinotetrachloropicolin*, $[Ir(\alpha Pic)_2Cl_2]\alpha Pic \cdot H$. Dieses ist in wss. Lsg. nicht beständig. Durch Einw. von α-Pic auf $(NH_4)_3[IrCl_6]$ erhält man feine lange Nadeln von *Irido-α-picolinopentachlorammonium*, $[Ir\alpha PicCl_5](NH_4)_2$. In Ggw. eines Überschusses von $[IrCl_6](NH_4)_3$ bildet dasselbe ein schön krystallisiertes reguläres Doppelsalz der Zus. $\{[Ir^{III}(\alpha Pic)Cl_5](\alpha Pic \cdot H)_2 \cdot 2[Ir^{III}Cl_6](NH_4)_3 \cdot 3NH_4Cl \cdot (\alpha Pic) \cdot HCl\}$. Ein analoges Salz kann mit K erhalten werden. Durch Einw. einer berechneten Menge HCl auf $[Ir(\alpha Pic)_2H_2OCl_3]$ in Ggw. eines großen Überschusses von α-Pic. kann ein Salz $[Ir^{III}(\alpha Pic)Cl_5](\alpha Pic \cdot H)_2$ erhalten werden. Auch dessen Ag-Salz ist beständig. Durch Erhitzen auf 130° mit α-Pic. treten in das Hexachlorid höchstens 3 Atome α-Pic. Bei der Oxydation von $[Ir(\alpha Pic)Cl_5](\alpha PicH)_2$ durch HNO_3 bei 100° entsteht $[Ir^{IV}(\alpha Pic)Cl_5]\alpha PicH$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1090—92.) ENSZLIN.

D. Organische Chemie.

Christina Mary Fear und **Robert Charles Menzies**, *Anwendung von Thalliumverbindungen in der organischen Chemie.* III. *Alkylierungen.* (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 2369; C. **1926**. I. 1170.) Thallopalmitat, welches in CH_3J l. ist, liefert beim 4-std. Kochen in diesem Lösungsm. quantitativ *Palmitinsäuremethylester*, ebenso reagiert Thalloacetessigester in C_2H_5J zu *Äthylacetessigester*. *Trithalliummethylglucosid* gibt 5 Stdn. in CH_3J rückfließend erhitzt in guten Ausbeuten *Trimethylmethylglucosid*. Letzteres ist interessant, indem die Hypothese, daß bei der Zuckermethylierung mit Ag_2O u. CH_3J zunächst intermediär eine Ag-Verb. gebildet wird, hierdurch eine Stütze findet.

V e r s u c h e. Aus Thallostearat u. CH_3J in Bzl. *Stearinsäuremethylester*, F. 38,5°; aus Thallopalmitat u. CH_3J *Palmitinsäuremethylester*, F. 29,5°; mit Propyljodid *Palmitinsäurepropylester*, $C_{19}H_{38}O_2$, F. 15,3—15,4°, $Kp._{22}$ 209°. Aus Thalliumacetessigester u. C_2H_5J *Äthylacetessigester*, $Kp._{756}$ 192—195°, n_D^{12} = 1,4237. Methylglucosid u. Thalliumhydroxyd liefern *Trithalliummethylglucosid*, $C_7H_{11}O_6Tl_3$, gelbes, amorphes Pulver, u. dieses gibt mit CH_3J 5 Stdn. erhitzt *Trimethylmethylglucosid*. Thallosalicylaldehyd liefert 50 Stdn. in CH_3J erhitzt *o-Methoxybenzaldehyd*, F. 36,3°. Verss., analog Dimethoxybernsteinsäuredimethylester aus Tetrathalliumtartrat zu gewinnen, schlugen fehl. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 937—40. Bristol, Univ.) TAUBE.

C. A. Taylor und **Wm. H. Rinkenbach**, *Die Eigenschaften des Glykoldiacetats*. *Glykoldiacetat* schien wegen seines hohen Kp., seiner hohen lösenden Kraft, seines niedrigen Dampfdrucks u. seiner Unentflammbarkeit als Reinigungs- u. Krystallisationsmittel für Sprengstoffe geeignet u. wurde daraufhin näher untersucht. — $Kp._{760}$ 190,2° (korr.). (WURTZ, Ann. Chim. et Phys. [3] **55**. 433 [1859]: 186—187°.) F. —31 ± 1°, E. —40 ± 1°. Es zeigt eine ausgesprochene Tendenz zur B. unterkühlter Lsgg. — Von 100—190° in Abständen von 10° wurden Dampfdruckwerte bestimmt. Mol.-Refr. 33,12 (ber. 33,22). 100 g lösten bei 25° ± 0,05 44,4 g *Trinitrotoluol*, 46,3 g *Pikrinsäure*, 0,8 g *Trinitroxylol*, 0,9 g *Trinitronaphthalin*, 2,4 g *Tetranitroanilin*. Die Entfernung des Lösungsm. mittels trockener Luft erforderte 9 Monate. Die folgenden Werte wurden durch direkte Beobachtung der sich noch lösenden Substanzmenge festgestellt: *Tetryl* 14 g, *Trinitroresorcin* 13 g, *Hexamethylentriperoxyddiamin* < 0,9, u. *Bleitrinitroresorcinat* < 0,1, *Cyansäuretriazid* < 0,9 g. *Trinitrotoluol* kam aus w. Glykoldiacetatlsgg. bei langsamer Abkühlung in außerordentlich großen u. fast weißen Krystallen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1305—09. Pittsburgh [Pennsylvania], Univ.) HARMS.

Heinrich Rheinboldt, *Nitrosylmercaptide und Thionitrite*. (Vorl. Mitt.) Vf. untersucht mit **O. Diepenbruck** die Rk. von *Nitrosylchlorid* mit Mercaptanen u. Mercaptiden in der Absicht, Verbb. vom Typus R·S·NO darzustellen. Es zeigte sich, daß alle primären u. sekundären Mercaptane u. deren Salze in CCl_4-, Ä.- oder Bzl.-Lsg. mit NOCl primär „*Nitrosylmercaptide*“ liefern. Es bilden sich weinrot gefärbte Lsgg., die bei tiefer Temp. haltbar sind, bei gewöhnlicher Temp. aber unter NO-Entw. die entsprechenden Disulfide geben:

$$2\,R\cdot SH + 2\,NOCl \longrightarrow 2\,HCl + 2\,R\cdot S\cdot NO$$
$$2\,R\cdot S\cdot NO \longrightarrow 2\,NO + R\cdot S\cdot S\cdot R$$

Bei der Einw. von NOCl auf *Quecksilberäthylmercaptid*, *Hg-Cetylmercaptid*, *Hg-Isobutylmercaptid*, *Hg-Trimethylenselenmercaptid*, *Pb-Trimethylenmercaptid*, *Allylmercaptan*, *Na-Benzylmercaptid*, *Hg-Isopropylmercaptid* u. *Thiobenzhydrol* wurden in allen Fällen unter Zers. der primär entstehenden Nitrosylmercaptide die zugehörigen Disulfide erhalten. — Bei den tertiären Mercaptanen gelingt die Isolierung der R·S·NO-Verbb. Sie werden als „*Thionitrite*“ bezeichnet. Das *Triphenylmethylthionitrit*, $(C_6H_5)_3C\cdot S\cdot NO$, aus dem Na-Salz des Triphenylmethylthiocarbinols ist ident. mit der von VORLÄNDER u. MITTAG auf anderem Wege dargestellten Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 422; C. **1919**. I. 636). Tert. Butylmercaptan u. tert. Amylmercaptan sowie deren Hg-Salze liefern *tert. Butylthionitrit*, $(CH_3)_3\cdot C\cdot S\cdot NO$, u. *tert. Amylthionitrit*, $(CH_3)_2(C_2H_5)\cdot C\cdot S\cdot NO$; dichroitisch grünrote Fll., im Vakuum unzersetzt destillierbar. — Die Thiophenole reagieren mit NOCl wie die tertiären Mercaptane unter dichroit. Färbung. Die primär entstehenden Reaktionsprodd. zerfallen jedoch unter B. von Disulfiden. Aus *Hg-Thiophenolat*, *Hg-α-Thionaphtholat*, *o-Methoxythiophenol*, *o-Methoxybleithiophenolat*, *o-Bromthiophenol*, *m-Bromthiophenol*, *p-Thiokresol*, *Dithiohydrochinon* u. *Hg-Anthrachinon-1-mercaptid* sowie aus *p-Dimethylaminothiophenol*, *p-Bromthiophenol*, *p-Diphenylylmercaptan* u. deren Pb-Salzen wurden die entsprechenden Disulfide isoliert. Das *Thiobiazoldisulfhydrat* reagiert mit NOCl unter vorübergehender tiefer

Grünfärbung, während bei dem Monobenzyläther keine Färbung auftritt. Beim p,p'-Diphenylendimercaptan u. p,p'-Ditolylendimercaptan gelang die Isolierung des *Diphenylendithionitrits* bezw. des *Ditolylendithionitrits*; feste, tiefgrüne, unbeständige Körper. — Vf. kennzeichnet die Nitrosylmercaptide durch Formel I. Hierdurch

$$\text{I.}\quad R\cdot S\text{——}NO. \qquad\qquad \text{II.}\quad {>}C\text{——}S\cdot NO.$$

wird die leichte Abspaltbarkeit von NO zum Ausdruck gebracht. Demgegenüber findet durch Formel II. für die Thionitrite, in der das S-Atom fester an NO gebunden erscheint, die Tatsache eine ungezwungene Erklärung, daß die Thionitrite bei ihrer Zers. nicht im Sinne ihrer B. zerfallen, sondern einen S-freien Rückstand hinterlassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1311—13. Bonn, Chem. Inst.) SIEBERT.

Julius v. Braun und **Fritz Jostes**, *Zur Kennntis der Imidchlorid- und Imidbromidspaltungsreaktion.* (Vgl. V. BRAUN u. SOBECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1039; C. **1911**. I. 1694.) Wie sich die Verhältnisse bei dem Ersatz einer NH_2-Gruppe durch ein Atom Halogen oder einer NH-Gruppe durch zwei Atome Halogen nach dem Schema $R\cdot NH_2 \longrightarrow R\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \longrightarrow R\cdot N:C(Cl)\cdot C_6H_5 \longrightarrow R\cdot Cl$ gestalten würden, wenn ein asymm. C-Atom etwas von der unmittelbar von der Rk. betroffenen Stelle wegrücken würde, haben Vff. am akt. β-Methyltetramethylendiamin untersucht. — Neben komplizierteren Rkk. spielen sich folgende 2 Spaltungen ab (X = Cl oder Br):

$$\begin{matrix} CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix} + 2PX_5 \longrightarrow$$

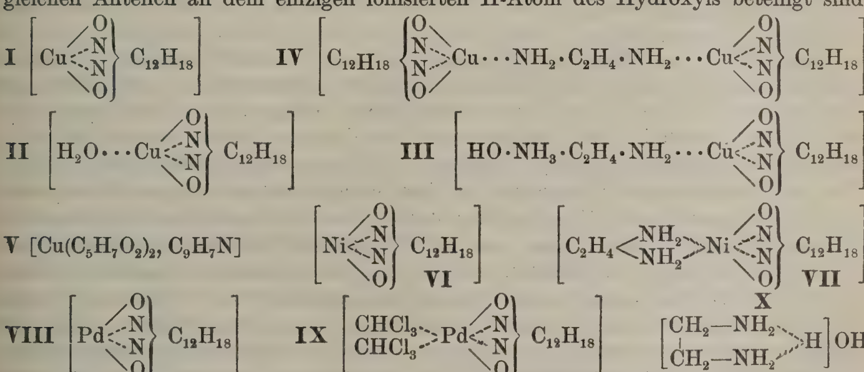
$$\begin{matrix} CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot N:C(X)\cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot N:C(X)\cdot C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot Cl \\ | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot Cl \end{matrix} + 2NC\cdot C_6H_5$$

von denen die erstere (mit Cl) in einem Umfang von 28%, die andere (mit Br) in einem Umfang von fast 40% bewerkstelligt werden kann. Das CH_3-tragende a. C-Atom erleidet dabei nicht die geringste Konfigurationsänderung.

Versuche. *Pulegon*, $[\alpha]_D = +22{,}1^0$, gibt mit $KMnO_4$ *d(+)-β-Methyladipinsäure*, $Kp._{18}$ 220—222°, F., aus Chlf.-Bzl., 85°; $[\alpha]_D^{20} = +8{,}43^0$. — *d(+)-β-Methyladipinsäureamid*, aus dem Chlorid ($Kp._{13}$ 127°; $D.^{20}{}_4$ 1,217; $[\alpha]_D^{20} = +1{,}40^0$ ohne Lösungsm.) mit wss. NH_3 oder aus β-Methyladipinsäure + NH_3 bei 200—210°; F. 191°; $[\alpha]_D^{22} = +14{,}71^0$; wird durch 20%ig. Alkali verseift. — *d (+)-β-Methyl-1,4-diaminobutan, Benzoylverb.*, aus Methyladipinsäureamid mit NaOH, Br u. C_6H_5COCl; aus 96%ig. A., F. 154°; l. in k. Pyridin; $[\alpha]_D^{22} = +1{,}11^0$ (in Pyridin). Wird durch HCl im Rohr bei 130° ohne Racemisierung verseift. — Chlorhydrat des *akt. β-Methyltetramethylendiamins*, $C_5H_{16}N_2Cl_2$, aus CH_3OH-Ä., F. 173°; $[\alpha]_D^{22} = +5{,}58^0$ (in wss. Lsg.). Das Salz gibt durch Rückwärtsbenzoylierung das opt. reine Benzoylderiv. — *d (+)-β-Methyl-1,4-dibrombutan*, $C_5H_{10}Br_2$, aus dem Amid + 2 Moll. PBr_5 bei Dest. im Vakuum bei 70—140° u. mit rauchender HBr im Rohr bei 105°; $Kp._{12}$ 78—79°; riecht angenehm süßlich; $D.^{17}{}_4$ 1,695; $[\alpha]_D^{17} = +4{,}21^0$ (ohne Lösungsm.). — *d (—)-β-Methyladipinsäurenitril*, $C_7H_{10}N_2$, aus dem Bromid mit KCN in sd. W.-A.; farblos; $Kp._{10}$ 150°; $D.^{22}{}_4$ 0,9573; $[\alpha]_D^{22} = -5{,}65^0$ (in alkoh. Lsg.). Gibt mit konz. HCl im Rohr bei 110° reine d (+)-β-Methyladipinsäure. — *d (—)-1,4-Diphenoxy-β-methylbutan*, $C_{17}H_{20}O_2$, aus dem Bromid mit 4 Moll. Phenol-Na in sd. A.; farblos; $Kp._{12}$ 200°; erstarrt im Gegensatz zum 1,5-Diphenoxybutan nicht beim Abkühlen; $[\alpha]_D^{22} = -24{,}78^0$ (in 96%ig. A.). — *d (+)-β-Methyl-1,4-dichlorbutan*, $C_5H_{10}Cl_2$, aus N,N'-Dibenzoyl-β-methyltetramethylendiamin + 2 Moll. PCl_5 bei Dest. unter gewöhnlichem Druck bei 170—210° neben Benzonitril u. Behandeln bei 110° im Rohr mit rauchender HCl; farbloses Öl; $Kp._{12}$ 50°; riecht etwas schärfer als das Bromid; $D.^{21}{}_4$ 1,103; $[\alpha]_D^{21} = +9{,}73^0$ (ohne Lösungsm.). — Setzt sich mit Na-Phenolat langsamer um als die Br-Verb. zu der Diphenoxyverb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1091—96. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

Gilbert T. Morgan und **J. D. Main Smith**, *Untersuchungen über Restaffinität und Koordination.* XXVI. *Eine vierwertige Gruppe in Verbindung mit zweiwertigen*

Metallen. (XXV. vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 2030; C. **1926**. I. 342.) Vff. dehnen die in der vorhergehenden Arbeit (l. c.) beschriebenen Verss. auf zweiwertiges Cu, Ni u. Pd aus. *Cu-Äthylendiaminobisacetylaceton* kann durch Formel I dargestellt werden, in welcher das vierwertige Radikal um das Metallatom entweder als Tetraeder oder mit vier Punkten in einer Ebene gruppiert ist. Die Verb. ist ungesätt. u. nimmt z. B. leicht H_2O (**II**) bezw. Äthylendiaminhydrat (**III**) auf. **III** verliert im Exsiccator sein W. u. die Hälfte des Äthylendiamins u. bildet **IV**. Aus der Existenz der Verbb. **II**—**IV** geht hervor, daß eine charakterist. Koordinationszahl des Cu 5 ist. Die B. eines Monochinolinderiv. des Cu-Acetylacetons (**V**) bestätigt diese Tatsache. *Ni-Äthylendiaminobisacetylaceton* (**VI**) ist sehr beständig u. läßt sich bei Luftabschluß unzers. destillieren, mit Äthylendiamin **VII**. *Pd-Äthylendiaminobisacetylaceton* (**VIII**) ist in organ. Lösungsmm. ll. u. addiert diese beim Krystallisieren; so aus Chlf. **IX**. Die erwähnten Verbb. zeigen für Ni u. Pd die Koordinationszahl 4, doch besteht, wie die Additionsverbb. beweisen, die Möglichkeit zur Koordinationszahl 6. Aus dem Verh. des *Äthylendiaminhydrates* in den Verbb. **III** u. **IV**, sowie aus seinem Verh. gegen Säuren, schließen Vff., daß ihm die Konst. **X** zukommt, in der die beiden Aminogruppen zu gleichen Anteilen an dem einzigen ionisierten H-Atom des Hydroxyls beteiligt sind.



Versuche. COMBES (C. r. d. l'Acad. des sciences **108**. 1252 [1889]) violettes Salz **I** liefert an feuchter Luft leicht *Aquocupriäthylendiaminobisacetylaceton*, $C_{12}H_{20}O_3N_2Cu$ (**II**), grüne Tafeln, unl. in W., ll. in organ. Lösungsmm.; verliert das W. bei 100° u. schm. bei 137°. **I** bildet in der Wärme in Äthylendiaminhydrat gel. *Cupriäthylendiaminbisacetylacetonäthylendiaminhydrat*, $C_{14}H_{28}O_3N_4Cu$ (**III**), grasgrüne Platten, an der Luft Zers. unter B. von **I**. Im Exsiccator entsteht aus **III** *Äthylendiaminodicupribisäthylendiaminobisacetylaceton*, $C_{26}H_{44}O_4N_6Cu_2$ (**IV**), grüne Schuppen, mit 2-n. NaOH entsteht **I**. Cupriacetylaceton liefert in sd. Chinolin gel. beim Abkühlen *Chinolincupriacetylaceton*, $C_{19}H_{21}O_4NCu$ (**V**). Hexaaquonickelchlorid gibt mit Äthylendiaminobisacetylaceton *Nickeläthylendiaminobisacetylaceton*, $C_{12}H_{18}O_2N_2Ni$ (**VI**), rote Schuppen, unl. in W., ll. in organ. Lösungsmm., F. 200°. Mit Äthylendiaminhydrat *Äthylendiaminonickeläthylendiaminobisacetylaceton*, $C_{14}H_{26}O_2N_4Ni$ (**VII**), rotbraune Nadeln. **VI** gibt mit 18-n. NH_3 *Diamminonickeläthylendiaminobisacetylaceton*, rote Prismen, doch ist die Verb. wegen sofortigen Verlustes von NH_3 nicht zu analysieren. Wie oben aus Palladiumchlorid *Palladiumäthylendiaminobisacetylaceton*, $C_{12}H_{18}O_2N_2Pd$ (**VIII**), gelbe Nadeln vom F. 228° unl. in W., ll. in organ. Lösungsmm., aus Chlf. krystallisiert *Dichloroformpalladiumäthylendiaminobisacetylaceton*, $C_{14}H_{20}O_2N_2Cl_6Pd$ (**IX**), sechseckige gelbe Tafeln. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 912—21. Edgbaston, Univ. Birmingham.) TAUBE.

N. Putochin, *Über eine verbesserte Methode zur Darstellung von Diaminen und Aminoalkoholen.* Im Gegensatz zu der üblichen Arbeitsmethode GABRIELS (vgl. Ber.

Dtsch. Chem. Ges. **22**. 1137 [1889]), die Phthalimidverbb. mit sd. verd. wss. Laugen zu zersetzen, benutzt Vf. konzentriertere Lauge (1 Teil Ätzkali auf 3 Teile W.) bei gewöhnlicher Temp. oder unter Erwärmen u. dest. dann die Fl. ab bis zur Trockene. Das entstandene Diamin ließ sich mit fast theoret. Ausbeute übertreiben. Auf diesem Wege konnten das *Äthylendiamin, Trimethylendiamin* u. *Pentamethylendiamin* in sehr reinem Zustand dargestellt werden. — Bei dem Vers., Monophthalimidderivv., besonders das *N-γ-Brompropylphthalimid* analog zu verseifen, um zum Trimethylenimin zu kommen, zeigte sich, daß der Zerfall zum *γ-Oxy-n-propylamin* in einer Ausbeute von 90% führt. Die Rk. ist verallgemeinerungsfähig u. stellt somit eine bequeme Methode dar, primäre Oxyamine darzustellen. Vf. stellte so dar: *β-Oxyäthylamin, γ-Oxy-n-propylamin* u. das bisher unbekannte *ε-Oxy-n-amylamin.* Auch hier wird die Reaktionsfl. nach Zers. durch wss. Lauge bis zur Trockene abdest. Gabriel hat diese Rk. auch untersucht, aber ebenfalls nicht bis zu Ende geführt. Bei der Synthese von Aminoalkoholen nach Gabriel (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 2671 [1888]) verwendete er statt Lauge H_2SO_4 bei hoher Temp. u. starkem Druck. Die Ausbeuten waren nur gering u. die Prodd. schwieriger zu reinigen. Die neue Methode gestattet, bei einfacherer Apparatur in kurzer Zeit größere Mengen reiner Aminoalkohole darzustellen.

Versuche. I. Darst. der Diamine: $^2/_{10}$ Mol. *Äthylendiphthalimid* werden mit einer Lsg. von 100—110 g KOH in 300 ccm W. übergossen u. unter Rühren bei Zimmertemp. belassen, bis das Äthylendiphthalimid völlig gel. ist. Beschleunigt wird die Verseifung durch 5—6-std. Erwärmen auf dem Wasserbad, wobei aber ein teilweiser tieferer Zerfall unter B. von NH_3 stattfindet. Die bräunliche Fl. wird abdest. u. der Rest des Diamins durch Übergießen des Dest.-Rückstands mit 100 ccm W. u. abermaliger Dest. gewonnen. Die Destillate werden mit Salzsäure (35 ccm HCl 1,19 in 100 ccm W.) neutralisiert u. diese Lsg. auf 100—150 ccm eingeengt. Ausgeschiedene braune Flocken werden abfiltriert u. weiter bis zur Krystallisation eingedampft. Nach Zugabe von 30 ccm A. zur h. Lsg. setzt rasche Krystallisation von reinem *Äthylendiaminchlorhydrat* ein. Die Krystalle werden mit A. gewaschen, Ausbeute 15 g. Aus der Mutterlauge sind weitere 10 g zu gewinnen. Das Chlorhydrat wird mit Lauge zerlegt, die Base abdest., mit geschmolzenem KOH getrocknet u. abermals dest., Kp. des Hydrats 118°. — *Trimethylendiamin,* Kp. 135—136° u. *Pentamethylendiamin,* Kp. 178 bis 180° analog dargestellt.

II. Darst. der Aminoalkohole (Oxyamine): Das *Bromtrimethylenphthalimid* wurde nach Gabriel dargestellt, indem 70 g Phthalimidkalium mit 210 g Trimethylendibromid 3 Stdn. bei 180—190° erwärmt werden. Überschuß von Trimethylendibromid wird mit Wasserdampf entfernt. Das zurückbleibende Öl erstarrt krystallin u. wird mit W. gewaschen u. in 80 ccm h. A. gel. Zwecks Trennung von Trimethylendiphthalimid wird mit Ä. extrahiert, worin dieses unl. ist. Nach dem Abdest. des Ä. bleiben 75 g (75—80% der Theorie) *γ-Bromtrimethylenphthalimid* rein zurück. Die Verseifung dieses Bromids wird mit Ätzkali (80 g in 350 ccm W.) durch Erwärmen am Rückflußkühler (20—30 Min.) vorgenommen. Das Bromid geht in Lsg. Die h. Fl. wird sofort dest., wobei die ersten 200 ccm beseitigt werden. Der Rest des Destillats enthält den Aminoalkohol, woraus dieser durch erneute Dest. rein gewonnen werden kann. *γ-Oxy-n-propylamin,* C_3H_9ON, siedet konstant bei 185—186°. Ausbeute 90%. — Analog wurden in reinem Zustand erhalten: *β-Oxyäthylamin,* C_2H_7ON, Kp. 171—172°, Ausbeute 80%, u. *ε-Oxy-n-amylamin,* $C_5H_{13}ON$, Kp. 221—222°, F. 27—28°. Ausbeute 60%; farblose, dicke Fl. mit schwachem Amingeruch. Das Chloroplatinat bildet Schuppen aus A. nach Zusatz von Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 625—30. Moskau, Inst. Pure Chem. Reagents.) Horst.

Paul Nylén, *Zur Kenntnis der organischen Phosphorverbindungen.* II. *Über β-Phosphonpropionsäure und γ-Phosphon-n-buttersäure.* (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges.

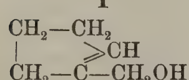
57. 1023; C. **1924**. II. 304.) Genannte Säuren wurden nach dem l. c. mitgeteilten Verf. mittels Na-Diäthylphosphits synthetisiert. Die Darst. des letzteren Reagens wurde durch Verwendung von $NaOC_2H_5$ an Stelle von Na wesentlich verbessert. Die beiden neuen Säuren sind der Phosphonessigsäure sehr ähnlich. Aus ihren neutralen Estern lassen sich zwei Alkyle leicht, das dritte viel schwerer abspalten; dieses dürfte auch hier an P gebunden sein. Die freien Säuren sind sehr beständig. Bemerkenswert ist, daß die *β-Phosphonpropionsäure* mit ungerader C-Zahl höher schm. als die beiden benachbarten Säuren mit gerader C-Zahl. Die CO_2H-Gruppe ist in üblicher Weise esterifizierbar. — Die Löslichkeit der Salze der zweiwertigen Metalle in W. scheint bei allen Säuren dieses Typus mit steigender Temp. zu sinken; diese Eigenschaft ist sogar beim Ca- u. Ba-Salz der *γ-Phosphon-n-buttersäure* im Vergleich zu den Salzen der n-Buttersäure selbst erheblich gesteigert. Bei einigen Salzen erhält man beim Erhitzen ihrer wss. Lsgg. erst einen flockigen Nd., der bei weiterem Erhitzen krystallin. wird u. dann auch bei Zimmertemp. unl. ist (z. B. Mn^{II}-Salz der Phosphonessigsäure). Zur Erklärung dieser diskontinuierlichen Löslichkeitsveränderung könnte man verschiedene Hydrate annehmen, doch ist auch gesteigerte Hydrolyse unter B. von Neutralsalz bei höherer Temp. möglich. — Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz ist bei den neuen Säuren wie bei H_3PO_4 angenähert erfüllt. Die Phosphonessigsäure hat, wie zu erwarten, eine größere K ($3,5 \times 10^{-2}$) als H_3PO_4 ($0,8 \times 10^{-2}$), die γ-Phosphon-n-buttersäure dagegen eine kleinere. Der Einfluß des negativen CO_2H macht sich also im letzteren Falle nicht geltend.

Versuche. *β-Phosphonpropionsäuretriäthylester*, $CH_2(CO_2C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot PO \cdot (OC_2H_5)_2$. Zu mittels Toluol zerstäubtem u. mit Ä. überschichtetem Na tropft man die berechnete Menge A., so daß der Ä. nicht sd. Nach Stehen über Nacht läßt man Diäthylphosphit u. zu der gebildeten klaren Fl. unter Kühlung in Ä. gel. β-Jodpropionsäureäthylester tropfen, kocht 30 Min., zentrifugiert u. dest. im Vakuum, wobei stürm. Gasentw. eintritt. Ausbeute ca. 35%. Kp.$_{10}$ 149,5—150° (korr.), D.$^{16,7}{}_4$ 1,1021, fast geruchlos, l., auch in W. — *β-Phosphonpropionamid-P-diäthylester*, $CH_2(CONH_2) \cdot CH_2 \cdot PO(OC_2H_5)_2$. Aus dem vorigen mit gesätt. alkoh. NH_3 (Zimmertemp., 2—3 Wochen). Nadeln aus Bzl., F. 61—62,5° (korr.), ll. in W., A., w. Bzl., wl. in Ä. — *β-Phosphonpropionsäure*, $CH_2(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot PO(OH)_2$. Mit sd. Säuren oder Alkalien liefert der Triäthylester den *P-Monoäthylester*, dessen neutrale alkal. Lsgg. mit Pb-Acetat keine Fällung geben. Mit $AgNO_3$ entsteht ein weißer Nd., nach Umkrystallisieren aus W. annähernd von der Zus. $CH_2(CO_2Ag) \cdot CH_2 \cdot PO(OC_2H_5)(OAg)$. Das dritte C_2H_5 wird erst bei 140—150° im Autoklaven (2 Stdn.) abgespalten. Die Säure bildet nach Einengen Prismen, F. 178—180° (korr.), ll. in W., A., Aceton, unl. in Ä., Chlf., KW-stoffen, dreibas. gegen Thymolphthalein. Die bei 0 u. 20° gesätt. wss. Lsgg. enthalten 39,7 u. 48,8%. $K = 1,0 \times 10^{-2}$. Salze: $C_3H_5O_5PNa_2$, rhomb. Tafeln, bei 145° wasserfrei. $(C_3H_4O_5P)_2Ca_3 + H_2O$, aus Tri-Na-salz, aus w. Lsg. zunächst als Flocken, die sich beim Erkalten wieder lösen, nach längerem Erhitzen krystallin., dann in k. W. weniger l. $(C_3H_4O_5P)_2Ba_3 + 6H_2O$, aus Di- oder Tri-Na-salz schon in der Kälte, mkr. Nadeln. $(C_3H_4O_5P)_2Zn_3 + 3H_2O$, aus Di-Na-salz schon in der Kälte, beim Erwärmen krystallin. $(C_3H_4O_5P)_2Mn_3 + 7H_2O$, analog. $(C_3H_4O_5P)_2Pb_3$, aus Tri-Na-salz u. sd. Pb-Acetatlsg., amorph. $C_3H_4O_5PAg_3$, aus Tri-Na-salz, krystallin. — *β-Phosphonpropionsäure-C-monoäthylester*, $C_5H_{11}O_5P$. Aus der Säure mit alkoh. HCl. Tafeln aus Bzl., F. 64,5—66° (korr.), meist ll., sehr hygroskop. u. sehr leicht verseifbar (schon durch die Luftfeuchtigkeit), zweibas. gegen Phenolphthalein. Die neutrale Lsg. des Na-Salzes gibt mit Zn-, Mn-, Ca- u. Ag-Salzen weiße, mit Cu-Salzen blaue, mit Ba- u. Pb-Salzen keine Ndd. $C_5H_9O_5PAg_2$, aus wss.-alkoh. Lsg. — Zur Darst. der γ-Phosphon-n-buttersäure erwies sich der γ-Chlor-n-buttersäureester als ungeeignet. Viel glatter reagiert das γ-Chlorbutyronitril mit Na-Diäthylphosphit. Nach 1-std. Erhitzen erhält man mit ca. 40% Ausbeute *γ-Phosphon-n-butyronitrildiäthylester*, $CH_2(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PO(OC_2H_5)_2$, Kp.$_8$

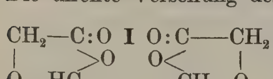
163—164°, D.$^{17}_{4}$ 1,0885, nitrilartig riechend, l., auch in W., unl. in Alkalien. — *γ-Phosphon-n-buttersäure*, $CH_2(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot PO(OH)_2$. Voriges mit 20%ig. HCl 10 Stdn. auf Wasserbad erhitzen, einengen, W. zusetzen, 3 Stdn. im Autoklaven auf 140—150° erhitzen, neutralisieren, h. mit $CuSO_4$ fällen, Cu-Salz mit H_2S zerlegen, mit W. verd. u. erhitzen. Rhomben oder Prismen aus W., F. 127—128,5° (korr.) nach Sinterung bei 122°, sonst der β-Phosphonpropionsäure ähnlich. Die bei 0 u. 20° gesätt. wss. Lsgg. enthalten 41,3 u. 53,3%. $K = 0,54 \times 10^{-2}$. Salze: $(C_4H_6O_5P)_2Ba_3 + 6H_2O$, aus Tri-Na-Salz bei ca. 90° oder aus der Säure mit sd. $Ba(OH)_2$-Lsg., geht schon bei 80° wieder in Lsg. Ebenso verhält sich das *Ca-Salz*. $(C_4H_6O_5P)_2Cu_3 + 4H_2O$, aus Di-Na-Salz, krystallin. $C_4H_7O_5PMn + H_2O$, aus Di-Na-Salz (Wasserbad). $C_4H_7O_5PZn + H_2O$, analog. $(C_4H_6O_5P)_2Pb_3$, erst flockig, auf Wasserbad krystallin. $C_4H_6O_5PAg_3$, aus Di- oder Tri-Na-Salz, krystallin. — *γ-Phosphon-n-buttersäure-C-monoäthylester*, $C_6H_{13}O_5P$. Darst. wie oben. Rhomben aus Bzl., F. 76—77°, nicht hygroskop. u. nicht so leicht verseifbar wie das Propionsäurederiv. Salzbildung ähnlich wie bei diesem; mit Ba-Salzen keine Fällung, mit Ca- u. Pb-Salzen nach einigen Stdn. Nadeln. $C_6H_{11}O_5PAg_2$, weiße Flocken. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1119—28. Upsala, Univ.) Lindenbaum.

R. R. Read und **Richard M. Freer**, *Die elektrolytische Reduktion von Acrolein.* Es erschien den Vff. wünschenswert, die Ansichten von Hibbert u. Read (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 983; C. **1924**. III. 331) an einem anderen α,β-ungesätt. aliphat. Aldehyd zu prüfen. In dem Nachweis von *Cyclopentenaldehyd, Propionaldehyd, Allyl-, Propylalkohol* u. *Δ'-Cyclopentencarbinol* finden sie ihre damaligen Ansichten über den Verlauf der Rk. bestätigt. Die Maximalausbeute an *Δ'-Cyclopentenaldehyd*, C_6H_8O, Kp. 159—160° [1]) wurde erzielt, wenn das rohe Red.-Prod. auf einen H_2SO_4-Gehalt von 5% gebracht u. auf 90° erhitzt wurde (20% Rohausbeute). Die Fraktion 85—145° enthielt erwartungsgemäß W., das erst während der Dest. gebildet sein konnte, da der Ä.-Auszug vorher sorgfältig getrocknet war. — *Δ'-Cyclopentenaldehydsemicarbazon*: derbe rechteckige Prismen, opt. biaxial, entweder monoklin oder orthorhomb., F. 208° (korr.). — *Δ'-Cyclopenten-β-naphthocinchoninsäure*, $C_{19}H_{15}O_2N$, nadelähnliche braune Krystalle aus A., F. 241—243° (korr.). — *Δ'-Cyclopentencarbinol*, $C_6H_{10}O$ (I), Fl. Kp. 162—165°. Ausbeute sehr gering. — *Divinylglykol*, durch Red. von Acrolein mit verkupfert. Zn-Staub bei 29% Ausbeute erhalten, wird unter ähnlichen Red.-Bedingungen wie oben nicht verändert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1401—05. Burlington [Vermont], Univ.) Harms.

I



Hermann O. L. Fischer und **Carl Taube**, *Über Glyoxal.* Ausgehend vom *Glyoxalsulfat*, $SO_2<{}^{O}_{O}>CH\cdot CH<{}^{O}_{O}>SO_2$, konnten Vff. eine Reihe von interessanten Derivv. auf leichte Weise in guter Ausbeute darstellen. Ebenso gelang die Reindarst. von polymerem *Glyoxal* selbst. Durch Erwärmen des Glyoxalsulfats mit Eg. + Essigsäureanhydrid erhielten Vff. in 70% Ausbeute das *Tetraacetat des Glyoxals.* Durch Lösen des Sulfats in Methyl- bezw. Äthylalkohol bei Zimmertemp. entsteht das *Methyl-* u. *Äthyltetraacetal des Dialdehyds.* Aus dem nun in jeder Menge gut zugänglichen Tetraäthylacetal kann durch Verseifen mit wenig $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 u. Wegnahme der Säure mit $^1/_{10}$-n. $Ba(OH)_2$ in der Kälte ein sehr reines *polymeres Glyoxal* erhalten werden. Die direkte Verseifung des Glyoxalsulfats führt hingegen zu einem an Glykolsäure sehr reichen Prod., aus dem letztere nicht mehr entfernt werden kann. Bei der Vakuumdest. entsteht durch Rk. der *Glykolsäure* mit Glyoxal ein destillierbares, in W. wl., krystallines Prod. der Zus. $C_6H_6O_6$ vom F. 120°, dem Vff. die Formel I zuschreiben. — Bei der Einw. von wss. *Aceton* auf das Sulfat entsteht ein kom-



[1]) An zwei anderen Stellen steht 149—150°!

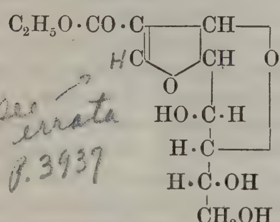
pliziertes Prod. der Zus. $C_{12}H_{18}O_8$ u. dem Mol.-Gew. 290, das durch Erwärmen mit verd. Mineralsäuren in Glyoxal u. Aceton gespalten wird. Die Verb. ist indifferent gegen Methylmagnesiumjodid u. Ketonreagenzien; enthält demnach keine freien OH- oder Ketogruppen. Auf Grund der Verseifbarkeit nehmen Vff. an, daß die 2 Acetonreste mit den 3 Glyoxalresten nur durch Sauerstoffbindungen verknüpft sind. Für die Tendenz zur C-O-Sechsringbildung liegen bereits im trimeren Phenylglyoxal Beweise vor. — Bei der Rk. von 1 Mol. Sulfat mit 2 Moll. *Phenylmagnesiumbromid* entsteht in einer Ausbeute von 44% *Isohydrobenzoin.* Es entsteht stets nur e i n e Form des substituierten Glykols. — Mit tertiären Basen werden Additionsverbb. gebildet mit 2 Moll. Base im Mol. In guter Krystallform konnte die Additionsverb. des Sulfats mit 1 Mol. *Eg.* dargestellt werden. — Bei der quantitativen *Best. des Glyoxals* in wss. Lsg. als *Phenylosazon* wurde beobachtet, daß bei Anwendung von nur 1 Mol. essigsaurem Phenylhydrazin auf 1 Mol. Glyoxal das noch unbekannte *Glyoxalmonophenylhydrazon,* $O:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$, entsteht, das aus h. W. durch Krystallisation leicht rein erhalten wird.

V e r s u c h e. *Glyoxaltetraacetat,* $(CH_3CO\cdot O)_2CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$, F. 104—105°, aus A. u. W. Die Rk. bei dem Zusammenbringen von *Glyoxalsulfat* mit *Essigsäureanhydrid* u. Eg. setzt nach kurzem Anwärmen heftig ein. Nach 2-std. Stehen wird die braunschwarze Lsg. in Eiswasser gegossen. Ausbeute 70% der Theorie. — *Glyoxaltetramethylacetal,* $(CH_3O)_2CH\cdot CH(OCH_3)_2$, $Kp._{760}$ 160—161°, $D.^4_{22}$ 1,0103. Zur Darst. werden Glyoxalsulfat in etwa der 3-fachen Gewichtsmenge absol. CH_3OH suspendiert u. am Rückfluß 16 Stdn. belassen, wobei das Sulfat unter Selbsterwärmung in Lsg. geht. Man extrahiert mit Ä. u. schüttelt 2-mal mit überschüssiger k. Natronlauge zur Entfernung der gebildeten Methylschwefelsäure. Der Ätherrückstand wird fraktioniert. Ausbeute 50% der Theorie. Geruch angenehm fruchtätherartig. — *Glyoxaltetraäthylacetal,* $(C_2H_5O)_2CH\cdot CH(OC_2H_5)_2$, $Kp._{760}$ 200—201°, $n_D^{21,5} = 1,4056$. — *Glyoxalverb. der Glykolsäure,* $C_6H_6O_6$ (I), aus 2 g gepulvertem Glyoxal u. 3 g Glykolsäure durch Dest. im Vakuum nach 20—30 Min. Erhitzen im Säbelkolben bei 120—140°. Bei 160—180° geht bei einem Druck von ca. 12 mm ein zähes Öl über, das aus W. in Prismen krystallisiert; F. 119—120°. — *Acetonverb. des Glyoxals,* $C_{12}H_{18}O_8$, glänzende Schuppen vom F. 206—207°. — *Isohydrobenzoin,* $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ (mitbearbeitet von **B. Kühn**), lange Nadeln aus Bzl., F. 119,5°. Zur Darst. wird Glyoxalsulfat in einer Extraktionshülse durch eine sd. Grignardlsg. aus Brombenzol, Mg u. Ä. während 4 Stdn. extrahiert. Die äther. Lsg. wird mit Eis + HCl zers. — *Acetylderiv.,* F. 117,5°; *Methyläther,* F. 92—93°. — *Essigsäure-Additionsverb. des Glyoxalsulfats,* $C_2H_2O_8S_2,CH_3\cdot COOH$, F. 121—122°. Beim Liegen an der Luft u. im Exsiccator verliert die Verb. schließlich vollständig die Essigsäure. — *Glyoxalmonophenylhydrazon,* $O:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$, gelbbraune prismat. Nadeln vom F. 108° (Zers.). Zur Darst. wird Glyoxalsulfat mit w. W. verseift, mit kryst. Na-Acetat versetzt, filtriert u. unter Rühren mit 0,65 Mol. Phenylhydrazin in 10 ccm 50%ig. Eg. versetzt. Der Nd. wird nach 1 Stde. abgesaugt u. mit viel W. ausgekocht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 851—56. Berlin, Univ.) HORST.

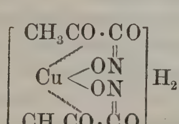
Hermann O. L. Fischer und **Carl Taube**, *Über Methylglyoxal.* II. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1502; C. **1924**. II. 2242.) Vff. teilen in Ergänzung ihrer früheren Arbeiten mit, daß bei der Dest. von *Dioxyaceton* mit *Phosphorpentoxyd* im Vakuum zwecks Darst. des wasserfreien *Methylglyoxals* stets Spuren von Phosphorsäure mit übergerissen werden, die ungünstig auf Farbe u. Haltbarkeit des Präparates einwirken. Das nach der alten Vorschrift gewonnene polymere Methylglyoxal, $CH_3\cdot CO\cdot COH$, wurde daher nochmals im Vakuum dest. Das polymere Methylglyoxal wird aus einem Rundkolben, der sich in einem auf 100—120° vorgewärmten Bad befindet, über eine Chlorcalciumschicht in eine mit fl. Luft gekühlte Vorlage dest. Zwischen Vorlage u. Pumpe wird ein weiteres Chlorcalciumrohr eingeschaltet. Man erhält so

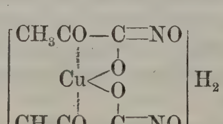
aus 5 g Ausgangsprod. 4 g einer rein gelben Fl. vom $Kp._{760}$ 72° u. Brechungsindex $n_D^{17,5} = 1,4002$. — Das trockene Methylglyoxal wurde in absol. äther. Lsg. durch *Diazomethan* in *Diacetyl*, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, übergeführt, das bei ca. 110° als gelbgefärbtes Öl übergeht. Die Ausbeuten sind nur geringe. — Bei der Umsetzung von Methylglyoxal mit *Phenylmagnesiumbromid* entstand in guter Ausbeute das bekannte *Methylisohydrobenzoin*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH \cdot (OH) \cdot C_6H_5$, Nadeln vom F. 102,5—103°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 857—58. Berlin, Univ.) HORST.

Edward S. West, *Kondensationsprodukte des Acetessigesters. II. Oxydation und mögliche Beziehung zu der Antiketogenesis im Tierkörper.* (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2780; C. **1926**. I. 930.) Nach der Theorie von SHAFFER soll Glucose im Körper dadurch antiketogen wirken, daß sie oder eins ihrer Spaltungsprodd. sich mit Acetessigester oder einem anderen ketogenen Mol. kombiniert zu einer Verb., die leichter als die ungebundenen Acetonkörper der Oxydation unterliegt. Diese Theorie findet eine Bestätigung in den Verss. des Vf.s, nach denen gewisse Kondensationsprodd. des Acetessigesters gegenüber TOLLENS' Reagens, alkal. Cu-Lsgg. u. alkal. Methylenblaulsg. im Gegensatze zu reinem Acetessigester erhebliches Reduktionsvermögen zeigen. Die wirksam befundenen Kondensationsprodd. sind *Methylenbisacetessigester, Äthylidenbisacetessigester, Vanillylidenbisacetessigester, α'-Acetessigester-α-methyl-β-furancarbonsäureäthylester* u. ein im dortigen Laboratorium hergestelltes *Kondensationsprod. von Glucose u. Acetessigester*, das sich in Ggw. von $ZnCl_2$ bildet, vermutlich nebenstehende Konst. hat, durch Auflösen in konz. HCl u. folgende Neutralisation ein schweres Öl, anscheinend unter Öffnung des Furanringes u. Abspaltung von H_2O, liefert. (Es scheint hier eine allgemeine Rk. der *Zucker* vorzuliegen, die auch mit anderen *1,3-Diketonen* u. *-Ketonestern* eintritt.) Auch *Benzylidenmalonester* wirkt zwar nur schwach reduzierend, aber immerhin stärker als *Malonester*. — Die größere Neigung der Kondensationsprodd., sich zu oxydieren, wird auf Grund von elektron. Formeln gedeutet. (Journ. Biol. Chem. **66**. 63—75. 1925. St. Louis, Washington Univ. School of med.) SPIEGEL.



C. Gastaldi und **R. Stratta**, *α-Ketoformhydroxamsäuren und ihre Derivate. XI.* (X. vgl. Gazz. chim. ital. **53**. 638; C. **1925**. II. 1599.) Die *Acetylformhydroxamsäure*, $CH_3CO \cdot CONHOH$ oder $CH_3COC(=NOH) \cdot OH$, bildet unter Einw. starker verd. Säuren das ihr isomere *Brenztraubensäureoxim*, $CH_3C(=N \cdot OH) \cdot COOH$. Die *komplexen Cu-Na* u. *Cu-K-Salze* der *Acetylformhydroxamsäure* sind als die entsprechenden Alkalisalze einer zweibas. Säure von Formel **I** oder **II** anzusehen. $Cu^{\cdot\cdot}$ ist im Anion der Säuren komplex gebunden, K_4FeCy_6, KSCN, H_2S geben keine Rk. auf $Cu^{\cdot\cdot}$, die wss. Lsgg. der Salze geben mit Cupferon einen geringen Nd., der aber wahrscheinlich nicht auf eine Ionenrk. zurückzuführen ist. Durch $K_2H_2Sb_2O_7$ wird aus der Lsg. des Na-Salzes $Na_2H_2Sb_2O_7$ gefällt. Die Alkalisalze der komplexen Säure geben mit $Ba^{\cdot\cdot}$-, $Ca^{\cdot\cdot}$-, $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen sofort, mit $Cu^{\cdot\cdot}$-, $Ni^{\cdot\cdot}$-, $Fe^{\cdot\cdot}$-, $Co^{\cdot\cdot}$-Ionen nach einiger Zeit mikrokrystallin. Ndd. Die wss. konz., intensivblauen Lsgg. der Alkalisalze färben sich beim Zugeben von 20%ig. H_2SO_4 zuerst dunkelgrün, dann plötzlich hellgrün, wahrscheinlich infolge Zers. der Komplexsäure. Bei dem Vers., die organ. Säure aus dem Komplex zu isolieren, erhält man neben der Acetylformhydroxamsäure auch die

I 

II 

dimere Verb. Die genet. Beziehungen zwischen der monomeren u. dimeren Verb. sind noch nicht geklärt. Unter bestimmten Bedingungen depolymerisiert sich die dimere Verb.: Sie bildet mit *Phenylhydrazin* ein *Phenylhydrazon* vom F. 189°, mit *o-Phenylendiamin* ein *3-Keto-2-methyl-3,4-dihydro-1,4-benzdiazin* vom F. 245° u. mit *asymm. Methylphenylhydrazin* ein *Methylphenylhydrazon* vom F. 127°. Dabei ist es nicht ausgeschlossen, daß unter geänderten Bedingungen verschiedene Derivv. entstehen. Mit *Cu-Acetat* gibt die monomere Verb. eine dunkelgrüne Färbung, die dimere einen blaugrünen Nd. — *Na-Diacetylformhydroxamatcuprat*, $[Cu(C_3H_3O_3N)_2]Na_2 \cdot 4^1/_2 H_2O$, aus der *Bisulfitverb.* der Acetylformhydroxamsäure mit *Cu-Acetat* u. 20%ig. NaOH, doppeltbrechende Blättchen, Mol.-Gew. in W. 103 u. 115, Dissoziationsgrad $\alpha = 0,58$ für 0,1 G.-Äquivalent, l. in W., unl. in organ. Lösungsmm. Die blaue wss. Lsg. färbt sich nach einigen Tagen grün, am Lichte nimmt die elektr. Leitfähigkeit ab, Mineralsäuren u. Essigsäure zers. die Verb., durch 8-std. Erhitzen auf 150° wird sie wasserfrei, bei 230° schwache Explosion. — *K-Diacetylformhydroxamatcuprat*, $[Cu(C_3H_3O_3N)_2]K_2 \cdot 2^1/_2 H_2O$, aus der Bisulfitverb. der Acetylformhydroxamsäure mit K-Acetat, Cu-Acetat u. 15%ig. KOH, hellgraue dünne Blättchen, Mol.-Gew. in W. 100 u. 112, $\alpha = 0,64$ für 0,1 G.-Äquivalent. L. in W., unl. in organ. Lösungsmitteln, bei 200° schwache Explosion, die wss. Lsg. reagiert ebenso wie die des Na-Salzes schwach alkalisch. — *Ba-Salz*, $[Cu(C_3H_3O_3N)_2]Ba \cdot 4^1/_2 H_2O$, hexagonale kleine Krystalle, wird bei 150° wasserfrei, bei 160° Entw. von NH_3, bei 210° schwache Explosion. — *Acetylformhydroxamsäure*, $C_3H_5O_3N$, aus dem komplexen Na-Cu-Salz mit 20%ig. H_2SO_4 durch Extraktion mit Ä., farblose Täfelchen, F. 106° unter Zers., u. Mk. doppeltbrechende Blättchen, Mol.-Gew. 97 u. 100, ll. in W., A., CH_3OH, wl. in Ä., swl. in Bzl. — *Dimere Verb.* der Säure, $(C_3H_5O_3N)_2$, aus dem in Ä. unl. Anteil bei Herst. der vorigen Verb. mit CH_3OH u. Ä., aus CH_3OH u. Ä., mikrokrystallin. weißes Pulver, F. 137° unter Zers., ll. in W., in der Wärme ll. in A., CH_3OH, unl. in Ä., Lg., Bzl., PAe., wss. Lsgg. beider Verbb. reagieren sauer. Die elektr. Leitfähigkeit wurde in einer Arrheniuszelle mit Pt-Schwamm-Elektroden, bei der Benzoylformhydroxamsäure mit Goldelektroden bestimmt. Acetylformhydroxamsäure, $K = 4 \cdot 10^{-5}$. — *Oxim der Acetylformhydroxamsäure*, $CH_3C(=NOH) \cdot C(=NOH)(OH)$, Mol.-Gew. in W. 117 u. 119, $K = 4,7 \cdot 10^{-6}$. — *Benzoylformhydroxamsäure*, $C_6H_5COC(OH)(=NOH)$, Mol.-Gew. 160, $K = 3 \cdot 10^{-5}$. — *α-Oxim*, $C_6H_5C(=NOH)C(=NOH)(OH)$, F. 177°, Mol.-Gew. 172, $K. = 1,9 \cdot 10^{-6}$. — *β-Oxim*, F. 189°, $K. = 9 \cdot 10^{-5}$. (Gazz. chim. ital. **55**. 835—43. 1925. Turin, Univ.) LEHMANN.

S. Berlingozzi und **M. Furia**, *Spaltung der α-Bromisovaleriansäure in ihre optischen Antipoden.* Die von SCHEICHLER (LIEBIGS Ann. **267**. 115) durch Einw. von Br u. P auf Isovaleriansäure über das Bromid hergestellte *α-Bromisovaleriansäure* ist die rac. Form dieser Verb. Die d-Form der Säure war bereits von E. FISCHER auf indirektem Wege aus dem l-Valin gewonnen worden. F. 43,5°. $[\alpha]_D^{20} = +22,8°$ in Bzl.; $[\alpha]_D^{20} = +9°$ in W., mit KOH oder AgO gibt sie eine akt., in alkal. Lsg. rechtsdrehende *α-Oxyisovaleriansäure*. Die Spaltung der α-Bromisovaleriansäure in ihre opt. akt. Komponenten mit Chinin u. Cinchonin gelang nicht; dagegen bildet *Brucin* gut krystallisierende Salze, von denen das in W. schwerer l. die d-Form, während das leichter l. die l-Form der Säure darstellt. Die *l-Asparaginderivv.* der Säure ließen sich durch fraktionierte Krystallisation aus W. oder durch fraktionierte Fällung leicht in die d- u. l-Komponenten trennen. *d-α-bromisovaleriansaures Brucin*, aus der rac. Säure mit *Brucin* in verd. wss. Lsg. beim Eindampfen im Vakuum, farblose prismat. Nadeln. — *d-α-Bromisovaleriansäure*, $C_5H_9O_2Br$, aus vorst. Verb. mit HCl u. Ä., aus PAe., farblose kleine Krystalle, F. 43—44°, $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. $= +22° 6'$. — *l-α-bromisovaleriansaures Brucin*, aus dem Filtrat der entsprechenden d-Verb. beim Eindampfen der Lsg. im Vakuum, prismat. schwach braun gefärbte Nadeln. — *l-α-Bromisovaleriansäure*, $C_5H_9O_2Br$, aus vorst. Verb., aus PAe. F. gegen 40°, $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. $= —21° 6'$,

nicht ganz rein. — *Rac. α-Bromisovaleryl-l-asparagin*, $C_9H_{15}O_4BrN_2$, aus l-Asparagin in Lsg. von 1-n. NaOH mit *α-Bromisovalerylbromid* bei 10° u. Zugabe von äquival. Menge 1-n. HCl, weißer mikrokrystallinischer Nd., Zers. 170°, durch fraktionierte Krystallisation aus W. wird eine wl. Fraktion abgeschieden, Zers. 169°, $[\alpha]_D^{20}$ des Na-Salzes in W. = —17° 39′, ferner eine ll. Fraktion, weiße Nadeln, Zers. 155°, $[\alpha]_D^{20}$ des Na-Salzes = +6° 21′. Mit besseren Ergebnissen wurde bei Wiederholung der Acylierung des l-Asparagins durch fraktionierte Fällung des Rk.-Prod. mit 1-n. HCl *l-α-Bromisovaleryl-l-asparagin* in silberweißen Blättchen erhalten, F. unter Zers. gegen 172°, $[\alpha]_D^{20}$ des Na-Salzes in W. = —18° 45′, *d-α-Bromisovaleryl-l-asparagin* in weißen prismat. Nadeln, F. unter Zers. 151°, $[\alpha]_D^{20}$ in W. = +8° 6′. Beide Salze sind sehr wl. in A. u. in Ä., l. in Alkalihydroxyden, Alkalicarbonaten u. in NH_4OH; die Umwandlung in die Dipeptide mit NH_4OH gelang nicht. (Gazz. chim. ital. **56**. 82—88. Neapel, Univ.) Lehmann.

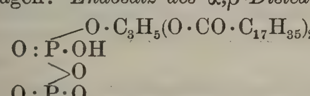
Ad. Grün und **Richard Limpächer**, *Über Salze der Phosphatidbasen.* Die Salze der *Phosphatidbasen Cholin* u. *Colamin* [2-Aminoäthanol-(1)] mit den Diglyceridphosphorsäuren (I., R = CH_3 oder H) beanspruchen als nächste Verwandte der Lecithine u. Kephaline (II.) erhebliches Interesse. Die Aufspaltung von II. zu I. scheint ziemlich leicht einzutreten u. dürfte häufig der Beobachtung entgangen sein, da beide Körperklassen einander recht ähnlich sind u. die analyt. Verff. wegen der geringen Differenz von $1H_2O$ nicht ausreichen. Ein *distearinphosphorsaures Cholin* hat schon Hundeshagen vor langer Zeit beschrieben, doch dürfte es sich kaum um eine einheitliche Verb. gehandelt haben. Vff. haben dieses Salz u. das entsprechende *Colaminsalz* rein u. krystallisiert dargestellt u. ihre Eigenschaften im Vergleich zu denen der entsprechenden Phosphatide untersucht. Das Cholinsalz ist dem Lecithin (nachst. Ref.) in allen physikal. Eigenschaften sehr ähnlich. Charakterist. ist seine glatte Zerlegung durch H_2PtCl_6. Die einfachste Unterscheidung vom Lecithin besteht in der Titrierung mit Alkali u. Phenolphthalein, bei welcher das Salz als einbas. Säure, Lecithin prakt. neutral reagiert. Die so gebildeten Cholinalkalisalze der Distearinphosphorsäure sind präparativ brauchbar. Beim Colaminsalz liegen die Verhältnisse ähnlich. Da Colamin selbst gegen Phenolphthalein neutral reagiert, so reagiert das Salz als zweibas., Kephalin als einbas. Säure (vgl. Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **31**. 228; C. **1925**. I. 636.)

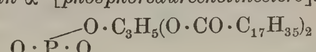
I. $(R'\cdot CO\cdot O)_2C_3H_5\cdot O\cdot PO\langle{}^{OH}_{O—NR_3}$ (mit $C_2H_4\cdot OH$ an NR_3) II. $(R'\cdot CO\cdot O)_2C_3H_5\cdot O\cdot PO\langle{}^{O\cdot C_2H_4}_{O\cdot NR_3}$

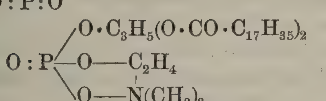
Versuche. *Cholinbicarbonat*, $OH\cdot C_2H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot O\cdot CO_2H$. Konz. alkoh. Lsg. von Cholinchlorid mit 3-n. alkoh. NaOH versetzen, nach starkem Kühlen NaCl absaugen, mit Ag_2O schütteln, gleichzeitig CO_2 einleiten, Filtrat im CO_2-Strom bei ca. 40° eindampfen, über P_2O_5 trocknen. Perlmutterglänzende Blättchen aus Ä.-A., ll. in W., A. — *Monocholinorthophosphat*, $OH\cdot C_2H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot O\cdot PO(OH)_2$. Aus dem vorigen mit verd. H_3PO_4 bis zu neutraler Rk. (Methylorange), im Vakuum verdampfen. Fiederförmige Krystalle aus wenig W., sehr hygroskop., wl. in A., unl. in Ä., Aceton, Bzl., PAe., einbas. gegen Phenolphthalein, nach Zusatz von $AgNO_3$ (nach Balarew) zweibas. Gibt mit H_2PtCl_6 in A. ein bei 211° schm. Gemisch von viel neutralem mit wenig saurem Cholinchloroplatinat (vgl. unten). — *α,β-distearoylglycerinphosphorsaures Cholin*, $C_{44}H_{90}O_9NP$ (I., R = CH_3, R′ = $C_{17}H_{35}$). Nach Grün u. Kade (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3363 [1912]) je 1 Mol. α,β-Distearin u. P_2O_5 5 Min. verrühren, 2 Moll. W. in Ä.-Suspension zugeben, bis zur Erstarrung kneten, $^1/_4$ Stde. auf 85° erwärmen, in Bzl. lösen, einige Tropfen W. u. etwas A. zugeben, Bzl.-Lsg. mit 1 Mol. Cholinbicarbonat in A. versetzen, Filtrat nach Zusatz von Aceton bei 0° stehen lassen. Krystallmehl aus A., dann Bzl.-Aceton, sintert bei 80—81° u. wird bei 187—187,5° dünnfl., ll. in w. A., Bzl., Chlf., CCl_4, wl. in Ä., fast unl. in Aceton. Gibt mit H_2PtCl_6 fast quantitativ

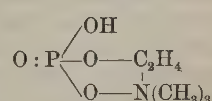
neutrales Cholinchloroplatinat, $(C_5H_{14}ON)_2PtCl_6$, aus W. + A., F. 215—217° bezw. 226,5°. — *2-Aminoäthanol-(1)* (*Colamin*), Kp.$_{740}$ 168,5—170° (korr.), in W. gegen Methylorange, Kongo u. Lackmoid, nicht gegen Phenolphthalein titrierbar, in A. u. Bzl.-A. neutral gegen Phenol- u. Thymolphthalein, einsäurig gegen Lackmoid. — *Colamincarbonat*, $(OH\cdot C_2H_4\cdot NH_3)_2CO_3$. Durch Sättigen mit CO_2 in verd. A., ausäthern, im Vakuum verdampfen. Dickes, sehr hygroskop. Öl, das noch ca. 13°/$_0$ freie Base enthält. — *Monocolaminorthophosphat*, $OH\cdot C_2H_4\cdot NH_3\cdot O\cdot PO(OH)_2$. Darst. wie beim Cholinsalz oder besser aus den Komponenten in A. Gelbstichiges Krystallmehl, sehr hygroskop., wl. in A. Verbraucht in wss. Lsg. gegen Phenolphthalein 1 Mol., nach Balarew 2 Moll. Alkali. — *α,β-distearoylglycerinphosphorsaures Colamin*, $C_{41}H_{84}O_9NP$ (I., R = H, R' = $C_{17}H_{35}$). Darst. wie beim Cholinsalz. Kryställchen aus A. bei —20°, dann Bzl. bei 0°, sintert bei 81° u. wird bei 177,5° dünnfl., dann Zers., ll. in Chlf., CCl_4, w. A., Bzl., wl. in Ä., Aceton, in w. W. kolloidal l. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1345—50.) Lb.

Ad. Grün und **Richard Limpächer**, *Synthese der Lecithine.* I. (Vgl. vorst. Ref.) Wegen der Schwierigkeiten, die sich der Konst.-Best. von Glyceriden, zu denen auch die *Lecithine* gehören, in den Weg stellen, sind Synthesen auf diesem Gebiet von besonderem Wert. Schon Grün u. Kade (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3367 [1912]) haben die Synthese eines Lecithins versucht, sind aber nicht ganz zum Ziel gelangt. Vff. waren erfolgreicher auf Grund von Vorarbeiten über die Umsetzung von P_2O_5 mit Alkoholen. Diese führt zu gemischten Estern der H_3PO_4 vom Typus PO(OR)·(OR')(OH), dem ja auch die Lecithine angehören. Danach ergab sich folgender einfacher Weg: Umsetzung des Rk.-Prod. aus je 1 Mol. P_2O_5 u. Distearin mit 2 Moll. Cholinsalz, $OH\cdot C_2H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot X$. Jenes Rk.-Prod. konnte entweder der Distearinester der hypothet. Anhydropyrophosphorsäure (I.) sein oder aus einem äquimolekularen Gemisch von Distearinmetaphosphorsäure (II.) u. HPO_3 bestehen. Als Endergebnis war in beiden Fällen unter Abspaltung von 2HX ein äquimolekulares Gemisch von *Lecithin* (III.) u. *Cholinphosphorsäureester* (IV.) zu erwarten. Diese Arbeitshypothese hat sich in der Tat bewährt, indem beide Rk.-Phasen schon bei der Schmelztemp. des Distearins in wenigen Min. scheinbar vollständig verlaufen, u. zwar sogar bei Anwendung des Cholinbicarbonats, obwohl das aus diesem frei werdende H_2O einen Teil der Ester spaltet. Die Verbb. III. u. IV. haften auffallend fest aneinander, so daß anfänglich das Vorliegen eines Pyrophosphorsäurederiv. vermutet wurde. Schließlich gelang jedoch die Trennung. Die Konst. dieses synthet. Lecithins ergab sich einwandfrei aus seinen physikal. u. chem. Eigenschaften. Über ein Prod. gleicher Zus. aus Eigelblecithin vgl. Ritter (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 531 [1914]). Das synthet. Prod. kann natürlich nicht die Eigenschaften natürlicher Lecithine aufweisen, da diese ungesätt. Säuren enthalten. Als rationelle Benennung des synthet. Lecithins wird vorgeschlagen: *Endosalz des α,β-Distearoylglycerin-α'-[phosphorsäurecholinesters]*.

I. 

II. 

III. 

IV. 

V e r s u c h e. 75 Teile α,β-Distearin, wenig über den F. erhitzt, u. 17 Teile P_2O_5 in CO_2-at 4 Min. verrühren, 40 Teile Cholinbicarbonat zugeben, ca. 4 Min. durchkneten, nach Erkalten über P_2O_5 mit fast sd. Bzl. extrahieren, wobei etwas IV. ungel. bleibt. Lsg. bei ca. 40° mit alkoh. NaOH neutralisieren (Phenolphthalein), auf 0° abkühlen, Mutterlauge von auskrystallisiertem „Komplexkörper" einengen, liefert weitere Mengen. Aus den Krystallen das reichlich eingeschlossene Bzl. zur Hälfte

abdest., absol. A. von 40° zugeben, Filtrat von Na-Phosphat u. distearinphosphorsaurem Na bei 0° krystallieren lassen, Rohprod. aus A. bei —20°, Bzl. u. Bzl.-Aceton umkrystallisieren. Ausbeute 60—70%. Zur völligen Entsäuerung in Bzl.-A. bei 40 bis 50° mit $Ba(OH)_2$ neutralisieren, Filtrat bei —20° krystallisieren lassen. Das so gewonnene *Lecithin*, $C_{44}H_{88}O_8NP$ (III.), ist völlig neutral gegen Phenolphthalein, bildet Blättchen aus absol. A., Nadelbüschel aus verd. A., CH_3OH, Propylalkohol, sintert bei 80,2—80,5° (korr.) zu durchscheinenden, viscosen Tröpfchen, wird bei 187° dünnfl., zers. sich über 190°, ist frisch geruch- u. geschmacklos, sehr hygroskop. Wasseraufnahme hängt von Temp. u. Druck ab. Konstanter Wassergehalt bei 15° u. 739 mm 6,5 Moll. H_2O. Direkter Zusatz von W. bewirkt erst Quellung, dann Lsg., Säure bewirkt Ausflockung, dann Zers. Ll. in KW-stoffen, Amylalkohol, Äthyl- u. Amylacetat, CS_2, Pyridin, Chlf., CCl_4, Dichlorhydrin, wl. in k., ll. in h. CH_3OH, A., Propylalkohol, Äthylenchlorid, Glykolchlorhydrin, Eg., l. in Glycerin, swl. in Ä., PAe., Aceton. Vegetabil. Öle lösen u. wirken als Lösungsvermittler. Wss. bezw. alkoh. HCl spaltet zunächst in Distearinphosphorsäure bezw. deren Äthylester (Umesterung) u. Cholinchlorid; bei weiterer Einw. wird auch die Diglyceridkomponente gespalten. Aus dem $CdCl_2$-Doppelsalz konnte mit H_2S kein reines Hydrochlorid erhalten werden. — *Neutrales Chloroplatinat*, $(C_{44}H_{89}O_8NP)_2PtCl_6$. Aus der mit viel A. verd. Chlf.-Lsg. Gelb, mikrokrystallin., sintert bei 82—83°, zers. sich bei 162°. Vgl. dazu die Zerlegung des distearinphosphorsauren Cholins durch H_2PtCl_6 (vorst. Ref.). — Die im wesentlichen nach Willstätter u. Lüdecke (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3753 [1904]) ausgeführte Spaltung des Lecithins mit $Ba(OH)_2$ lieferte die zu erwartenden Prodd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1350—60. Außig a. E., Lab. d. Fa. Georg Schicht A.-G.) Lindenbaum.

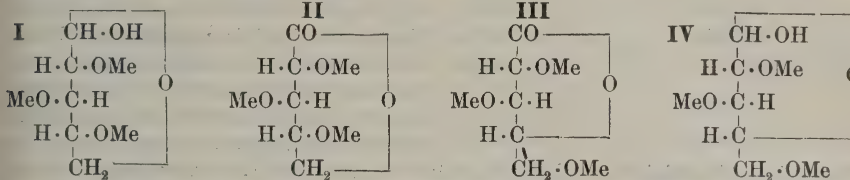
Lillian Eichelberger, *Die Jodierung von Acetylenderivaten. I. Die Darstellung von Dijodfumarsäure.* Die Methode weicht von den erfolglosen Verss. von James u. Sudborough (Journ. Chem. Soc. London T. **91**. 1037 [1907]) nur durch Änderung der KJ-Konz. u. der Temp. ab u. gab sehr gute Ausbeuten an reiner Verb. — Best. der spez. Rk.-Geschwindigkeit äquimolekularer Mengen J u. Acetylendicarbonsäure zeigte, daß die Rk. bimolekular verläuft. Der Wert ist 0,0095 bei 25° (Konz. in Mol./Liter, Zeit in Min.).

Versuche. Für *Dibrombernsteinsäure* wird detaillierte Darst.-Vorschrift gegeben. Ausbeute 80% neben 10% der sll. *Isodibrombernsteinsäure*. — *Dijodfumarsäure*, $C_4H_2O_4J_2$, aus acetylendicarbonsaurem Natrium u. großem Überschuß an KJ + Jod (auf 8 g Säure 100 g KJ + 24 g J) durch 5—7-tägiges Stehen im Brutschrank bei 37°. Der Überschuß von KJ ist von entscheidendem Einfluß, da er Verflüchtigung u. Hydrolyse des Jods verhindert. Aus der konz. äth. Lsg. des leicht gelblichen Rohprod. werden durch das gleiche Volumen PAe. (Kp. 40—60°) reinweiße Krystalle erhalten, die am Licht wenig zers. werden. Bei 220° beginnt J-Entw., die bis 250° noch stärker wird. Die dann hellbraune Verb. schm. bei 275°. L. in Ä., A., W., unl. in Bzl., Lg. u. Chlf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1320—22. Chicago [Illinois], Chem. Departm. of Chicago.) Harms.

Walter Norman Haworth und **George Crone Westgarth**, *Darstellung von Derivaten der γ-Xylose.* Die Kondensation von Xylose mit CH_3OH in der Kälte zu *γ-Methylxylosid* verläuft sehr langsam. Das gebildete Prod. hat ähnliche Eigenschaften wie die γ-Glucoside. Das aus γ-Methylxylosid dargestellte *Trimethyl-γ-methylxylosid* ist eine farblose Fl. von $[\alpha]_D = +32{,}0°$. Die Hydrolyse dieses Prod. ergab ein fl. Gemisch der α- u. β-Formen der *Trimethyl-γ-xylose.* Die spezif. Drehungen der n. Trimethylxylose u. der Trimethyl-γ-xylose haben dasselbe Vorzeichen u. unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander. — Zur Konstitutionsermittlung wurde die Trimethyl-γ-xylose zum Trimethyl-γ-xylonsäurelacton oxydiert, das viel langsamer hydrolysiert wird als das normale Isomere **II**. Da n. Trimethylxylose **I** bei der Oxydation Trimethoxyglutarsäure gibt u. folglich die amylenoxyd. Struktur besitzt (vgl. Hirst u. Purves,

Journ. Chem. Soc. London **123**. 1352; C. **1924**. II. 1657), so folgt für das aus **I** entstandene Lacton der Trimethylxylonsäure die Formel **II**. Nach der Hudsonschen Regel folgt für das Lacton aus dem γ-Zucker, daß die O-Brücke auf der rechten Seite der C-Kette liegen muß. Seine Hydrolysengeschwindigkeit in W. entspricht ferner derjenigen der γ-Lactone (vgl. CHARLTON, HAWORTH u. PEAT, Journ. Chem. Soc. London **1926**. 93; C. **1926**. I. 3025); daher folgern Vff. Formel **III** für dieses Prod. u. Formel **IV** für Trimethyl-γ-xylose.

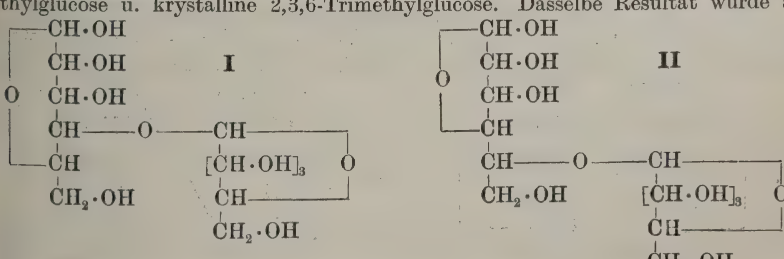
I II III IV



Versuche. Eine 5%ig. Lsg. trockener, feingepulverter Xylose in HCl-haltigem (1%) CH_3OH wurde 7 Tage bei Zimmertemp. aufbewahrt. Es resultiert *γ-Methylxylosid*, $C_5H_9O_4(OMe)$, als Sirup, der ohne Zers. dest. werden kann. Kp.$_{0,03}$ 161,5°, $[\alpha]_D = +62,8°$, (A.). — *Trimethyl-γ-methylxylosid*, $C_9H_{18}O_5$, Kp.$_{14}$ 110—114°, $[\alpha]_D = +32,0°$ (CH_3OH $c = 0,7975$). — Die Hydrolyse dieses Prod. mit $^1/_{15}$-n. HCl bei 100° war nach 5 Stdn. beendet. Der resultierende Sirup ergab bei der Dest. 2 Fraktionen. Die erste vom Kp.$_{0,06}$ 96,5° enthielt unverändertes Xylosid, die zweite Fraktion bestand aus *Trimethyl-γ-xylose*, $C_8H_{16}O_5$, Kp.$_{0,04}$ 110°, $n_D = 1,4539$, $[\alpha]_D = +24,7 \rightarrow 29,5°$ nach 40 Stdn. (W.). — Die Oxydation der Trimethyl-γ-xylose mit Br-W. bei 30—35° lieferte *Trimethyl-γ-xylonsäurelacton*, $C_8H_{14}O_5$, Kp.$_{0,04}$ 105°, $n_D = 1,4465$, $[\alpha]_D = +74,1°$. (W.; $c = 1,1062$) nach 5 Minuten, +61,4° nach 21 Tagen. — Das n. Trimethylmethylxylosid wurde mit 3%ig. wss. HBr durch 1-std. Erhitzen auf 85° hydrolysiert u. darauf bei 75° mit Br oxydiert. Der gelbliche Sirup krystallisierte auf Zusatz von Ä.; das Prod. wurde zur Reinigung dest., Kp.$_{0,05}$ 115—120°. *Trimethylxylonsäurelacton*, $C_8H_{14}O_5$, aus PAe., Nadeln, F. 55°, $[\alpha]_D^{15} = -3,8°$ nach 4 Minuten (W.; $c = 1,3289$), +20,8° nach 8 Tagen. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 880—87. Durham, Univ.) BER.

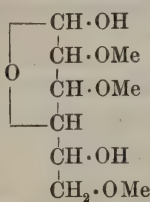
James Colquhoun Irvine und **Ian Macleod Armstrong Black**, *Die Konstitution der Maltose*. Vff. weisen nach, daß das von HAWORTH u. LEITCH (Journ. Chem. Soc. London **115**. 809; C. **1920**. I. 158) bei der Methylierung u. nachfolgenden Hydrolyse der Maltose neben Tetramethylglucose erhaltene sirupöse Prod. nicht wie jene Autoren annehmen, 2,3,4-Trimethylglucose, sondern eine verunreinigte Form der 2,3,6-Trimethylglucose darstellt. Sowohl die von HAWORTH u. LEITCH, als auch eine etwas modifizierte Methylierungsmethode führte zum sirupösen Heptamethylmethylmaltosid. Nach der Hydrolyse wurden die Spaltprodd. durch Extraktion der wss. Lsg. mit Chlf. getrennt. Es resultierte in allen Fällen nur krystalline 2,3,4,6-Tetramethylglucose u. krystalline 2,3,6-Trimethylglucose. Dasselbe Resultat wurde auch

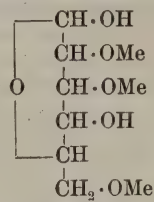
I II



mit reinem β-Methylmaltosid als Ausgangsmaterial erzielt. — Da bekanntlich (IRVINE u. HIRST, Journ. Chem. Soc. London **121**. 1214; C. **1922**. III. 1331) 2,3,6-Trimethyl-

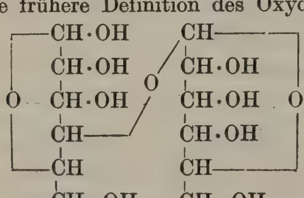
glucose auch wie ein γ-Zucker reagieren kann, so folgt für die Maltose entweder Formel **I** oder **II**. Bei der Hydrolyse würde in letzterem Falle primär die instabile Form **III** der Trimethylglucose entstehen unter nachfolgender Umlagerung in die stabile Form **IV**. — Die neue Formulierung der Maltose muß nun auch bei der Konst. derjenigen Zucker, denen der Maltosetypus zugrunde liegt, berücksichtigt werden.

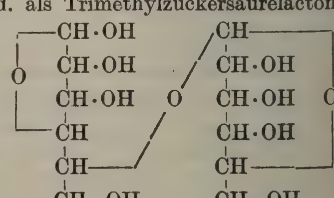
III 

IV 

V e r s u c h e. *Heptamethylmethylmaltosid*, $C_{12}H_{14}O_3(OMe)_8$, vom $Kp._{0,2}$ 190° u. $[\alpha]_D = +91,1°$ (A.; $c = 1,15$) wurde durch Erwärmen mit 5%ig. wss. HCl hydrolysiert u. die saure Lsg. mit Chlf. extrahiert. Aus der Chlf.-Lsg. krystallisierte *Tetramethylglucose*. Die in der wss. Lsg. vorhandene *2,3,6-Trimethylglucose* wurde über das Methylglucosid gereinigt u. nach der Hydrolyse desselben aus Ä. umkrystallisiert. F. 113 bis 114°, $[\alpha]_D^{20} = +70,9°$ (W.; Enddrehung). — Bei der Darst. von *Maltoseoktacetat* verwendet man am besten nicht mehr als 30 g Maltose. 2 g des Oktacetats in 50 ccm eines Gemisches von Eg., HBr, Ä. u. Bzn. gel. ergaben die besten Ausbeuten an *Heptacetylmethylmaltosid*, aus absol. A., F. 128—129°; $[\alpha]_D = +53°$ (Chlf.; $c = 1,5$). Aus den Mutterlaugen krystallisiert ein zweites Prod., $C_{24}H_{34}O_{16}$, aus A., F. 145—146°, $[\alpha]_D = +69,1°$ (Chlf.; $c = 1,5$). — Nach Abspaltung der Acetylgruppen resultierte *Methylmaltosid*, $C_{13}H_{24}O_{11},H_2O$, aus A. + Essigester, F. 110—111°. Das wasserfreie Prod. zeigte $[\alpha]_D = +63,5°$ (A.; $c = 1$), $[\alpha]_D = +83,9°$ (W.; $c = 1$). — Die Methylierung ergab *Heptamethylmethylmaltosid*, $C_{20}H_{38}O_{11}$, $n_D = 1,4662$, $[\alpha]_D = +88,1°$ (W.; $c = 0,508$). Die Hydrolyse ergab wiederum *Tetramethylglucose* u. *2,3,6-Trimethylglucose*. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 862—75. St. Andrews, Univ.) Berend.

Conrad J. Astley Cooper, Walter Norman Haworth und **Stanley Peat**, *Die Konstitution der Disaccharide. X. Maltose.* (IX. vgl. Haworth u. Wylam, Journ. Chem. Soc. London **123**. 3120; C. **1924**. I. 1508) Erneute Verss. zur Konstitutionsbest. der Maltose veranlassen Vff., die von ihnen früher aufgestellte Formel für Maltose durch eine andere zu ersetzen. An Stelle der Trennung der Hydrolysenprodd. der methylierten Maltose durch Dest. (vgl. Haworth u. Leitch, Journ. Chem. Soc. London **115**. 809; C. **1920**. I. 158) wurde nun die wss. Lsg. der methylierten Hexosen wiederholt mit Chlf. extrahiert. Es resultierte hierbei aus der Chlf.-Lsg. 2,3,4,6-Tetramethylglucose. Aus der wss. Lsg. konnten ca. 6% krystalliner 2,3,6-Trimethylglucose gewonnen werden. Der zurückbleibende Sirup scheint aus der β-Form dieses n. Zuckers zu bestehen u. enthält wahrscheinlich außerdem noch die α- u. β-Formen des entsprechenden γ-Zuckers. Die n. Form scheint infolge der Anwesenheit einer freien, γ-ständigen Hydroxylgruppe ziemlich leicht in die γ-Form überzugehen; daher die geringe Ausbeute an krystalliner 2,3,6-Trimethylglucose. Die Oxydation dieses Prod. mit HNO_3 (D. 1,2) in der Wärme u. nachfolgende Behandlung mit HCl-haltigem A. ergab den *Äthylester des Dimethylzuckersäurelactons* vom $Kp._{0,03}$ 110—115°, woraus sich die frühere Definition des Oxydationsprod. als Trimethylzuckersäurelacton von

I 

II 

Haworth u. Leitch erklären ließe. — Die Maltose ist nun nach **I** oder **II** zu formulieren. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 876—80. Durham, Univ.) Berend.

R. O. Herzog, *Die Natur der Cellulosestruktur und ihre Bedeutung bei chemischen Umwandlungen.* (Vgl. Cellulosechemie **6**. 39. Beil. zu Papierfabr. **23**; C. **1925**. II. 913). In Gemeinschaft mit **W. Jancke** ausgeführte röntgenograph. Unterss. von *Baumwolle* u. verschiedenen *Bastfasern* (Ramie, Hanf u. a.) ergibt für die *Cellulose*krystallite rhomb. Symmetrie u. für die Kantenlänge der Elementarzelle die Werte 8,60, 7,78 u. 10,22 Å; danach enthält die Elementarzelle 4 ($C_6H_{10}O_5$)-Reste. Einige bei sogenannten „schiefen“ Aufnahmen beobachtete Anomalien sind entweder auf Beimengungen einer 2. Substanz oder auf physikal. Ursachen (Wachstumsspannungen in den Krystalliten) zurückzuführen. Unter Spannung mercerisierte Cellulose liefert, besonders bei höheren NaOH-Konzz., ein Diagramm, das von demjenigen der natürlichen Cellulose etwas abweicht; die Symmetrie ist wieder rhomb., die Kantenlänge der Elementarzelle in der Faserrichtung ist aber kleiner (9,88 statt 10,22 Å), die horizontalen Abmessungen sind größer (8,88 u. 8,05 statt 8,60 u. 7,78 Å); die Elementarzelle enthält ebenfalls 4 ($C_6H_{10}O_5$)-Reste. Zum Vergleich werden auch die bei β-Cellulose beobachteten Interferenzen angegeben. — Bastfasern erweisen sich als diamagnet., Büschel parallel geordneter Fasern verhalten sich wie nicht reguläre Krystalle, im magnet. u. im homogenen elektr. Feld stellen sich die Faserbündel parallel den Kraftlinien ein. Die magnet., opt. u. elektr. Anisotropie von *Ramie*, *Kupferseide*, *Viscose*fäden u. -filmen laufen parallel; das Drehmoment im elektr. Feld ist so groß, daß es vielleicht für techn. Prüfungen benutzt werden kann.

Zusammen mit **Th. Nickl** wurde gefunden, daß *Cellulosenitrat* u. *Celluloseacetat* ebenfalls krystallin sind, wenn die Veresterung unter Erhaltung der Faserstruktur erfolgt. In solcher Weise nitrierter bezw. acetylierter Hanf krystallisiert wahrscheinlich ebenfalls rhomb., die Voll. der Elementarzellen sind untereinander u. denjenigen gewachsener Cellulose sehr ähnlich (935 bezw. 636 kub. Å). Die Veresterung stellt also eine topochem. Rk. dar. Durch Denitrierung des Nitrats oder Verseifung des Acetats gewonnene Cellulosefasern geben das Diagramm der natürlichen oder der mercerisierten Cellulose, je nachdem die Ester aus natürlicher oder mercerisierter Cellulose bereitet wurden.

In Gemeinschaft mit **D. Krüger** wurde die Diffusionsgeschwindigkeit kolloider Nitrocelluloseteilchen aus verschiedenen Cellulosematerialien in Aceton- u. Methyläthylketonlsgg. gemessen u. daraus die Teilchengröße nach der Einsteinschen Formel u. nach der Regel $M\sqrt{D} = 7$ berechnet (M = Mol.-Gew., D = Diffusionskoeffizient in wss. Lsg. bei 20°). Die Größe der kolloiden Micellen entspricht annähernd den Krystallitabmessungen der ursprünglichen Cellulose; sie fällt in der Reihenfolge Baumwolle > *Hanf* > Ramie > *Flachs* > *Sulfitzellstoff* > Viscoseseide. Mechan. (Mahlen) oder chem. (Einw. von Säure oder Alkali) Vorbehandlung der Cellulose verringert die Teilchengröße. (Journ. Physical Chem. **30**. 457—69. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. für Faserstoffchemie.) KRÜGER.

Kurt Hess und **Guido Schultze**, *Über das kryoskopische Verhalten krystallisierter Acetylcellulosen.* XIX. Mitt. *über Cellulose.* (XVIII. vgl. Naturwissenschaften **13**. 1003; C. **1926**. I. 885.) Für die Auffassung, daß *Cellulose* in Kupferamminlsg. in Form chem. selbständiger Moll. der Größe $C_6H_{10}O_5$ reagiert u. in dem Aufbau der Cellulose gegenüber den in W. l. u. leicht krystallisierenden Kohlenhydraten kein grundsätzlicher, sondern nur ein gradueller Unterschied auf Grund besonders entwickelter Gitterkräfte zu erkennen ist, wird ein weiterer Beweis gebracht. — Die Ursache für das früher (LIEBIGS Ann. **435**. 54; C. **1924**. I. 751 etc.) beobachtete u. neuerdings bestätigte abnorme Verh. der Eg.-Lsgg. bei Mol.-Gew.-Bestst. von Celluloseacetaten ist auf ein gegenüber Eg. erhöhtes Luftabsorptionsvermögen der Auflösungen von Acetylcellulose in Eg. zurückzuführen. Schaltet man die Ggw. von Luft bei den kryoskop. Bestst. in Eg. durch Abpumpen aus dem Gefriergefäße möglichst aus, so läßt sich einwandfrei

erkennen, daß sich die reinen *Celluloseacetate* in einem Lösungsbereich von ca. 0,05 bis 0,6$^0/_0$ Lösungs-Konz. bis zu Mol.-Größen auflösen, die innerhalb einer engen Fehlergrenze der eines *Glucoseanhydridacetates* entsprechen; das Verh. gilt sowohl für die krystallisierten Präparate aus *Cellulosediacetat* wie aus *Cellulosetriacetat.* — Das kryoskop. Verh. der Substanzen wurde nicht nur kurz nach dem Auflösen geprüft, sondern ihr Verh. während mehrerer Tage bei bestimmten Tempp. verfolgt. Unmittelbar nachdem der Auflösungsvorgang für das Auge beendet ist, hat das Mol.-Gew. noch nicht den unteren Grenzwert erreicht; dies ist erst nach einiger Zeit der Fall. Bei dem erreichten Wert für ein Glucoseanhydrid bleibt dann der Lösungszustand manchmal tagelang prakt. vollkommen konstant; dann tritt wieder eine Mol.-Vergrößerung ein, die oft bis zum totalen Verschwinden der Depression fortschreitet, so daß zu folgern ist, daß die Substanz sich wieder zu großen Mol.-Verbänden zusammengeschlossen hat. — Anscheinend sind für den Zusammenschluß des Glucoseanhydrids in Eg. keine chem. Valenzkräfte, wie sie etwa in Mol.-Verbb. vorliegen, maßgebend, sondern vielmehr eine Art von scheinbar regellos wirkenden Kohäsionskräften. Die spontane Assoziation erfolgt um so schneller, je reiner die Präparate sind. Danach vermögen Mol.-Gew.-Bestst. von Cellulose u. Derivv., die die Grenze für ein Glucoseanhydrid nach oben überschreiten, über chem. Konst.-Verhältnisse nichts auszusagen. — Man hat keine Veranlassung, dem monomolekular dispergierten Körper eine andere Bezeichnung zu geben als der ungel. Substanz, aus der er durch die lösende Wrkg. des Eg. ohne weiteres hervorgeht: die Präparate, die den monomolekularen Zustand durchlaufen haben, entsprechen echter Cellulose; die aus den Eg.-Lsgg. abgeschiedenen Präparate von Diacetat krystallisieren ebenso, wie früher (Liebigs Ann. **444**. 284; C. **1926**. I. 884) gezeigt wurde; das Verseifungsprod. stimmt polarimetr. mit dem von Fasercellulose vollkommen überein. Im Gegensatz zu Bergmann u. a. (Liebigs Ann. **445**. 7; C. **1926**. I. 350) nehmen Vff. in der festen Cellulose Molekularbereiche des Umfangs an, wie sie sich in dem l. Acetat zu erkennen gegeben haben oder für die Cellulose selbst in Form ihrer Auflösung in Kupferamminlsg. In einer Anmerkung weisen Vff. darauf hin, daß ihre Verss. durch Bergmann u. Knehe (l. c.) nicht richtig wiedergegeben sind. — Die von Karrer u. a. (Biochem. Ztschr. **136**. 537; C. **1923**. III. 834 u. a.) behauptete grundsätzliche Identität von *Lichenin* u. Cellulose trifft nicht zu. Licheninpräparate, die allen bisher beschriebenen Präparaten an Reinheit u. Einheitlichkeit überlegen sind, gaben ein *Licheninacetat* von $[\alpha]_D = -35{,}50^0$, während *Cellulosetriacetat* höchstens $[\alpha]_D = -24{,}5^0$ hat. Das Licheninacetat löst sich ebenso wie das Celluloseacetat in verhältnismäßig weitem Lösungsintervall bis zu Moll. der Größe eines Glucoseanhydrids auf; das Ergebnis bestätigt somit den Befund von Pringsheim u. a. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2135; C. **1926**. I. 622) u. zeigt, daß es eines Erhitzens durchaus nicht bedarf, um das unl. Polysaccharid zu einem molekularen Zerfall anzuregen. Der Befund entspricht nunmehr auch für Licheninpräparate der Auffassung vom Aufbau der Polysaccharide, nach der es sich um die Wrkg. von Gitterkräften einfacher Zuckeranhydride handelt, zu deren Betätigung u. Aufhebung es nicht noch besonderer chem. Dinge bedarf. Der Vers. von Pringsheim (l. c.) ist so zu deuten, daß durch das Erhitzen in Glycerin auf 240^0 Zers.-Prodd. entstehen, die die Löslichkeit des Lichenins in W. erhöhen. Ebenso wie geringe Verunreinigungen für Assoziationsvorgänge bei Polysacchariden eine große Rolle spielen, haben ähnliche Verhältnisse grundsätzlich für alle sogenannten komplexen Polysaccharide Geltung. — In einer Anmerkung teilen Vff. mit, daß sie in Übereinstimmung mit den gefundenen niederen Depressionen festgestellt haben, daß 0,1—1$^0/_0$ig. Cellulose- u. Licheninacetatlsgg. durch feinporige Zellafilter (vgl. Zsigmondy, Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 400; C. **1926**. I. 2938) sich ohne Filterrückstand filtrieren lassen.

Versuche. Einzelheiten der kryoskop. Best. von *Cellulosediacetat* in Eg. bei Ggw. u. Ausschluß von Luft, Verss. über die Gasabsorption von Celluloseacetat-Eg.-

Lsgg. u. kryoskop. Bestst. von *Cellulosetriacetat* u. *Licheninacetat* in Eg. sind aus dem Original zu ersehen. — Acetatlsgg. nehmen nicht unwesentlich mehr Gas auf, als reine Eg.-Lsgg.; entgaste Eg. sättigt sich mit Gas schneller als Acetatlsgg. 133,5 ccm entgaster Eg. nehmen bis zur Sättigung bei 22° 920 ccm CO_2 (4,80 Vol.) auf; 54 ccm einer annähernd 0,2%ig. (0,198) Acetatlsg. aus 20 g krystalliertem Diacetat in 1 l entgastem Eg. nehmen bis zur Sättigung bei 20° 360 ccm (6,15 Vol.) CO_2 auf. 323,5 ccm Eg. nehmen bis zur Sättigung bei 19° 1 ccm O (0,003 Vol.) auf. 323,5 ccm einer ca. 0,2%ig. Celluloseacetatlsg. nehmen bis zur Sättigung bei 20° 84,5 ccm O (0,264 Vol.) auf. — *Eisessig* zeigt lufthaltig, vermutlich wegen seiner großen Gaslöslichkeit, einen etwas abweichenden Gefrierpunkt wie der entgaste. — Die kryoskop. Best. von Cellulosetriacetat entsprach dem Mol.-Gew. für ein *Triacetylglucoseanhydrid.* — Das verwendete Lichenin entstammt der Flechte Cetraria islandica; daraus hergestelltes *Licheninriacetat* ist ein schneeweißes Pulver. In kryoskop. Beziehung verhält es sich weitgehend analog dem Celluloseacetat, zeigte aber erhebliche leichtere Löslichkeit u. eine nach der Auflösung recht schnell einsetzende Assoziation beim Stehen der Lsg. (LIEBIGS Ann. **448**. 99—120. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chem.) BUSCH.

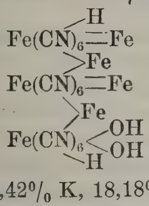
N. Tarugi, *Beobachtungen über Ferro- und Ferricyanide.* Unabhängig von den Arbeiten von BAUDISCH u. BASS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2698; C. **1922**. III. 1155) über die Neigung der *Ferrocyanide* zur B. von *Peroxyderivv.* hatte Vf. aus analyt. Unterss. über Preußischblau gefunden, daß bei seiner B. die Ferrisalze mit dem Ferrocyanid das Salz einer Persäure, der *Oxyferrocyanwasserstoffsäure* (I) ergeben u. das *Preußischblau* als das Ferrosalz dieser Säure angesehen. Nach BAUDISCH kann das Ferrocyanid in wss. Lsg. durch Einw. von Licht u. O_2, nach Vf. auch durch Einw. von Ferrisalzen erheblich oxydative Eigenschaften annehmen, entsprechend folgender Gleichung:

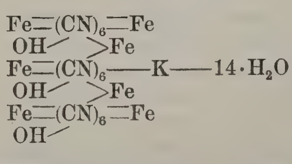
$$Fe[CN]_6 \cdot K_4 \xrightarrow{\text{Licht} + H_2O} Fe[HCN \cdot (CN)_5]KOH \cdot K_3 \xrightarrow{\text{Licht} + H_2O + O_2} Fe[(H_2O)(CN_5)]K_3.$$

Analog läßt sich auch die oxydative Wrkg. der *Ferricyanide* durch B. von *Oxyderivv.* erklären:

$$[Fe(CN)_6]K_3 \xrightarrow{H_2O} Fe[(HCN)(CN)_5]KOH \cdot K_2 \xrightarrow{H_2O} [Fe(OH)(CN)_5]K_2 + HCN + KOH;$$

in der Tat zeigen die Lsgg. von $K_3Fe(CN)_6$ schwache Alkalinität. Lsgg. von Ferrocyaniden, die im Vakuum der Einw. des Lichtes ausgesetzt waren, oxydieren ebenso wie Ferricyanidlsgg. *Purpurin* zu *2,5-Dioxy-1,4-benzochinon.* Wenn gegen die Formel des Preußischblau (I) als $Fe^{\cdot\cdot}$-Salz der Oxyferrocyanwasserstoffsäure geltend gemacht wird, daß es nach Zers. mit Alkali mit Alloxantin in alkal. Lsg. positive Rk. auf $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ gibt, so ist zu bedenken, daß die Oxydation des $Fe^{\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ bereits beim Zers. durch Einw. des Oxycyanwasserstoffkerns vor sich gehen kann. Auch das *Turnbullblau* gibt positive Rk. auf $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. In Zusammenhang mit diesen Tatsachen erklärt sich die von mehreren Vff. unabhängig voneinander gemachte Annahme, daß Preußischblau u. Turnbullsblau vollkommen ident. sind. Vf. untersucht nun analyt. eine Reihe von Blaupräparaten: 1. $Fe_7K(CN)_{18} \cdot (OH)_3 \cdot 14\,H_2O$ (II) aus 3 $Fe_2(CN)_6$ u. $FeSO_4$ ergab:

I 

II 

32,76% Fe, 3,42% K, 18,18% C, 21,23% N, 22,04% H_2O, 2,14% O. Durch Erhitzen ist das W. nicht ohne Zers. auszutreiben. 2. Blau aus *Ferricyanid* mit *Ferrisalz* u. *H_2O_2* bei 0° in neutraler Lsg.: 33,78% Fe, 19,40% C, 22,21% N, 3,73% K, 19,40% H_2O, 1,30% O. 3. Blau aus Ferricyanid mit Ferrisalz u. H_2O_2 bei 0° in saurer Lsg.:

31,95% Fe, 20,15% C, 23,09% N, 4,66% K, 19,03% H_2O, 1,12% O. 4. Blau aus Ferricyanid mit Ferrisalz u. H_2O_2 bei gewöhnlicher Temp.: 34,00% Fe, 18,24% C, 20,89% N, 1,84% K, 23,54% H_2O, 1,48% O. 5. Blau aus 3 Moll. Ferrocyanid mit 4 Moll. Ferrisalz in neutraler Lsg.: 37,34% Fe, 20,985% C, 24,48% N, 7,656% K, 7,99% H_2O, 1,549% O. 6. Blau, $Fe_{12}(CN)_{34}H_4(OH)_4OK_2 \cdot 14\,H_2O$: 33,65% Fe, 20,58% C, 23,92% N, 3,84% K, 17,56% H_2O, 0,45% O. Der geringe Gehalt aller Präparate an O, der nicht auf Verunreinigungen oder Analysenfehler zurückzuführen ist, weist darauf hin, daß die untersuchten Verbb. von der hypothet. Säure **I** abzuleiten sind. (Gazz. chim. ital. **55**. 951—75. 1925. Pisa, Univ.) Lehmann.

G. Rossi und **C. Bocchi**, *Über die Zersetzung des Kaliumferrocyanids bei Einwirkung des Lichtes.* Die Vff. untersuchten die Zers. des $K_4Fe(CN)_6$ in wss. Lsg. durch Einw. des Lichtes unter verschiedenen Vers.-Bedingungen. In 100 ccm einer 1-n. $K_4Fe(CN)_6$-Lsg., die in mit Schliffstopfen versehene Röhrchen so aufgefüllt war, daß die Ggw. von Luft zwischen der Flüssigkeitsoberfläche u. dem Stopfen vollkommen ausgeschlossen wurde u. darauf in gleicher Entfernung 30, 90 u. 120 Min. der Einw. einer 12 Amp.-Bogenlampe ausgesetzt waren, hatte sich schon nach 30 Min. durch B. von 0,0058 g KOH nach der Gleichung $K_4Fe(CN)_6 = K_3[Fe(CN)_5HCN] + KOH$ das Gleichgewicht eingestellt. Bei Änderung der Konz. der 1-n. $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. zeigte sich, daß bei 1-std. Belichtung mit abnehmender Konz. die absolute Menge des gebildeten KOH unter sonst gleichen Vers.-Bedingungen bis zu einer unteren Grenze abnimmt, dann aber wieder steigt. Beim Zufügen von KOH u. W. zu $K_4Fe(CN)_6$-Lsgg. derart, daß bei gleichbleibender Konz. des Ferrocyanids die KOH-Konz. wuchs, u. 30 Min. langer Exposition ergab sich, daß das vor der Belichtung in der Lsg. vorhandene KOH bis zu einer bestimmten Konz. die Zers. beschleunigte, die dann wieder abnahm, bis die Menge des in neutraler Lsg. durch Lichtwrkg. gebildeten KOH u. die aus einer Lsg. mit 54,88 mg KOH in 100 ccm erhaltene gleich waren. Zur Prüfung der von Baudisch u. Bass (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2698; C. **1922**. III. 1155) gefundenen Umkehrbarkeit der Rk. wurde eine 1-n. $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. im Kölbchen unter Ausschluß von Luft einer 45 Min. langen Belichtung unterworfen; beim darauf folgenden längeren Aufbewahren im Dunkeln verschwand das durch die Belichtung anfangs gebildete KOH vollständig, während das nach einer zweiten Belichtung von 45 Min. festgestellte KOH beim darauf folgenden Aufbewahren der Lsg. im Dunkeln einen Rest hinterließ, der bei erneuter Belichtung u. Aufbewahrung im Dunkeln immer größer wurde. Ein katalyt. Einfluß bei Zugabe fluorescierender Substanzen konnte nicht festgestellt werden. Die Einw. von Wärme bei vollkommenem Ausschluß der Lichtwrkg. beeinflußte die Rk. ebenfalls nicht; erst nach 16-std. Erwärmen auf 87° verbrauchten 10 ccm 1-n. Lsg. 0,35 ccm $^1/_{50}$-n. HCl, gleichzeitig hatte sich ein ziegelroter Nd. gebildet, der bei den Belichtungsverss. niemals beobachtet wurde. Die Zers. bei Belichtung mit der Bogenlampe ist somit nicht auf die Einw. etwaiger Strahlungswärme zurückzuführen. Die Temp. der Lsgg. überstieg bei den Verss. niemals 45°. (Gazz. chim. ital. **55**. 876—83. 1925. Bologna, Univ.) Lehmann.

A. Kretow, *Über die Herstellung von Cyanverbindungen aus Calciumcyanamid und Dicyandiamid.* (Forts. von Journ. f. chem. Ind. [russ.] **2**. 350; C. **1926**. I. 3315.) Beim Schmelzen des *Dicyandiamids* (*A*) geht es unter NH_3-Entw. in ein, wohl aus Melamin u. Melan bestehendes Prod. *B* über, zwischen 220—400° entsteht ein N-ärmeres Prod. *C*, zwischen 400 u. 480° unter Verlust von noch 4,3% NH_3 ein Prod. *D*. Die erhaltenen Prodd. wurden ihrerseits mit Soda (bezw. mit Soda u. Kohle) erhitzt. Bei 500—550° ist das *Na-Cyanat* das Hauptprod., bei höheren Tempp. nimmt die B. des *NaCN* zu; seine Menge erreicht bei 750° ca. 33% (*A*), 42% (*B*), 44% (*D*) der Reaktionsprodd. Bei 800° wird schon die Flüchtigkeit der Cyanide merklich, so daß 750° die günstigste Temp. für Gewinnung der Cyanide ist. Die günstigste Zus. des Reaktions-

gemisches entspricht ungefähr dem Gemisch $2Na_2CO_3 + 2C_2H_4N_4 + {}^3/_4C$. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **2**. 482—84.) BIKERMAN.

Raymond Quelet, *Über die Synthese von Derivaten des p-Bromallylbenzols. p-Bromallylbenzol*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. Aus p-Bromphenyl-MgBr u. Allylbromid mit 70% Ausbeute. Bewegliche, anisartig riechende Fl., Kp.$_{15}$ 99°. — *Dibromid*, viscose Fl., Kp.$_{14}$ ca. 185° unter teilweiser HBr-Abspaltung. — *p-Brompropenylbenzol*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_3$. Aus p-Bromallylbenzol u. amylalkoh. KOH (ca. 130°, 8 Stdn.). Blättchen, F. 35°, von anisartigem Geruch (vgl. ZIEGLER u. TIEMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 3414; C. **1923**. I. 313). — Beide Bromderivv. lassen sich in die Mg-Verbb. überführen. Die Rk. wird durch etwas C_2H_5MgBr u. kurzes Kochen angeregt, schreitet aber langsam voran. Nach 6-std. Kochen ist p-Bromallylbenzol zu 60, p-Brompropenylbenzol zu 70% umgewandelt. Aus den beiden Mg-Verbb. wurden die folgenden Verbb. dargestellt. — Mit O: *p-Allylphenol* (Chavicol) u. *p-Propenylphenol* (Anol). — Mit Orthoameisensäureäthylester: *p-Allylbenzaldehyd*, $C_{10}H_{10}O$, nach Wanzen riechende Fl., Kp.$_{15}$ 112°. — *p-Propenylbenzaldehyd*, $C_{10}H_{10}O$, angenehm riechende Fl., Kp.$_{17}$ 132°, D.$^{11}_4$ 1,044, $n_D^{11} = 1{,}606$ (Exaltation 3,95). *Semicarbazon*, Nadeln, F. 230° (bloc). (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1283—85.) LINDENBAUM.

G. Book und **J. Eggert**, *Zur Photochlorierung des Toluols. Erwiderung auf die Veröffentlichung von F. Bergel.* BERGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 153; C. **1926**. I. 1970) hat der früheren Arbeit der Vff. (Ztschr. f. Elektrochem. **29**. 521; C. **1924**. I. 1741) irrtümlich entnommen, daß sie eine Beeinflussung des Reaktionsverlaufes durch Licht verneinen. — Vff. berechnen den photochem. Umsatz, der nach ihren bei —80° ausgeführten Verss. bei +105° zu erwarten ist u. kommen zu dem Schluß, daß die nach BERGEL zunächst sich widersprechend erscheinenden Angaben in einem nicht ganz unwahrscheinlichen Zusammenhang miteinander stehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1192—93. Werk Treptow, I. G. Farbenind.-A.-G.) BUSCH.

Julius v. Braun und **Robert Murjahn**, *Haftfestigkeit organischer Reste.* IV. (III. vgl. LIEBIGS Ann. **445**. 201; C. **1926**. I. 1176.) Im Gegensatz zu der Annahme von v. AUWERS u. PFUHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 1360; C. **1925**. II. 1159), daß die von ihnen gefundene gleiche Haftfestigkeit von Iso- u. n-Propyl, während v. BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2728; C. **1900**. II. 950) die Haftfestigkeit des Isopropylrestes am N für größer als die des n-Propyls fand, durch räumliche Faktoren bedingt sei, da das Isopropyl von geringerer Bindungsenergie sein sollte, bestätigt das Verh. von **II** u. **IV** die Annahme der Vff., daß räumliche Verhältnisse für die beobachteten Rkk. keine ausschlaggebende Rolle spielen; denn mit dem Wegrücken der Verzweigung vom Liganden, wie es beim Übergang von $—CH(CH_3)_2$ zu $—CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ eintritt, müßte der Einfluß der Verzweigung fast vollständig erlöschen u. nicht nur wenig geschwächt werden. — Das Verh. von **II** u. **III** bedeutet im Vergleich zum *Propylisopropylanilin* (**I**), daß der Einfluß der Verzweigung immer mehr zurücktritt in dem Maße, als die absolute Größe der Reste wächst; was für den N gilt, gilt auch nach dem Verh. von **IV** für den S.

I $C_6H_5 \cdot N \begin{cases} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \\ CH < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \end{cases}$ **II** $C_6H_5 \cdot N \begin{cases} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CH < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \end{cases}$

III $C_6H_5 \cdot N \begin{cases} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \end{cases}$ **IV** $S \begin{cases} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CH < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \end{cases}$

Versuche. *n-Butylanilin*, aus je 1 Mol. Formanilid, n-Butylbromid u. KOH in A. u. mit sd. konz. HCl; Kp.$_{12}$ 119—120°. — Chlorhydrat, ll. in A., F. 114°. — *Toluolsulfoverb.*, ll. in w., wl. in k. CH_3OH, F. 54°. — *Isobutylanilin*, Kp.$_{12}$ 110°. — Chlorhydrat, F. 192°. — *Toluolsulfoverb.*, F. 120°. — *n-Butylisobutylanilin*, $C_{14}H_{23}N$ (**II**), aus n-Butylanilin + Isobutylbromid bei 160°; schwach gelbliche Fl.; Kp.$_{11}$ 142°. —

Gibt bei der Einw. von BrCN vorwiegend *n-Butylbromid* u. wenig *Isobutylbromid.* — Bei der Umsetzung entsteht bei der Dest. im Vakuum *Butylphenylcyanamid*, $C_{11}H_{14}N_2$, Kp.$_{11}$ 163°, hellgelb, nach dem Verseifen mit HCl im Rohr Isobutylanilin. — *n-Amylanilin*, Kp.$_{11}$ 130°. — Chlorhydrat, ll. in A., F. 120°. — *p-Toluolsulfoverb.*, ll. in w., wl. in k. A., F. 76—77°. — *Isoamylanilin*, Chlorhydrat, F. 151°, schwach hygroskop. — *p-Toluolsulfoverb.*, F. 81—82°. — *n-Amylisoamylanilin*, $C_{16}H_{27}N$ (**III**), farblos, Kp.$_{11}$ 161°. Bei der Einw. von BrCN (bei 100°) entsteht *n-* u. *Isoamylbromid*; die Ablösung der beiden Reste erfolgt in ungefähr gleichem Betrage. — Das Gemisch von n- u. Isoamylbromid sd. bei 125—129° u. gibt mit alkoh. Trimethylamin das *quartäre Bromid* $C_5H_{11}\cdot N(CH_3)_3\cdot Br$, F. unscharf 163—182°; schwach hygroskop. Reines Amylbromid gibt mit Trimethylamin eine quartäre Verb. vom F. 175—176°, schwach hygroskop.; das entsprechende Prod. aus Isoamylbromid ist hygroskopischer; F. 202°. — Bei der Umsetzung mit BrCN entsteht nach der Vakuumdest. (12 mm u. 167°) *Amylphenylcyanamid*, $C_{12}H_{16}N_2$, das beim Verseifen ein Gemisch von n- u. Isoamylanilin gibt. — *n-Butylisobutylsulfid*, $C_8H_{18}S$ (**IV**), aus n-Butylmercaptan, Na u. Isobutylbromid in w. A.; wasserhelle Fl.; Kp. 177—178°. Mit BrCN wird vorwiegend n-Butylbromid herausgelöst. — Bei der Rk. mit BrCN (70°, im Rohr) entsteht fast reines *Isobutylrhodanid*, C_5H_9NS, Kp. 175—176° u. eine Fraktion 90—120°, die nach Alkylbromiden riecht u. mit Trimethylamin ein *Butyltrimethylammoniumbromid* gibt, F. 176°, erweicht bei 162°, hygroskop.; enthält nur wenig Isoverb. — *n-Butyltrimethylammoniumbromid*, hygroskop.; F. 177—178°; die entsprechende Isoverb. ist hygroskop., F. 187—188°. — *n-Propylisopropylsulfid*, $C_6H_{14}S$, aus n-Propylmercaptan u. Isopropylbromid, Kp. 132°, verharzt mit BrCN unter Abspaltung von HBr ohne B. von n- oder Isopropylbromid. Da das *Diisopropylsulfid*, Kp. 120°, im Gegensatz zum n-Propyl-n-butylsulfid ähnliche Zers.-Erscheinungen wie das n-Propylisopropylsulfid zeigt, wird das benachbart zum S stehende tertiäre H-Atom (—S—CH<) offenbar sehr leicht in die Rk. einbezogen, indem es vor weiterer Zers. zunächst eine Substitution durch Br erleidet. — Anhang: *Allylmercaptan* u. *Cinnamylmercaptan* (mit **E. Hahn**). Im Gegensatz zu Hofmann u. Cahours (Liebigs Ann. **102**. 292 [1857]) entsteht bei der Umsetzung von K-Sulfhydrat mit Allylhalogeniden ein Gemisch; die Hauptmenge (Kp. 138—139) ist reines *Allylsulfid*, dessen B. nach Gleichung:

$$C_3H_5\cdot SH + KSH + C_3H_5Cl = C_3H_5\cdot SK + H_2S + C_3H_5Cl = (C_3H_5)_2S + KCl + H_2S$$

erfolgt; der Vorlauf (80—125°) hat die Zus. eines Gemisches von Allylmercaptan u. Allylsulfid, der Rückstand der Dest. ist ein Polymeres der Zus. $[C_3H_6S]n$. — *Allylmercaptan*, C_3H_6S, aus Allyldithiourethan $NH_2\cdot CS\cdot S\cdot C_3H_5$ + NaOH in w. W.; Kp. 67 bis 68°; D.$^{23}_4$ 0,9250. Gibt mit $C_6H_5CH_2Cl$ u. Alkali Allylbenzylsulfid. Ist unbeständig, wird bei der Dest. polymerisiert; die Polymerisationsprodd. sd. im Vakuum von ca. 70° bis gegen 200°, riechen nur schwach u. haben annähernd die Zus. $[C_3H_6S]n$. — *Cinnamyldithiourethan*, $C_{10}H_{11}NS_2 = NH_2\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$, aus Cinnamylbromid + Ammoniumdithiocarbamat in A., aus A., F. 124°. — Gibt mit Alkali *Cinnamylmercaptan*, $C_9H_{10}S = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot SH$; farbloses Öl, riecht nicht stark; Kp.$_{13}$ 124—125°; erstarrt zu einer weißen Krystallmasse, F. 7—8°. Wird beim Stehen oder Erwärmen auf dem Wasserbade oder bei der Vakuumdest. größerer Mengen polymerisiert. Anscheinend werden durch die durch die $\beta:\gamma$-Stellung der Doppelbindung bedingte lockere Bindung der SH-Gruppe im Mol. diese Polymerisationserscheinungen veranlaßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1202—09. Frankfurt a. M., Univ.) Busch.

Zygmunt Motylewski, *Über Phenylglycinanilid.* Im *Phenylglycinanilid*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, ist nur einer der beiden Anilinreste reaktionsfähig, u. zwar jedenfalls der mit CH_2 verbundene. Die Darst. der Verb. wurde verbessert. — *Chloracetanilid*, $Cl\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. 1. Aus Chloracetylchlorid u. Anilin in Bzl. 2. Aus Chloracetylchlorid u. Formanilid unter Ersatz der Formyl- durch die Chloracetylgruppe. Blättchen aus W., F. 134,5°. — Letztere Rk. scheint allgemein anwend-

bar zu sein. So wurde Form-o-toluidid (Darst. verbessert) in *Chloracet-o-toluidid* (F. 111 bis 112°) übergeführt. — *Phenylglycinanilid.* Aus 25 g Chloracetanilid, 36 g Anilin u. 25 g $ZnCl_2$ (170—180°, $^1/_2$ Stde.), mit W. auskochen, Prod. in A. lösen, mit Soda alkal. machen, Nd. mit A. auskochen. Nadeln aus W. oder Bzn., F. 112—113°. — *Hydrochlorid*, $C_6H_5\cdot NH(HCl)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, Krystalle aus verd. HCl, F. 216°. Gibt bei 110° allen HCl ab. — *Sulfat*, $C_{14}H_{14}ON_2$, $H_2SO_4 + H_2O$, Nadeln aus verd. H_2SO_4, F. 194—195° unter Aufschäumen. — *p-Sulfonsäure*, $SO_3H\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 + H_2O$. Mit konz. H_2SO_4 (Zimmertemp., 30 Stdn.). Nadeln aus W., Zers. bei 340°. *Na-Salz*, $C_{14}H_{13}O_4N_2SNa + H_2O$, Nadeln aus W. — *Nitrosamin*, jedenfalls $C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Mit KNO_2 in verd. HCl. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 145°. Gibt die NO-Rk. — *Dibromderiv.*, $Br\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot Br$. Mit Br in A., dann mit W. verdünnen, ausgeschiedenes Hydrobromid mit verd. KOH zerlegen. Nadeln aus verd. A., F. 132—133°. — Bei Bromierung in Eg. oder Chlf. entstehen Gemische vorst. Verb. mit ihrem Dihydrobromid, hauptsächlich letzteres, doch konnte es nicht rein isoliert werden. — *p-Tolylglycinanilid*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Analog aus Chloracetanilid, p-Toluidin u. $ZnCl_2$. Nadeln aus verd. A., F. 161—162°. (Bull. internat. de l'Acad. polonaise des Sciences et des Lettres **1926**. 93—101. Lwów, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

M. Busch und **Heinr. Pfeiffer**, *Über den Reaktionsmechanismus der Formazylbildung.* Formazylverbb. $R\cdot NH\cdot N:C(R')\cdot N:N\cdot R''$ entstehen bei der Einw. von Diazoniumsalzen auf Aldehydhydrazone, wenn diese nicht am N disubstituiert sind. Vff. schreiben dem Imidwasserstoffatom eine wesentliche Rolle bei der Formazylbildung zu u. nehmen ein Diazohydrazon $R''\cdot N:N\cdot N(R)\cdot N:CH\cdot R'$ als Zwischenprod. an. Gestützt wird diese Anschauung durch die B. von Formazylverbb. bei der Einw. von Aldehyden auf Diazohydrazide der Formel $R'\cdot N:N\cdot N(R)\cdot NH_2$. — *Formazylbenzol*, $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5$, F. 169—170° (aus A.), bildet sich bei der Einw. von Diazobenzolphenylhydrazid auf Benzaldehyd in alkoh. Lsg. in Ggw. von Na-Äthylat. — *Formazyl-p-methoxybenzol*, $C_{20}H_{18}ON_4$, schwarzbraune Nadeln vom F. 154°, dargestellt I. aus Diazobenzolphenylhydrazid u. p-Anisaldehyd u. II. aus Anisalphenylhydrazon u. Phenyldiazoniumacetat. — Aus Diazobenzolhydrazid u. m-Nitrobenzaldehyd entsteht *Formazyl-m-nitrobenzol*, $C_{19}H_{15}O_2N_5{=}C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_5$, braunrote Nädelchen aus A. vom F. 185°. — Auch aus Salicylaldehyd u. o-Nitrobenzaldehyd entstehen mit Diazobenzolphenylhydrazid Formazylderivv. — Verss., das *Nitrobenzoldiazobenzalbenzylhydrazon*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, in die Formazylform umzulagern, schlugen fehl. — *Benzoldiazobenzalbenzylhydrazon*, $C_{20}H_{18}N_4{=}C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5$, gelbe Nadeln aus A., F. 108—109° Zers., hergestellt aus Diazobenzolbenzylhydrazid u. Benzaldehyd, verpufft in der Flamme. Die Umlagerung in die Formazylform gelang nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1162—65. Erlangen, Univ.) RAE.

Cliff S. Hamilton und **F. Willard Johnson**, *Die Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Oxyarylarsinsäuren.* Die von HAMILTON u. SLY (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 435; C. **1925**. I. 1704) festgestellte Rk. zwischen der Hydroxylgruppe in 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure u. Chlorkohlensäureestern wurde an p-Oxy, m-Oxy- u. 3-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure näher untersucht. In die schwach alkal. Lsg. der Oxyarylarsinsäuren wurden Chlorkohlensäuremethyl-, -äthyl-, -propyl-, -isopropyl-, -butyl- u. -isobutylester tropfenweise unter Schütteln zugefügt, worauf die Carbalkoxyarylarsinsäuren schon bei Zimmertemp. (Butylverb. bei 65°) entstanden. Es sind im allgemeinen farblose oder schwach rahmfarbene Krystalle, l. in h. W., A. u. Chlf., aber unl. in Ä. u. Bzl. Mit der Länge der Kohlenstoffkette des Chlorcarbonats sank in der Regel der Zers.-Punkt. Die Isoverbb. hatten höhere Zers.-Punkte als die n. Verbb.

Versuche. *p-Oxyphenylarsinsäure* nach CHRISTIANSEN u. NORTON (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2188; C. **1924**. I. 166) aber mit Xylol als Lösungsm. *3-Nitro-*

4-oxyphenylarsinsäure nach Benda u. Bertheim (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3446 [1911]). Aus 72 g Na-p-oxyphenylarsinat 48 g. — Zur Darst. der *m-Oxyphenylarsinsäure* wurde Phenylarsinsäure nach Palmer u. Adams (Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 1361; C. **1923**. I. 50) mit 50% Ausbeute erhalten, mit 80—85% Ausbeute nach Michaelis u. Loesner (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 265 [1894]) nitriert, mit 45—50% Ausbeute nach Johnson u. Adams (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 1307; C. **1923**. III. 622) reduziert u. die m-Arsanilinsäure mit 50% Ausbeute nach Jacobs u. Heidelberger (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1445; C. **1919**. I. 209) in m-Oxyphenylarsinsäure übergeführt. — Erhalten wurden folgende Verbb.: *4-Carbomethoxyoxyphenylarsinsäure*, $CH_3OCO_2C_6H_4AsO_3H_2$, mit 74% Ausbeute. F. >250°; *4-Carbäthoxyoxyphenylarsinsäure*, $C_2H_5OCO_2C_6H_4AsO_3H_2$, Ausbeute 67%, F. >250°; *4-Carbopropoxyoxyphenylarsinsäure*, $C_3H_7OCO_2C_6H_4AsO_3H_2$, Ausbeute 75%, F. >250°. *4-Carboisopropoxyoxyphenylarsinsäure*, $C_{10}H_{13}O_6As$, Ausbeute 76%. F. >250°; *4-Carbobutoxyoxyphenylarsinsäure*, $C_{11}H_{15}O_6As$. Ausbeute 89%, F. >250°; *4-Carboisobutoxyoxyphenylarsinsäure*, $C_{11}H_{15}O_6As$, Ausbeute 53%. F. >250°; *3-Nitro-4-carbomethoxyoxyphenylarsinsäure*, $C_8H_8O_8NAs$, Ausbeute 65%, F. >250°; *3-Nitro-4-carbäthoxyoxyphenylarsinsäure*, $C_9H_{10}O_8NAs$, Ausbeute 68%, F. 154°. *3-Nitro-4-carbopropoxyoxyphenylarsinsäure*, $C_{10}H_{12}O_8NAs$, Ausbeute 75%. F. 133°. *3-Nitro-4-carboisopropoxyoxyphenylarsinsäure*, $C_{10}H_{12}O_8NAs$, Ausbeute 55%, F. 168°, *3-Nitro-4-carbobutoxyoxyphenylarsinsäure*, $C_{11}H_{14}\cdot O_8NAs$, Ausbeute 30%, F. 137°. *3-Nitro-4-carboisobutoxyoxyphenylarsinsäure*, $C_{11}H_{14}\cdot O_8NAs$, Ausbeute 50%, F. 141°; *3-Carbomethoxyoxyphenylarsinsäure*, $C_8H_9O_6As$, Ausbeute 67%, F. 143°. *3-Carbäthoxyoxyphenylarsinsäure*, $C_9H_{11}O_6As$, Ausbeute 50%, F. 128°. *3-Carbopropoxyoxyphenylarsinsäure*, $C_{10}H_{13}O_6As$, Ausbeute 34%, F. 115,5°. *3-Carboisopropoxyoxyphenylarsinsäure*, $C_{10}H_{13}O_6As$, Ausbeute 40%. F. 154°. *3-Carbobutoxyoxyphenylarsinsäure*, $C_{11}H_{15}O_6As$, Ausbeute 40%, F. 87°. *3-Carboisobutoxyoxyphenylarsinsäure*, Ausbeute 52%, F. 100°. Die höheren Glieder der 3-Carbalkoxyoxyphenylarsinsäurereihe bildeten, speziell bei Überschuß von Chlorkohlensäureestern, leicht Öle. Die niederen Glieder hatten eine äußerst stark ausgeprägte Tendenz zur B. übersätt. Lsgg., die auf Reiben u. Impfen nicht reagierten u. erst spontan nach einigen Tagen krystallisierten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1405—08. Lincoln [Nebraska], Univ.) Harms.

George W. Raiziss und **Barrett C. Fisher**, *N-Acylderivate der 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure.* Die N-Acylderivv. lassen sich durch mehrstdg. Erhitzen der freien Säure in wss. Suspension mit niederen Fettsäureanhydriden auf mittlere Tempp. erhalten. Für das *Formylderiv.* wird Ameisensäure als Medium genommen. Die B. der *Propionyl-* u. *Butyrylderivv.* wird durch Zusatz von Kupferdrehspänen erleichtert. Für die Darst. der *3-Acetylamino-4-oxyphenylarsinsäure* (Stovarsol) wird eine verbesserte Vorschrift gegeben, die größere Ausbeuten an reinerem Material liefert. Therapeut. sind die neuen Verbb., mit Ausnahme des Formylderiv., obwohl weniger giftig, doch nicht wertvoller als das Acetylderiv.

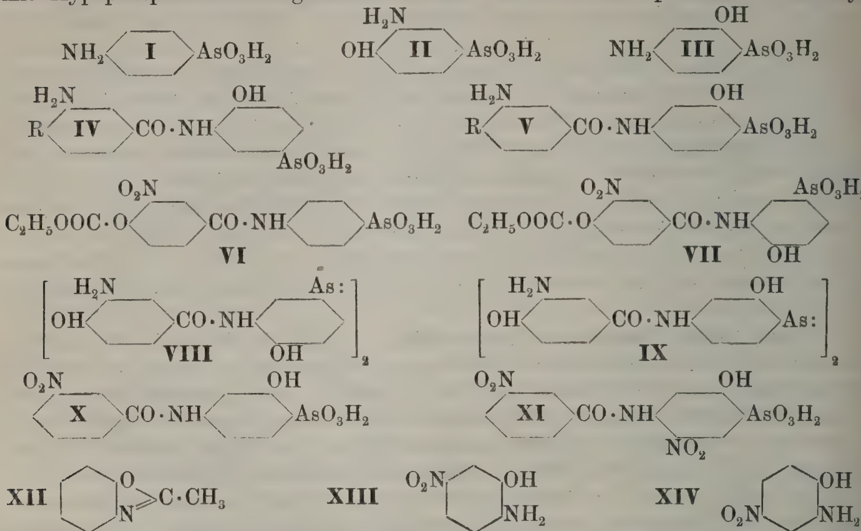
V e r s u c h e. *3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure* läßt sich durch Umkrystallisieren aus W. in einer N-Atmosphäre unter Zusatz von Tierkohle in fast farblosen bis hellbraunen monoklinen Prismen erhalten. — *3-Formylamino-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_7H_8O_5NAs$, lange farblose monokline Prismen aus W. Durch langes Kochen mit W. oder verd. wss. NaOH zers. L. in verd. Alkalien, wl. in sd. W., fast unl. in k. W., unl. in Säuren u. den gebräuchlichen organ. Lösungsmm. Zers. sich langsam beim Erhitzen. F. >275°. *Na-Salz*, $C_7H_5O_5NAsNa_3 + 7H_2O$, durch Eingießen der konz. wss. Lsg. in A. Farblose Prismen aus W. Beim Erhitzen langsame Zers., F. >275°. — *3-Acetylamino-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_8H_{10}O_5NAs$. Aus 10 g Aminosäure 9,7 g. Farblose kurze monokline Prismen aus W., unl. in verd. Säuren u. organ. Lösungsmm. F. 240—250° (Zers.). Die Na-, K-, Li-, NH_4- u. Sr-Salze sind farblos u. sll. in W., Ba- u. Ca-Salz wl. in W. *Na-Salz*, $C_8H_7O_5NAsNa_3 + 4H_2O$, braust bei 113° auf, dann bei

150° u. schm. anscheinend gegen 210° (Zers.). — *3-Propionylamino-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_9H_{12}O_5NAs + H_2O$, farblose diamantähnliche hexagonale Tafeln, l. in verd. Alkalien u. CH_3OH, wl. in sd. W., fast unl. in k. W., verd. Säuren u. organ. Lösungsmm., F. 228—229° (starke Zers.), *Na-Salz*, $C_9H_9O_5NAsNa_3 + 2H_2O$, farblose Nadeln, l. in k. W. Beim Erhitzen langsame Zers., F. $>$275°. — *3-Butyrylamino-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_{10}H_{14}O_5NAs$, farblose mkr. Würfel des isometr. Systems nach schneller Krystallisation aus h. W. Wird durch sd. W. bald verseift. Swl. in CH_3OH, fast unl. in k. W., unl. in organ. Lösungsmm., F. 218—219°. (Zers.) *Na-Salz*, $C_{10}H_{11}O_5NAsNa_3 + 10H_2O$, farblose Nadelbüschel, ll. in k. W. u. CH_3OH, unl. in Ä. Bei 108—115° Verlust des W., darüber Zers., F. $>$275°. — *3-Chloracetylamino-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_8H_9O_5NAsCl$, farblose monokline Prismen, ll. in CH_3OH, zl. in sd. 30%ig. Essigsäure, wl. in sd. W., sonst wie oben. Bei 230° Bräunung, F. 238—239° (Zers.). *Na-Salz*, $C_8H_6O_5NAsClNa_3 + 8H_2O$, Büschel von haardünnen gebogenen Nadeln, sll. in k. W., F. $>$275°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1323—27. Philadelphia [Pennsylvania], Dermatological Research Lab.) HARMS.

Leslie Frank Hewitt und **Harold King**, *Trypanocide Wirkung und chemische Konstitution.* IV. *Arylamide der Aminooxyphenylarsinsäuren.* (III. vgl. BALABAN u. KING, Journ. Chem. Soc. London **127**. 2701; C. **1926**. I. 1809.) FOURNEAU (Ann. Inst. Pasteur **37**. 551; C. **1923**. III. 1052) hat bei Unterss. der 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure (**II**) u. 4-Amino-2-oxyphenylarsinsäure (**III**) die günstigen Verhältnisse Dosis curativa/dosis tolerata von 1/5 u. 1/8 gefunden, während die 4-Aminophenylarsinsäure (I) lediglich 1/1 zeigt. Vff. versuchen deshalb in die genannten Oxysäuren substituierte Aminobenzoylreste einzuführen, welche (vgl. II. Mitt.) einen günstigen Einfluß auf **I** gezeigt haben. Als Versuchsobjekt wurde Trypanosoma equiperdum an Mäusen benutzt. Die Verbb. **IV** u. **V** ($R = H, OCH_3$ u. OH) lassen sich durch Red. der entsprechenden Nitrosäuren mit $FeCl_2$ u. Alkali gewinnen, für R = OH muß das Hydroxyl durch Carbäthoxyl geschützt werden. Obwohl sich die Carboäthoxygruppe in **VI** leicht verseifen läßt, tritt hierbei im Falle der *3'-Nitro-4'-carboäthoxybenzoyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure* (**VII**) in größerem Umfange Spaltung ein. Eine Erhöhung der trypanociden Wrkg. der Säuren **IV** u. **V** ist nicht zu beobachten. Durch Red. mit Hypophosphorsäure lassen sich die Arsenoderivv. **VIII** u. **IX** herstellen, wobei sich **VIII** in seiner Wirksamkeit nur wenig von der Muttersubstanz unterscheidet, **IX** dagegen eine permanente Heilwrkg. mit 1/4 der Dosis tolerata bewirkt. *3'-Nitrobenzoyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure* (**X**) liefert nitriert *3',5-Dinitrobenzoyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure* (**XI**) u. diese bei der Red. *Diaminobenzoylaminooxyphenylarsinsäure.* Durch alkal. Verseifung entsteht aus **XI** *5-Nitro-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure* u. weiter durch Red. *4,5-Diamino-2-oxyphenylarsinsäure.* Das für die Herst. von **III** benötigte *5-Nitro-2-aminophenol* läßt sich wie folgt gewinnen. Da bei der Nitrierung von Triacetyl-2-aminophenol nur Spuren von *5-Nitro-* u. *4-Nitro-2-acetylaminophenol* entstehen, geht man vorteilhaft vom Äthenyl-2-aminophenol (**XII**) aus, welches bei der Nitrierung *5-Nitro-* u. *4-Nitro-2-aminophenol* (**XIII**) u. (**XIV**) im Verhältnis 4:1 liefert. Die 5-Nitroverb. läßt sich ferner auch durch saure Verseifung des 5-Nitrocarbonyl-2-aminophenols herstellen.

V e r s u c h e. Äthenyl-o-aminophenol (aus o-Aminophenol u. Essigsäureanhydrid) liefert bei der Nitrierung *5-Nitro-2-aminophenol* (**XIII**), aus W. rotgelbe Nadeln vom F. 203—204° oder grüne Platten vom F. 170°, Wiedererstarren u. F. 203—204°; *N-Monoacetylderiv.*, $C_8H_8O_4N_2$, aus A. F. 271—272°; *ON-Diacetylderiv.*, $C_{10}H_{10}O_5N_2$, aus A. F. 193—194° u. *Triacetylderiv.*, $C_{12}H_{12}O_6N_2$, aus A. F. 138—139°. Ferner *4-Nitro-2-aminophenol* (**XIV**), *N-Monoacetylderiv.* F. 279—280°, *ON-Diacetylderiv.*, F. 187—188°. 4-Nitro-2-oxyphenylarsinsäure gibt bei der Red. mit $FeCl_2$ *4-Amino-2-oxyphenylarsinsäure* (**III**), *Hydrochlorid*, *Nitrat* u. *Sulfat.* Durch m-Nitrobenzoylierung *3'-Nitrobenzoyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure*, $C_{13}H_{11}O_7N_2As$ (**X**), aus 90% HCOOH Nadeln, *Na-Salz.*

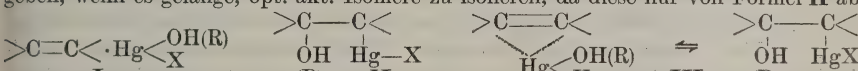
Wie beim 3-Aminoderiv. (s. u.) *3'-Aminobenzoyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure*, $C_{13}H_{13}\cdot O_5N_2As$ (V; R = H), *Na-* u. *NH_4-Salze, Hydrochlorid, Nitrat* u. *Sulfat.* Das hieraus mit Hypophosphorsäure hergestellte Arsenoderiv. bestand hauptsächlich aus Poly-



arseniden. X liefert bei weiterer Nitrierung *3',5-Dinitrobenzoyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure*, $C_{13}H_{10}O_9N_3As$ (XI), Nadeln aus HCOOH. Bei der Verseifung mit n. NaOH hieraus *5-Nitro-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure*, $C_6H_7O_6N_2As$, aus W. gelbe Prismen. **XI** gibt mit $FeCl_2$ u. Alkali reduziert *3',5-Diaminobenzoyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure*, $C_{13}H_{14}O_5N_3As$, *Hydrochlorid, Sulfat* u. *Nitrat.* Die Verb. ist gegen alkal. Verseifung sehr beständig. 5-Nitro-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure bildet mit Na-Hyposulfit reduziert *4,5-Diamino-2-oxyphenylarsinsäure*, $C_6H_9O_4N_2As$, aus W. feine Nadeln mit $1/2\cdot H_2O$. Mit Nitrit ein Diazoimin. Wie unten ferner *3'-Nitroanisoyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure*, $C_{14}H_{13}O_8N_2As$, aus 90% HCOOH Nadeln, *Na-* u. *NH_4-Salze.* Hieraus durch Red. mit $FeCl_2$ *3'-Aminoanisoyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure*, $C_{14}H_{15}O_6N_2As$, seidenglänzende Nadeln, *Na-Salz, Hydrochlorid, Sulfat* u. *Nitrat.* Die Red. mit Hypophosphorsäure liefert im wesentlichen Polyarsenide. 3-Nitro-4-carboäthoxybenzoylchlorid gibt mit 4-Amino-2-oxyphenylarsinsäure in alkal. Lsg. *3'-Nitro-4'-carboäthoxybenzoyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure*, $C_{16}H_{15}O_{10}N_2As$, aus 90% HCOOH flockige Nadeln. Hieraus durch alkal. Verseifung *3'-Nitro-4'-oxybenzoyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure*, $C_{13}H_{11}\cdot O_8N_2As$, aus HCOOH mkr. Nadeln. Mit $FeCl_2$ *3'-Amino-4'-oxybenzoyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure*, $C_{13}H_{13}O_6N_2As$, (V; R = OH), *Hydrochlorid, Nitrat* u. *Sulfat,* mit Nitrit ein *Diazooxyd.* Die obige Säure gibt bei der Red. mit Hypophosphorsäure *3'-Amino-4'-oxybenzoyl-4-amino-2-oxyarsenobenzol*, $C_{26}H_{22}O_6N_4As_2$ (**IX**). (Die Verb. enthält Polyarsenide.) **II** liefert mit 3-Nitrobenzoylchlorid *3'-Nitrobenzoyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_{13}H_{11}O_7N_2As$, *NH_4-Salz.* Mit $FeCl_2$ *3'-Aminobenzoyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_{13}H_{13}O_5N_2As$ (IV; R = H), aus HCl mit Na-Acetat gefällt mit $1\cdot H_2O$, *Hydrochlorid* u. *Sulfat.* Durch Red. mit Hypophosphorsäure *3'-Aminobenzoyl-3-amino-4-oxyarsenobenzol*, $C_{26}H_{22}O_4N_4As_2$, l. in w. 90% HCOOH. *3'-Nitroanisoyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_{14}H_{13}O_8N_2As$, aus HCOOH viereckige Blättchen, *Na-Salz.* Durch Red. *3'-Aminoanisoyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_{14}H_{15}O_6N_2As$ (IV; R = OCH_3), *Hydrochlorid, Sulfat* u. *Nitrat.* Wie oben *3'-Aminoanisoyl-3-amino-4-oxyarsenobenzol*, $C_{28}H_{26}O_6N_4As_2$. **II** gibt mit 3-Nitro-4-carboäthoxybenzoylchlorid in alkal. Lsg. *3'-Nitro-4'-carboäthoxybenzoyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_{16}H_{15}O_{10}N_2As$

(VII), u. hieraus durch Hydrolyse *3'-Nitro-4'-oxybenzoyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_{13}H_{11}O_8N_2As$. Mit $FeCl_2$ *3'-Amino-4'-oxybenzoyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_{13}H_{13}O_6N_2As$ (IV; R = OH) mit Nitrit ein *Diazooxyd, Hydrochlorid, Sulfat* u. *Nitrat*, sowie eine *Azoxyverb.* Mit Hypophosphorsäure *3'-Amino-4'-oxybenzoyl-3-amino-4-oxyarsenobenzol*, $C_{26}H_{22}O_6N_4As_2$ (VIII), mit salpetriger Säure ein Diazooxyd. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 817—31. Hampstead, Inst. f. med. Unterss.) TAU.

L. T. Sandborn und **C. S. Marvel**, *Die Struktur von Additionsverbindungen aus Mercurisalzen und Olefinen.* Eine Entscheidung zwischen den Formeln **I** (MANCHOT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 984; C. **1920**. III. 131), **II** (ADAMS, ROMAN u. SPERRY, Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 1781; C. **1923**. I. 79) u. **III** (SAND, LIEBIGS Ann. **329**. 151 [1903]) für die Additionsprodd. von Mercurisalzen an C=C-Bindungen wäre gegeben, wenn es gelänge, opt.-akt. Isomere zu isolieren, da diese nur von Formel **II** abgeleitet werden könnten.



I II III

SCHRAUTH, SCHOELLER u. STRUENSEE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 695 [1910]. **44**. 1048 [1911]) konnten β-Methoxy-α-acetoxymercurihydrocinnamat aus Methylcinnamat, Mercuriacetat u. CH_3OH wider Erwarten nur in einer Form erhalten. Es genügte jedoch der Ersatz des Methylcinnamats durch l-Menthylcinnamat, um die erwarteten Verbb. zu erhalten nach:

$$C_6H_5CH{=}CHCO_2\ \textit{Menthyl} + Hg(OCOCH_3)_2 + CH_3OH \longrightarrow$$
$$\underset{1}{C_6H_5CH}(OCH_3)\underset{2}{CH}(HgOCOCH_3)CO_2\ \underset{3}{\textit{Menthyl}}$$

Von *l-Menthyl-β-methoxy-α-acetoxymercurihydrocinnamat* sind 4 opt.-akt. Isomere möglich, (*d d l, l l l, d l l, l d l*), von denen 2 isoliert werden konnten, nachdem die Acetverb. mit NaCl in verd. CH_3OH in die Chlorverb. $C_6H_5CH(OCH_3)CH(HgCl)CO_2$ *Menthyl* verwandelt war. Mit NaBr bezw. NaJ konnten die analogen Verbb. erhalten werden. Das eine Isomere des *l-Menthyl-β-methoxy-α-brommercurihydrocinnamats* schm. bei 145—146° u. zeigte negative Drehung ($[\alpha]_D^{25}$ = —48,6°), das andere hatte F. 134—135° u. positive Drehung ($[\alpha]_D^{25}$ = +61,9°). Die Werte für die Jodmercuriverbb. sind: F. 126—128° u. $[\alpha]_D^{25}$ = +65,89°, bezw. F. 102—103° u. $[\alpha]_D^{25}$ = —22,5°. In jedem Falle war das l-Isomere in bedeutend größerer Menge vorhanden. Die wahrscheinlich im Rückstand noch vorhandenen anderen Isomeren konnten nicht krystallisiert erhalten werden. Die Chlormercuriverb. ließ sich in die l-Brommercuri- u. diese in l-Jodmercuriverb. verwandeln. Aus Materialmangel konnten die analogen Umwandlungen mit der d-Verb. nicht vorgenommen werden. Die Existenz dieser opt.-akt. Mercuriverb. läßt sich nur durch die Annahme erklären, daß keine molekularen Additionsprodd., sondern regelrechte organ. Hg-Verbb. vorliegen.

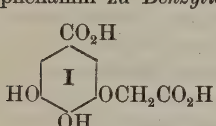
V e r s u c h e. *l-Menthylcinnamat* mit 87—91% Ausbeute nach COHEN u. WHITELEY (Journ. Chem. Soc. London **79**. 1308 [1901]. HILDITCH, Journ. Chem. Soc. London **93**. 1 [1908]). $Kp._{28}$ 234—237°, $[\alpha]_D^{25}$ = —59,5° (7,5%ig. Chlf.-Lsg.). — *l-Menthyl-β-methoxy-α-acetoxymercurihydrocinnamat*, $C_{22}H_{32}O_5Hg$, durch 14-tägiges Stehenlassen der Komponenten. Ausbeute 94%. Krystalle aus PAe. (Kp. 50—60°), F. 95—105°, $[\alpha]_D^{21}$ = —23,1° (2,5%ig. Chlf.-Lsg.). Der F. ließ sich nicht schärfer erhalten. — *l-Menthyl-β-methoxy-α-brommercurihydrocinnamat*, $C_{20}H_{29}O_3BrHg$, fiel nach Zusatz der methylalkoh. NaBr-Lsg. sofort aus. Aus 50 g Acetverb. 27 g. Nadelähnliche Krystalle. Ein nach Isolierung der d-Krystalle verbleibender klebriger bedeutender Rückstand hatte etwa 5% zu wenig Hg, wurde aber nicht näher untersucht. — *l-Menthyl-β-methoxy-α-chlormercurihydrocinnamat*, $C_{20}H_{29}O_3ClHg$. Nadelähnliche Krystalle aus CH_3OH, F. 150—152°. Ausbeute 51%. $[\alpha]_D^{25}$ = —45,08°. Ein anderes Isomeres ließ sich nicht erhalten. — *l-Menthyl-β-methoxy-α-jodmercurihydrocinnamat*, $C_{20}H_{29}O_3JHg$, ist leichter l. als die Cl- u. Br-Verb., da es erst in der Kältemischung ausfällt. Die d-Verb. wird

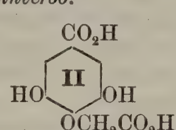
aus A., die l-Verb. aus PAe. (Kp. 50—60°) krystallisiert erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1409—13. Urbana [Illinois], Univ.) Harms.

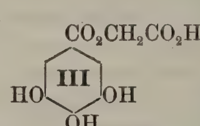
Walter G. Christiansen, *Einige Derivate der Gallussäure und des Pyrogallols.* Die HCl-Veresterung der Gallussäure gelingt sehr gut mit Methyl- u. n-Butylalkohol. Bei Veresterung mit Isopropylalkohol bleiben 40°/₀ der Säure unangriffen. — Mit Chloressigsäure in einer Lsg., die 3 Mol.-Äquivalente NaOH enthält, reagiert Gallussäure zu *Dioxycarboxyphenoxyessigsäure.* Das Rk.-Prod. wird durch Kochen mit wss. NaOH nicht hydrolysiert u. gibt bei Veresterung mit CH_3OH u. HCl einen Dimethylester. Wenn es *Trioxybenzoylglykolsäure* wäre, wäre das Rk.-Prod. hydrolysierbar u. könnte nur einen Monomethylester bilden. Zur Entscheidung, ob eine der m-ständigen oder die p-ständige OH-Gruppe an der Rk. teilgenommen hat, wurde die Darst. von *2,6-Dioxy-4-carboxyphenoxyessigsäure* versucht. Es gelang jedoch nicht, in 2-Nitro-4-carboxyphenoxyessigsäure ein zweites NO_2 einzuführen, da in der Hauptsache 2,4-Dinitrophenoxyessigsäure entstand. Die Konstitution wurde darauf durch Vergleich der Oxydationsneigung durch Luftsauerstoff festgestellt. **I**, als Substitutionsprod. von Catechin mußte in wss. alk. Lsg. schneller als Resorcin, aber langsamer als Catechin oxydiert werden, **II** als Deriv. des Resorcins mußte prakt. farblos bleiben. Da die betreffende Verb. beim Schütteln ihrer wss.-alk. Lsg. mit Luft braun wurde, kommt ihr die Struktur **I** (*2,3-Dioxy-5-carboxyphenoxyessigsäure*) zu.

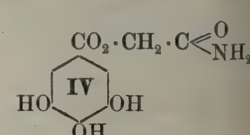
Bei Behandlung von Gallussäure mit Äthylchloracetat bei Ggw. eines Mol.-Äquivalent NaOH entsteht eine Verb. der Konst. **II** oder **III**. Ihr Verh. bei der Luftoxydation (schneller als **I**) spricht für Formel **III** (*3,4,5-Trioxybenzoylglykolsäure*). — Mit Chloracetamid in Ggw. eines Mol.-Äquivalent NaOH entsteht hauptsächlich *3,4,5-Trioxybenzoylglykolamid* (**IV**), dessen Hydrolyse Gallussäure u. NH_3 gibt. In wss. alk. Lsg. oxydiert es sich schneller als die Alkylgallate. — Mit Benzoylchlorid (1 Mol.-Äquivalent), in Ggw. von 2NaOH, gibt Gallussäure eine Mischung von Mono- u. Dibenzoylderivv. Von letzterem entsteht mehr. Aus diesem Grunde wird Rk. der m-ständigen OH-Gruppen u. als Konstitution *3-Benzoyl-* u. *3,5-Dibenzoylgallussäure* angenommen.

Aus Pyrogallol u. Chloressigsäure bezw. Chloracetamid bei Ggw. von 2 bezw. 1 Mol.-Äquivalent NaOH entsteht, in letzterem Falle unter dauernder NH_3-Entw., *2,3-Dioxyphenoxyessigsäure,* da die wss.-alk. Lsg. sich schneller als die ähnlichen Lsgg. von Catechin u. langsamer als die des Pyrogallols oxydieren. *2,3,4-Trioxybenzaldehyd* reagiert schnell mit Sulfanilsäure, Anthranilsäure, 2-Methyl-5-anilinsulfonsäure u. Arsphenamin zu *Benzylidinverbb.*









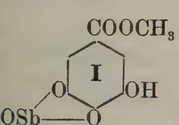
Versuche. *Isopropylgallat,* $C_{10}H_{12}O_5$, weiße M., F. 123—124,5°, l. in W., A., Ä., Amylacetat, Aceton, Eg., h. Chlf., unl. in Bzl. *n-Butylgallat,* $C_{11}H_{14}O_5$, Krystalle aus Chlf., F. 133—134°; unl. in Bzl., wl. in k. W. u. Chlf., sll. in Ä., A., Aceton u. Amylacetat. *2,3-Dioxy-5-carboxyphenoxyessigsäure,* $C_9H_8O_7$, mikrokrystallin. M. aus W., F. bei sehr langsamem Erhitzen 262°, bei schnellem Erhitzen B. einer teigigen M. bei 193—195°, die wieder fest wird u. bei 270° schm. Nach dem Trocknen bei 105° Sintern bei 246—250°, F. 266—268°. L. in A., Aceton, w. Eg. u. Methylacetat, wl. in Ä. u. k. W., unl. in Chlf., Bzl. u. PAe. Aus 25 g Gallussäure 11,9 g. — *Methyl-2,3-dioxy-5-carbomethoxyphenoxyacetat,* $C_{11}H_{12}O_7$, mikrokrystallin. M., F. 143—145°, l. in CH_3OH u. A., Ä., Eg., Aceton, wl. in k. W., unl. in Chlf., PAe. u. k. Bzl. — *3,4,5-Trioxybenzoylglykolsäure,* $C_9H_8O_7$, weiße M., F. 216°, l. in W., A., Aceton u. Methylacetat, wl. in Ä. u. Eg., unl. in Chlf. u. Bzl. — *3,4,5-Trioxybenzoylglykolamid,* $C_9H_9O_6N \cdot 1,5H_2O$, krystallin. M. aus W., F. 231—232°, l. in A., Aceton u. h. W., unl. in Ä., Chlf. u. k. W.

Aus 25 g Gallussäure 7,7 g. — *3,5-Dibenzoylgallussäure*, $C_{21}H_{14}O_7$, derbe Nadeln aus A., F. 218—221°, l. in Ä. u. Aceton, wl. in A., unl. in W. u. Chlf. — *3-Benzoylgallussäure*, $C_{14}H_{10}O_6$, weiße M. aus A. bei Wasserzusatz, F. 224—227° (Zers.). Sll. in A., unl. in W. — *2,3-Dioxyphenoxyessigsäure*, $C_8H_8O_5$, dünne Nadeln, F. 147,5—149°, l. in A., Aceton, Eg. u. h. W., wl. in Ä. u. k. W., unl. in Chlf., Bzl. u. PAe. Aus 17 g Pyrogallol 6 g. Der F. der mit Chloracetamid erhaltenen Verb. ist 153—155,5°. — *Methyl-2,3-dioxyphenoxyacetat*, $C_9H_{10}O_5$, mkr. Tafeln aus A., F. 156—157,5°. Aus 2 g Säure 0,93 g, l. in CH_3OH, unl. in k. W. oder verd. wss. $NaHCO_3$, aus w. wss. Lsg. krystallisiert er in Nadeln. Der F. des mit 2,3-Dioxyphenoxyessigsäure vom F. 147,5—149° erhaltenen Esters ist 154,5—157°, Misch-F. 154,5—158,5°. — *2,3,4-Trioxybenzylidin-2'-methyl-5'-anilinsulfonsäure*, $C_{14}H_{13}O_6NS$, mkr., durchscheinende gelbe Prismen, F. nicht unter 304°, l. in h. W. u. h. A., unl. in Eg., Ä., CS_2, Bzl., CCl_4, PAe., k. W. u. k. A. Die Lsg. in $NaHCO_3$ ist orange. — *2,3,4-Trioxybenzylidinsulfanilsäure*, $C_{13}H_{11} \cdot O_6NS$, mkr. durchscheinende, gelbe Tafeln. F. $>$300°; l. in wss. $NaHCO_3$ mit Orangefarbe. — *2,3,4-Trioxybenzylidinanthranilsäure*, $C_{14}H_{11}O_5N$, trübgelbes Pulver, bei 200° Dunkelfärbung, F. 252° (Zers.), l. in h. A., Eg. u. verd. HCl. Letztere Lsg. gibt mit überschüssigem HCl gelbe Nadeln, $NaHCO_3$-Lsg. ist rot. — *N,N'-Di-2,3,4-trioxybenzylidin-3,3'-diamino-4,4'-dioxyarsenobenzol*, $C_{26}H_{20}O_8N_2As_2$, ziegelrotes Pulver, unl. in W., A. u. Ä. Ll. zu einer leicht oxydablen Lsg. in wss. NaOH. Verd. HCl färbt gelb, ohne zu lösen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1358—65. Boston 17 [Massachusetts].) Ha.

Walter G. Christiansen, *Die Reaktion einiger mehrwertiger Phenole mit Natriumantimonyltartrat.* Amid u. Ester der Gallussäure geben *Antimonylderivv.* ebenso schnell wie die freie Säure. Die Natur der Alkylgruppe hat wenig Einfluß. Bei Substitution einer organ. Gruppe in eine der OH-Gruppen findet keine Rk. mehr statt. Nur *2,3-Dioxy-5-carboxyphenoxyessigsäure* gab eine geringe Menge Antimonylderiv. 2,3,4-Trioxybenzaldehyd u. sein Phenylhydrazon reagieren mit Na-Antimonyltartrat, die aus ihm erhaltenen Benzylidenderivv. (s. vorst. Ref.) dagegen nicht. Die mit Na-Antimonyltartrat nicht reaktionsfähigen Gallussäure- u. Pyrogallolderivv. setzten sich sehr langsam beim Rückflußkochen ihrer wss. Lsgg. mit Antimonoxyd um. Die Zus. der Verbb. wechselt mit ihrer Darst. Sie entspricht einigermaßen dem Typus der Formel I, doch kommen nach den beigegebenen Analysenwerten für Sb Abweichungen von mehreren % vor. Die Verbb. sind trypanocid wirksam.

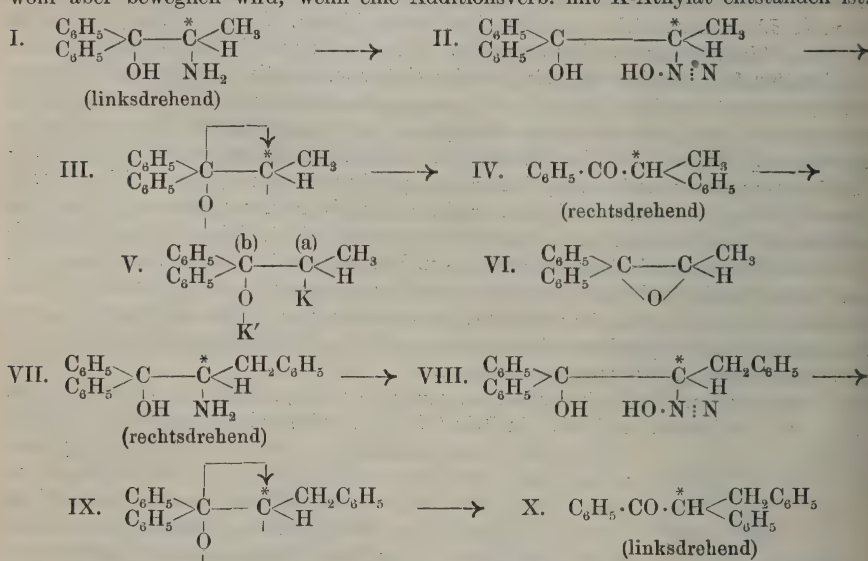
Versuche. Na-Antimonyltartrat reagierte mit Pyrogallol zu *Verb.* $C_6H_5O_4Sb$ (8,4 g), mit Gallussäure zu *Verb.* $C_7H_5O_6Sb$ (12,3 g), mit Methylgallat zu *Verb.* $C_8H_7O_6Sb$ (81 g), mit Isopropylgallat zu *Verb.* $C_{10}H_{11}O_6Sb$ (10 g) mit n-Butylgallat zu *Verb.* $C_{11}H_{13}O_6Sb$ (11 g), mit Gallamid zu *Verb.* $C_7H_6O_5NSb$ (3 g), mit 3,4,5-Trioxybenzoylglykolamid zu *Verb.* $C_9H_8O_7NSb$ (11 g), mit 3,4,5-Trioxybenzoylglykolsäure zu *Verb.* $C_9H_7O_8Sb$ (6,5 g), mit 2,3-Dioxy-5-carboxyphenoxyessigsäure zu *Verb.* $C_9H_7O_8Sb$ (1,2 g), mit 2,3,4-Trioxybenzaldehyd zu *Verb.* $C_7H_5O_5Sb$ (7,5 g), mit 2,3,4-Trioxybenzaldehydphenylhydrazon zu *Verb.* $C_{13}H_{11}O_4N_2S$ (7,7 g). Die Ausbeuten in () beziehen sich auf 10 g Phenolderiv. Die Verbb. sind weiße Ndd. *Diantimonylderiv. des Di-2,3.4-trioxybenzyliden-3,3'-diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols*, $C_{26}H_{18}O_{10}N_2As_2Sb_2$, durch Zusatz einer w. Lsg. des Antimonylderiv. des 2,3,4-Trioxybenzaldehyds in verd. HCl zu einer w. wss. Lsg. von Arsphenamin. Tieforangefarbenes Pulver. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1365—69. Boston 17 [Massachusetts], Harvard Med. School.) Harms.

I.



Alex. Mc Kenzie, **Robert Roger** und **George Ogilvie Wills**, *Eliminierung der Aminogruppe in tertiären Aminoalkoholen.* III. *Eine neue Methode zur Herstellung optisch aktiver Ketone.* (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London **125**. 2105; C. **1925**. I. 72 u. Journ. Chem. Soc. London **127**. 283; C. **1925**. I. 1595.) Bei der Einw. von salpetriger Säure auf tertiäre Aminoalkohole entstehen, wie früher gezeigt wurde, Ketone, welche

jedoch bei Anwendung von akt. Ausgangsmaterial, trotz molekularer Umlagerung, ihre opt. Aktivität behalten. d-Alaninäthylesterhydrochlorid liefert mit Phenyl-MgBr *l-β-Amino-α,α-diphenyl-n-propylalkohol* (I), aus welchem mit salpetriger Säure das akt. d-Keton entsteht. Die als Semipinakolindesamidierung bezeichnete Rk. kann durch das Schema **I—IV** dargestellt werden. Nach Eliminierung des Stickstoffs aus **II** hält das C-Atom (a) **V** eine elektr. Ladung K; das am benachbarten C (b) haftende O-Atom hält ebenfalls eine Ladung K'. Wären diese Ladungen von entgegengesetztem Vorzeichen, so müßte sich Diphenylpropylenoxyd **VI** bilden. Da dieses nicht der Fall ist, glauben Vff., daß die Ladungen dasselbe Zeichen besitzen u. einander abstoßen. Während d-Alanin nach Grignard einen Aminoalkohol von entgegengesetztem Drehungsvermögen liefert, entsteht aus d-Phenylalanin ein Aminoalkohol vom selben Drehungsvorzeichen. Die Desamidierung kehrt jedoch das Vorzeichen um, indem *d-β-Amino-α,α-diphenyl-β-benzyläthylalkohol* (**VII**) *l-Benzyldesoxybenzoin* (**X**) liefert. Ähnlich gibt l-Phenylalanin *d-Benzyldesoxybenzoin.* Die akt. Ketone werden leicht durch Zugabe weniger Tropfen alkoh. KOH racemisiert. Vff. glauben, daß die katalyt. Wrkg. dem K-Äthylat zuzuschreiben ist, indem im ursprünglichen Keton dasjenige H-Atom, welches am asymm. C-Atom haftet, keine Neigung zur Wanderung besitzt, wohl aber beweglich wird, wenn eine Additionsverb. mit K-Äthylat entstanden ist.

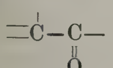


Versuche. d-Alaninäthylesterhydrochlorid gibt mit Phenyl-MgBr *l-β-Amino-α,α-diphenyl-n-propylalkohol*, $C_{15}H_{17}ON$ (**I**), aus verd. A., F. 101,5—102,5°, wl. in W., ll. in A., Chlf., Bzl. u. Aceton; in Chlf. $[\alpha]_D^{16,5} = -63,4^0$. Bei der allmählichen Zugabe des in 25% Eg. gel. Aminoalkohols zu einer auf 0° gehaltenen $NaNO_2$-Lsg. entsteht *d-Methyldesoxybenzoin*, $C_{15}H_{14}O$ (**IV**), aus verd. A., F. 34—35°, ll. in den üblichen organ. Lösungsmm., in A. $[\alpha]_D^{18} = +210,8^0$. Die Auflösung des rac. Phenylalanins gelingt über *d-Phenylalanin-d-camphersulfonat*, in W. $[\alpha]_D^{18,5} = +18,3^0$, u. *l-Phenylalanin-l-camphersulfonat*, F. 109—110°, $[\alpha]_D^{18,5} = -18,3^0$. Die Einw. von Phenyl-MgBr liefert wie oben l-β-Amino-α,α-diphenyl-β-benzyläthylalkohol u. weiter desamidiert *d-Benzyldesoxybenzoin*, $C_{21}H_{18}O$, aus A., F. 121—121,5°, ll. in Ä., Chlf. u. Aceton; in Chlf. $[\alpha]_D^{16} = +241^0$. Analog aus d-Phenylalanin *l-Benzyldesoxybenzoin* (**X**), aus A., F. 121—121,5°, $[\alpha]_D^{18} = -219^0$. Für die Racemisierung in A. mit alkoh. KOH sind Tabellen angeführt. d-Benzyldesoxybenzoin liefert mit Benzyl-MgCl *d-α,β-Diphenyl-*

α,β-dibenzyläthylalkohol, $C_{28}H_{26}O$, aus PAe., F. 167—168°; in Chlf. $[\alpha]_D^{17} = +155°$. Mit **Arthur Kelman Mills.** Rac. Alaninäthylesterhydrochlorid gibt mit Benzyl-MgCl *rac. β-Amino-α,α-dibenzyl-n-propylalkohol*, $C_{17}H_{21}ON$, aus A., F. 93,5—94,5°. Analog auch *rac. β-Amino-α,α-dibenzyl-β-phenyläthylalkohol*, F. 125—126° u. dieser gibt wie oben desamidiert *Benzyl-α,β-diphenyläthylketon*, F. 74—75°. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 779—91. Dundee, St. Andrews Univ.) TAUBE.

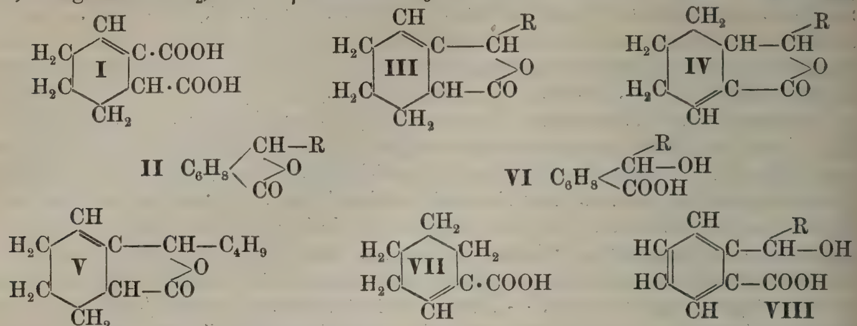
F. Arndt und **P. Nachtwey**, *Über die Addition von Halogen an Dibenzalaceton.* Bei 0° addiert Dibenzalaceton überschüssiges Chlor (vgl. HELLTHALER, LIEBIGS Ann. **406**. 151; C. **1914**. II. 1233) nur zum Dichlorid, während das Tetrachlorid bei Zimmertemp. erhalten wird. Das Dichlorid addiert in Lsg. langsam Br, das Dibromid Cl erst in der Wärme unter B. des gleichen Dichloriddibromids, also keine Stereoisomerien. — *Dibenzalacetondichlorid*, $C_{17}H_{14}OCl_2$. Darst. wie von HELLTHALER für das Tetrachlorid vorgeschrieben. Nadeln aus Eg. F. 128—129°. Lsg. in konz. H_2SO_4 sattgelb, später orange. — *Dibenzalacetontetrachlorid*, durch $^1/_2$-std. Einleiten von Cl in Suspension von Dibenzalaceton in CCl_4 bei ca. 20°. Eigenschaften wie bei HELLTHALER. — *Dibenzalmonochloraceton*, $C_{17}H_{13}OCl$, aus dem Dichlorid mit K-Acetat in A. Hellgelbe Nadeln aus CH_3OH. F. 80—81°. — *Dibenzalacetondichloriddibromid*, $C_{17}H_{14}OCl_2Br_2$, aus dem Dichlorid in $CHCl_3$ mit Br oder dem Dibromid in sd. CCl_4 mit Cl. Nadeln aus Eg. F. 178—179°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1073—74.) ARNDT.

S. Berlingozzi und **F. P. Mazza**, *Über die Hydrophthalide.* I. *Einwirkung von Alkylmagnesiumjodid auf Δ_2-Tetrahydrophthalsäureanhydrid.* Nach der von BAUER für die Herst. der Dialkyl- u. Diarylphthalide (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 735; C. **1904**. I. 1078) angegebenen Methode erhielten die Vff. aus *Alkylmagnesiumjodid* u. *Δ_2-Tetrahydrophthalsäure*, **I**, sowie ihrem Anhydrid als Hauptrk.-Prodd. Verbb. der Formel **II**, für die hinsichtlich der Stellung der Doppelbindung entweder Formel **III** oder **IV** in Frage kam. In ihren Eigenschaften nähern sich die Verbb. dem von CIAMICIAN u. SILBER (Gazz. chim. ital. **28**. I. 438; C. **98**. II. 581) hergestellten *Sedanolid* (**V**), unterscheiden sich von ihm nur durch die geringere Verseifungsgeschwindigkeit mit Alkali in der Wärme, wobei sie die entsprechenden, wenig stabilen Oxysäuren **VI** bilden. Aus dem Verlauf der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. oder der Red. mit Na u. A. konnte kein sicherer Schluß auf eine der beiden Formeln **III** oder **IV** gezogen werden; alkal. Spaltung führte zur *Δ_1-Tetrahydrobenzoesäure* (**VII**), als Nebenprodd. erschienen infolge Abspaltung der alkylsubstituierten Seitenkette durch KOH unter H_2-Entw. eine Fettsäure mit einem C mehr, als es die Alkylgruppe des angewandten Grignardreagenzes enthält. Die B. der Δ_1-Tetrahydrobenzoesäure weist auf eine Stellung der Doppelbindung entsprechend **IV** hin. Refraktometr. Bestst. der Brechung u. der Moleculardispersion zeigten eine merkliche, über Vers.-Fehler weit hinausgehende Erhöhung, wie sie bekanntlich nur bei Verbb. mit konjugierter Doppelbindung auftritt. Da eine solche konjugierte Doppelbindung (s. nebenst.) nur in Formel **IV** vorliegt, muß im Verein mit dem oben angegebenen Grunde (B. der Δ_1-Tetrahydrobenzoesäure) Formel **IV** für die Konstitution der untersuchten Verb. angenommen werden.



Monomethyl-Δ_6-tetrahydrophthalid, $C_9H_{12}O_2$ (**II** oder **IV**), aus *Δ_2-Tetrahydrophthalsäureanhydrid* oder mit kleinerer Ausbeute aus der entsprechenden Säure mit CH_3MgJ nach GRIGNARD, schwach gelbliches Öl, mit Geruch nach Sellerie, Kp.$_{13}$ 145°, ll. in A., in Ä., unl. in W. u. Alkalicarbonaten, l. sich langsam in Alkalihydroxyden. — *Oxyäthyl-Δ_1-tetrahydrobenzoesäure* (**VI**), ($R = CH_3$) aus vorst. Verb. mit 25%ig. KOH, Öl, unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in PAe., gibt mit Mineralsäuren das stark nach Sellerie riechende *Lacton*. — *Ag-Salz* von **VI**, $C_9H_{13}O_3Ag$. — *Oxyäthylbenzoesäure* (**VIII**), durch Oxydation des *Methyl-Δ_6-tetrahydrophthalids* mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. neben kleinen Mengen *Oxalsäure*, *Zuckersäure* u. *Glutarsäure*. — *Ag-Salz*,

$C_9H_9O_3Ag$. — *Δ_1-Tetrahydrobenzoesäure,* aus **IV** mit KOH u. wenig W., neben wenig A., Essigsäure u. H_2, Öl. — *β-Bromhexahydrobenzoesäure* aus vorst. Verb. mit HBr,



F. 108—109°. — *Oxyäthylhexahydrobenzoesäure,* aus **IV** mit A. u. Na, nach Sellerie riechendes Öl, unl. in Alkalicarbonaten, ll. in der Wärme in Alkalihydroxyden; *Ag-Salz,* $C_9H_{15}O_3Ag$. — Bestst. der Brechungsindices *n* u. der Molekularrefraktionen $\mathfrak{M}$ der Verb. **IV** bei 25°, D. 1,090; für $H_\alpha = \lambda$ 6562,1, $n_\alpha = 1{,}49972$, $\mathfrak{M}_\alpha = 40{,}95$ (ber. 40,31); für $Na_D = \lambda$ 5893, $n_D = 1{,}50471$, $\mathfrak{M}_D = 41{,}30$ (ber. 40,54), für $H_\beta = \lambda$ 4861,5, $n_\beta = 1{,}51354$, $\mathfrak{M}_\beta = 41{,}91$ (ber. 41,04), Molekulardispersion $\mathfrak{M}_\beta - \mathfrak{M}_\alpha = 0{,}96$ (ber. 0,73). — *Monäthyl-Δ_6-tetrahydrophthalid,* $C_{10}H_{14}O_2$, entsprechend der Methylverb. nach Grignard, schwach gelbliches, nach Sellerie riechendes Öl, $Kp._{80}$ 220°, l. in A., Ä., unl. in W. — *Monopropyl-Δ_6-tetrahydrophthalid,* $C_{11}H_{16}O_2$, $Kp._{20}$ 185°. (Gazz. chim. ital. **56**. 88—98. Neapel, Univ.) Lehmann.

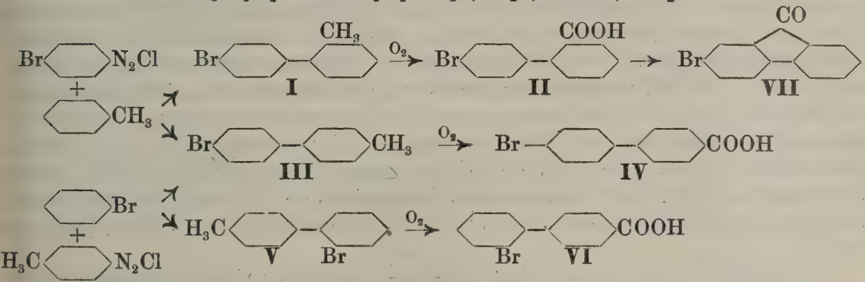
René Lucas, *Über das Drehvermögen des Camphers.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 378; C. **1926**. I. 2579.) In Lsgg. von H_3PO_4 (1 g Campher in 50 ccm 87%ig. H_3PO_4) hat der Campher für den Teil des sichtbaren Spektrums von $\lambda = 6708$ bis 5460 Å Linksdrehung, während er für den Teil von $\lambda = 5460$ bis 4358 Å Rechtsdrehung aufweist. Es ist [α] für λ 6708 —2,1° für 5460 —0,25° u. für λ 4358 +15,5°. Erwiderung auf die Einwände von Longchambon (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 796; C. **1926**. I. 3321.) (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1022—24.) Enszlin.

Harry L. Fisher, **Harold Gray** und **Eugene M. Mc Colm**, *Di-(oxyphenyl)-kautschuk und sein Dimethyläther.* Im Gegensatz zu Weber (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 791 [1900]) schreiben die Vff. dem Rk.-Prod. zwischen Kautschuktetrabromid und Phenol nicht eine ätherartige, sondern die Phenolformel zu. Die Verb. ist ll. in k. wss. Alkali u. läßt sich leicht mit Dimethylsulfat u. Alkali methylieren. Diese Verb. ist unl. in Alkalien u. l. in Bzl. Die Stellung der C—C-Bindung Kautschuk-Phenyl ist unbestimmt, wahrscheinlich aber *p* zum Methoxyl. Als neue Namen schlagen die Vff. für $(C_5H_8Br_2)_X$ Kautschukdibromid, für $[C_5H_8(C_6H_4OH)_2]_X$ Di-(oxyphenyl)-kautschuk (rubber dihydroxyphenyl) u. für $[C_5H_8(C_6H_4OCH_3)_2]_X$ Di-(methoxyphenyl)-kautschuk vor. Die Ausbeute war bei Verwendung von $AlCl_3$ oder $ZnCl_2$ 65—77%, mit $FeCl_3$ als Kondensationsmittel aber fast 100%. Die Rk. scheint der von Friedel-Crafts zu ähneln. — *Di-(oxyphenyl)-kautschuk,* $C_{17}H_{18}O_2$, l. in Aceton, F. unscharf, sintert bei 190°, um 195° langsames Schmelzen bis 200—205°. *Di-(methoxyphenyl)-kautschuk,* $C_{19}H_{22}O_2$, F. 151 bis 156° (Zers.), mit 85—95% Ausbeute (s. o.). Gelbbraunes, amorphes Pulver, l. mit dunkelbrauner Farbe in Aceton, Äthylacetat, Bzl., Chlf., CS_2 u. Terpentinöl, wl. in Ä. u. Eg., unl. in CH_3OH, A., Lg. Gibt in Bzl. keine Gefrierpunktserniedrigung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1309—12. Akron [Ohio], B. F. Goodrich Company.) Harms.

M. Gomberg und **J. C. Pernert**, *Methyldiphenyle.* Abweichend von Gomberg u. Bachmann (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 2339; C. **1924**. IV. 2847) wurde es für vorteilhaft gefunden, statt in neutraler in deutlich alkal. Lsg. zu arbeiten. Ver-

mutlich reagiert nicht die dem Diazoniumsalz entsprechende Base, sondern die syn-Diazosäure; ob als solche oder als Anhydrid $(RN_2)_2O$ bleibt unentschieden. Die Stabilität der syn- u. anti-Diazotate wird durch überschüssiges Alkali gefördert. Jedoch sind Amine mit negativen Substituenten in der Regel nicht besonders reaktionsfähig, z. T. da sie sich schnell in die weniger reaktiven anti-Diazotate umlagern, z. T. weil ihre syn-Diazotate weniger schnell hydrolysiert werden. Als Nebenrk. tritt manchmal Red. ein. Bei der Kupplung von *2-Methyl-4-bromanilin* mit Bzl. wurden 10% des Amins zu *3-Bromtoluol* reduziert; beim *4-Methyl-2-bromanilin* 6%. Wahrscheinlich geht eine Zers. eines Teils der beiden Rk.-Komponenten vorher. — Bei Rk. zwischen 4-Toluidin und Bzl. oder Toluol entstand in jedem Falle *4,4'-Dimethylazobenzol.* Daß die symm. Verb. in beiden Fällen erhalten wird, deutet darauf hin, daß die Rk. als eine teilweise Red. u. gleichzeitige Kupplung zweier Mol. 4-Diazotoluol zu betrachten ist:

$$2CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_2Cl + 2NaOH + H_2 =$$
$$CH_3\cdot C_6H_4N = N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 + N_2 + NaCl + 2H_2O\,.$$



Versuche. *4-Methyldiphenyl* durch Kupplung von p-Toluidin mit Bzl. Ausbeute 22% der Theorie. Perlmutterglänzende Schuppen aus CH_3OH. Der von KLIEGL u. HUBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 1655; C. **1920**. III. 833) angegebene F. 49—50° konnte trotz häufigster Krystallisationen nicht erreicht werden. Er wurde zu 47,7° bestimmt. Als Nebenprod. trat eine bei 249—250° schm. Verb,. wahrscheinlich *1,4-Di-(4-tolyl)-benzol* auf. (Aus 321 g 4-Toluidin 1,5 g, daneben 1,2 g *4-Azotoluol.*) — *2-Methyldiphenyl,* $C_{13}H_{12}$, mit 8% Ausbeute aus 2-Toluidin u. Bzl., neben Indazol. Kupplung von Anilin u. Toluol führte zu 16% eines Gemisches von 2-Methyl- u. 4-Methyldiphenyl. Die Fraktion 255—58° (8 g) war fast reines 2-Methyldiphenyl, die Fraktion 265—70° ein untrennbares Gemisch obiger Diphenylderivv. Eine höher sd. Fraktion bestand zweifellos großenteils aus isomeren Methyldiphenylbenzolen.

Bromierung von 4-Methyldiphenyl: CARNELLEY u. THOMSON (Journ. Chem. Soc. London **47**. 588 [1885]. **51**. 57 [1887]) schrieben dem Hauptprod. bei der Bromierung von (unreinem) 4-Methyldiphenyl die Konstitution eines 2- oder 3-Brom-4-methyldiphenyls zu. Die Vff. beweisen, daß Br u. CH_3 nicht in einem Benzolring sind, indem sie die gleiche Verb. durch Kupplung von 4-Bromanilin mit Toluol u. 4-Toluidin mit Brombenzol erhalten.

Die so erhaltene Br-Verb. ist ident. mit der einen durch direkte Bromierung von 4-Methyldiphenyl in CCl_4 erhaltenen. Ausbeute an *4-Brom-4'-methyldiphenyl* (III) 37%. F. 133°, Kp. 314—315°, zl. in Bzl., fast unl. in k. A. u. CCl_4. — *4-Brom-4'-diphenylcarbonsäure,* $C_{13}H_9O_2Br$ (IV), daraus mit CrO_3 in Eg. Mkr. Nadeln aus sd. Nitrobzl. F. 304°. Wl. in organ. Lösungsmm., k. Alkalien, wss. NH_3, löslicher in h. Alkalien. Wurde von CARNELLEY u. THOMSON für die sehr ähnliche Bromterephthalsäure gehalten. Gibt bei weiterer Oxydation p-Brombenzoesäure. — *4-Brom-2'-methyldiphenyl* (I). Kp. 303—305°, wurde zu *4-Brom-2'-diphenylcarbonsäure* (II) mit alk. $KMnO_4$ oxydiert. Das hieraus erhaltene *2-Bromfluorenon* (VII) hatte F. 149°. Lange gelbe Nadeln aus A. (SCHMIDT u. BAUER, Ber. Dtsch. Chem.

Ges. **38**. 3751 [1905]: 134°). — 21 g 4-Toluidin gaben insgesamt 22% = 11 g Brommethyldiphenylmischung. Daraus 1 g 4-Brom-4'-methyldiphenyl, 3 g *2-Brom-4'-methyldiphenyl* (V), das mit CrO_3 in Eg. zu *2-Brom-4'-diphenylcarbonsäure* (VI) oxydiert wurde. Nadeln aus Eg. F. 242°. Sublimiert leicht, l. in k. verd. NH_4OH, löslicher in organ. Lösungsmm. als das 4,4'-Isomere. — *4-Chlor-4'-methyldiphenyl*, F. 122°, u. *2-Chlor-4'-methyldiphenyl*, Kp. 288—290°, analog aus 4-Toluidin u. Chlorbenzol. — Die von Kliegl u. Huber (l. c.) für das *Nitroprod.* des 4-Methyldiphenyls angenommene Konstitution (s. a. Hirsch, D. R. P. 58'001 [1891]) konnte dadurch experimentell bewiesen werden, daß die Nitroverb. reduziert, diazotiert u. nach Sandmeyer bromiert wurde. Es entstand 4-Brom-4'-methyldiphenyl. Das zugrundeliegende *4-Nitro-4'-methyldiphenyl* konnte auch durch Kupplung von 4-Toluidin mit Nitrobzl. erhalten werden. — *3-Methyldiphenyl* mit 28% Ausbeute aus 3-Toluidin u. Bzl. Aus 1 Mol. 4-Toluidin u. Toluol entstanden 10 g *2,4'-Dimethyldiphenyl* (Kp. 273 bis 276°) u. 2 g *4,4'-Dimethyldiphenyl*, F. 121°. — *2,4'-Diphenyldicarbonsäure* schm. bei 265° statt 252° (Reuland, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 3018 [1889]). Beim Erhitzen entstand *2-Fluorenoncarbonsäure*, hellgelbe, farnkrautähnliche Krystalle. Sublimiert über 340°. — Die Kupplung von 4-Methyl-2-bromanilin u. 2-Methyl-4-bromanilin mit Bzl. wurde besser nach der allgemeinen Methode in neutraler Lsg. vorgenommen. 0,5 Mol. des ersteren gaben 5 g *3-Bromtoluol* u. 30 g *4-Methyl-2-bromdiphenyl* (Kp. 301—303°); 0,5 Mol. des letzteren 8,5 g *3-Bromtoluol* u. 9 g *2-Methyl-4-bromdiphenyl*, Kp. 303—304°. — *3-Brom-4-phenylbenzoesäure*, $C_{13}H_9O_2Br$, Nadeln aus Nitrobzl., F. 215—216°, wl. in organ. Lösungsmm. — *2-Phenyl-5-brombenzoesäure*, Krystalle aus Eg. F. 161—162°. Swl. in sd. W. Liefert bei der Dest. *2-Bromfluorenon* (s. o.).

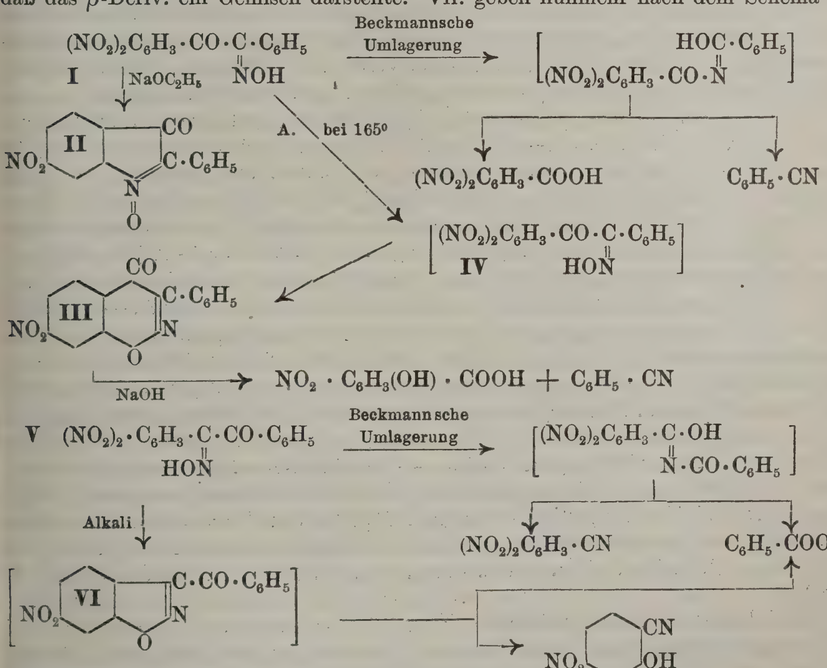
Einige Derivate des 4-(4-Tolyl)-triphenylmethyls: *4-(4-Tolyl)-triphenylmethyl* u. *Phenyl-α-naphthyl-4-(4-tolylphenyl)-methyl* zeigten das typ. Verh. dieser Körperklasse. Sie waren relativ beständig, ihre Lsgg. konnten tagelang, im intensiven Sonnenlicht stundenlang, unverändert aufbewahrt werden. Krystallisiert konnten sie nicht erhalten werden, so daß der Grad ihrer Monomolekularität nicht bestimmt werden konnte.

Versuche: *4-(4-Tolyl)-benzophenon*, $(H_3C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4)CO(C_6H_5) = C_{20}H_{16}O$, nach Friedel-Crafts in CS_2. Schuppen aus Bzl. F. 129—130°, Ausbeute 68%. L. in h. A. oder Bzl., fast unl. in k. A. Mit Na-Amalgam u. A. entsteht *4-(4-Tolyl)-benzhydrol*, $C_{20}H_{18}O$, lange seidige Nadeln, F. 96,5—97°. — *4-(4-Tolyl)-triphenylcarbinol*, $(H_3C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4)(C_6H_5)_2COH = C_{26}H_{22}O$, aus dem Keton u. C_6H_5MgBr, aus 12 g ca. 15 g fast reines Carbinol (95%). Krystalle aus Bzl. F. 95—96°. Zl. in Bzl., prakt. unl. in k. PAe. Mit konz. H_2SO_4 intensiv rotviolette Färbung, deutlich verschieden von der mit 4-Phenyltriphenylcarbinol erhaltenen. Eine ident. Verb. wurde aus Benzophenon u. der Grignardverb. aus 4-Brom-4'-methyldiphenyl erhalten. Die Grignardverb. entsteht nur sehr schwierig. — *4-(4-Tolyl)-triphenylmethylchlorid*, $C_{26}H_{21}Cl$ (Orig. C_{22}), Prismen, F. 122°. Ausbeute 96%. — *4-(4-Tolyl)-triphenylmethan*, $C_{26}H_{22}$, durch Red. des Chlorids mit Zn in Eg. (quantitativ). F. 131°. — *4-(4-Tolyl)-triphenylmethylmethyläther*, $C_{27}H_{24}O$, F. 110°. — *4-(4-Tolyl)-triphenylmethyläthyläther*, $C_{28}H_{26}O$, F. 130—131°. — *4-(4-Tolyl)-triphenylmethyl* aus dem Chlorid in Bzl. mit molekularem Ag als orangerote Lsg., die sich an der Luft schnell entfärbte. *Peroxyd*, $[(H_3C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4)(C_6H_5)_2C]_2O_2 = C_{52}H_{42}O_2$, Krystalle, F. 169—170° (Zers.). Ausbeute 73%. Die Dissoziationsmessung des Hexaryläthans nach der indirekten Methode führte nicht zum Ziel. — *Phenyl-α-naphthyl-4-(4-tolylphenyl)-carbinol*, $(C_6H_5)(C_{10}H_7)(H_3C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4)\cdot C(OH)$, Krystalle enthalten Krystallbzl., F. 130—135 (Verlust des Bzl.). Aus CCl_4 nach Trocknung kleine Schuppen, F. 186°. — *Phenyl-α-naphthyl-4-(4-tolylphenyl)-methylchlorid*, $C_{30}H_{23}Cl$. Krystalle aus CCl_4, F. 192°, aus Bzl. mit 1 Krystallbzl. — *Phenyl-α-naphthyl-4-(4-tolylphenyl)-methan*, $C_{30}H_{24}$. F. 171°. *Phenyl-α-naphthyl-*

4-(4-tolylphenyl)-methyl. Die Bzl.-Lsg. ist in dicken Schichten rotbraun, in dünnen grüngelb. *Peroxyd*, $C_{60}H_{46}O_2$, F. 128—129° (Zers.). (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1372—84. Ann Arbor [Michigan], Univ.) HARMS.

G. Rossi und **B. Cecchetti**, *Farbstoffderivate des Thiocarbodibenzidins.* II. (I. Mitt. Gazz. chim. ital. **55**. I. 97; C. **1925**. I. 2441.) *Thiocarbodibenzidin* bildet beim Diazotieren in salzsaurer Lsg. *Tetraazothiocarbodibenzidinchlorid*, $S{=}C(NH\cdot C_6H_4C_6H_4{-}N{=}N{-}Cl)_2$, welches beim Behandeln mit C_6H_5ONa in alkal. Lsg. einen *Disazofarbstoff* $S{=}C(NH\cdot C_6H_4C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}OH)_2$ liefert, der als substantiver Farbstoff Wolle, Seide u. Baumwolle direkt gelb färbt, u. mit *Na-Naphtholat* einen anderen Disazofarbstoff $S{=}C(NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4{-}N{=}N{-}C_{10}H_6{-}OH(\beta))$. *Diphenylazothiocarbodibenzidin*, $C_{37}H_{28}O_2N_6S$, aus diazot. *Thiocarbodibenzidin* mit C_6H_5ONa in alkal. Lsg., unl. in verd. HCl, wl. in konz. HCl, gibt mit konz. H_2SO_4 intensive Violettfärbung, unl. in W., l. in A., Ä. u. Alkalihydroxyden mit orangegelber Farbe; die wss. verd. Lsg. des Na-Salzes kann als Indicator für Säuren dienen. — *Di-β-naphtholazothiocarbodibenzidin*, $C_{45}H_{32}O_2S\cdot 2C_6H_4(CH_3)_2$, aus der *Tetraazoverb.* mit *Na-β-naphtholat* in alkal. Lsg., aus sd. Xylol mit 2 Moll. $C_6H_4(CH_3)_2$, F. gegen 300° unter Zers., unl. in W., A., Ä., Bzl., unl. in Alkalien u. verd. HCl, färbt konz. HCl schwach violett, gibt mit konz. H_2SO_4 azurviolette Färbung. (Gazz. chim. ital. **55**. 872—75. 1925. Bologna, Univ.) LEHMANN.

Gerald Bishop und **Oscar L. Brady**, *Die Oxime des 2,4-Dinitrobenzils und die Beckmannsche Umlagerung.* Eine Nachprüfung der früher (Journ. Chem. Soc. London **121**. 2364; C. **1923**. I. 523) beschriebenen α- u. β-Oxime des 2,4-Dinitrobenzils ergab, daß das β-Deriv. ein Gemisch darstellte. Vff. geben nunmehr nach dem Schema von



MEISENHEIMER dem α-Oxim die Konfiguration **I**, die Beckmannsche Umlagerung führt zu Benzonitril u. 2,4-Dinitrobenzoesäure. Durch Kochen mit der berechneten Menge Na-Äthylat entsteht unter HNO_2-Verlust eine scharlachrote Verb., welche Vff.

als *6-Nitro-3-keto-2-phenyl-ψ-indol-1-oxyd* (II) ansprechen. Erhitzen des α-Oxims in A. auf 165° liefert unter HNO_2-Verlust *7-Nitro-4-keto-3-phenyl-1,2-benzoxazin* (III). Das intermediäre Prod. IV trägt die Hydroxyl- u. Nitrogruppen vicinal u. spaltet deshalb leicht HNO_2 ab. III liefert bei der Hydrolyse Benzonitril u. 4-Nitrosalicylsäure. Da III denselben F. wie 4-Nitrosalicylonitril (169°) zeigt u. beide bei der Verseifung ebenfalls die Nitrosäure liefern, ist es in der früheren Arbeit (l. c.) mit diesem verwechselt worden. Die Einw. eines Überschusses an freiem Hydroxylamin auf 2,4-Dinitrobenzil gibt ein Gemisch von III, dem α- u. β-Oxim, aus welchem sich das reine β-Oxim, V, isolieren läßt. Die Beckmannsche Umlagerung liefert Benzoesäure u. 2,4-Dinitrobenzonitril. Beim Erwärmen mit Alkali entsteht Benzoesäure u. 4-Nitrosalicylonitril, wobei das unbeständige Isooxazol VI als Zwischenprod. auftritt.

V e r s u c h e. Das α-Monoxim des 2,4-Dinitrobenzils liefert 5 Stdn. in absol. A. auf 165° erhitzt *7-Nitro-4-keto-3-phenyl-1,2-benzoxazin*, $C_{14}H_8O_4N_2$ (III), aus A., F. 169°. Kochen des Oxims mit der berechneten Menge $NaOC_2H_5$ gibt *6-Nitro-3-keto-2-phenyl-ψ-indol-1-oxyd*, $C_{14}H_8O_4N_2$ (II), aus A. rote Krystalle vom F. 198°. 2,4-Dinitrobenzil liefert mit 3 Äquivalenten Hydroxylamin in alkoh. Lsg. behandelt, nach dem Entfernen des zunächst ausfallenden III u. geringer Mengen des α-Deriv., *β-2,4-Dinitrobenzilmonoxim*, aus verd. A., F. 168°. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 810—13. London, RALPH FORSTER Lab.) TAUBE.

Erich Schmidt, **Walter v. Knilling** und **Alfons Ascherl**, *Zur Kenntnis des Bromtrinitromethans* (IV.) *und Bromylacetamids* (I.). (III. vgl. SCHMIDT u. BARTHOLOMÉ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 2039; C. **1925**. I. 372.) Die Anlagerung der unterbromigen Säure u. ihrer Ester wie auch des gemischten Säureanhydrids $Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ an olefin. Doppelbindungen gelingt mit *Bromylacetamid* in gleicher Weise wie mit *Bromtrinitromethan* (l. c.). Das Bromylacetamid ist dem Bromtrinitromethan an Reaktionsfähigkeit überlegen. Bei der Einw. beider Verbb. auf *Cyclohexen*, *Trimethyläthylen*, *1-Methyl-2-propyläthylen* u. *Inden* wurden gleiche Reaktionsprodd. erhalten.

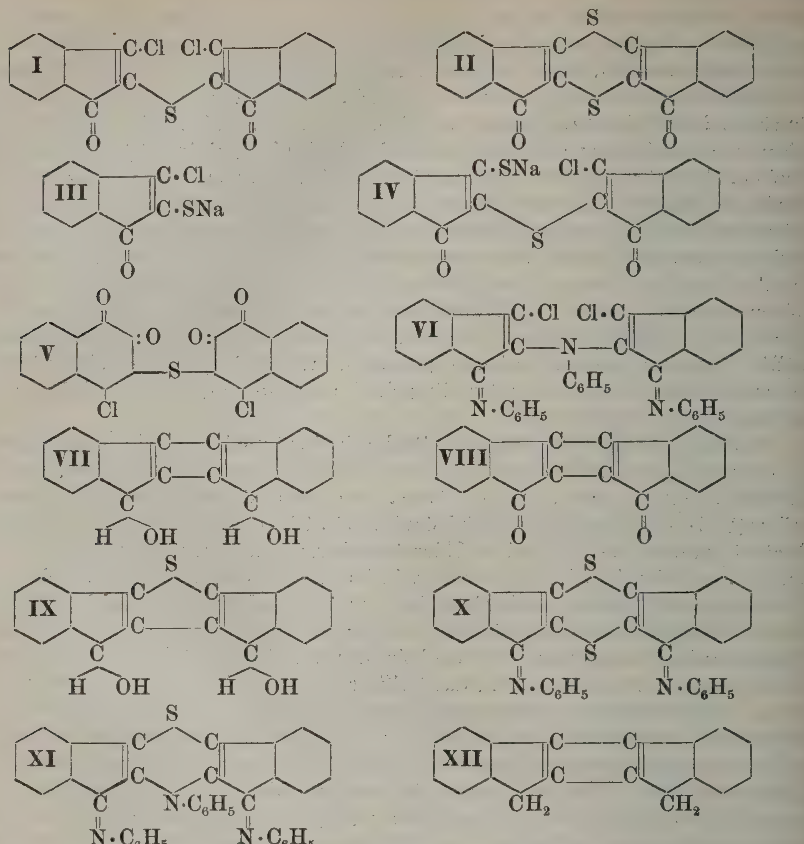
V e r s u c h e. *2-Bromcyclohexanol-1*, $C_6H_{11}OBr$, aus Cyclohexen u. Bromylacetamid in Ggw. von W., $Kp._{10}$ 85—86° (korr.), $D.^{20}{}_4$ 1,4604, $n_D{}^{20} = 1{,}5169$, $M_D = 37{,}08$ (ber. 37,00). — *O-Methyl-2-bromcyclohexanol-1*, $C_7H_{13}OBr$, aus denselben Ausgangsstoffen in Ggw. von CH_3OH, $Kp._8$ 72—74° (korr.), $D.^{20}{}_4$ 1,3257, $n_D{}^{20} = 1{,}4871$, $M_D = 41{,}88$ (ber. 41,73). — *O-Acetyl-2-bromcyclohexanol-1*, $C_8H_{13}O_2Br$, wie oben, in Ggw. von Eg., $Kp._9$ 103—105° (korr.), $D.^{20}{}_4$ 1,3762, $n_D{}^{20} = 1{,}4867$, $M_D = 46{,}17$ (ber. 46,36). — *Trimethylglykolbromhydrin*, $C_5H_{11}OBr$, aus Trimethyläthylen, Bromylacetamid u. W., $Kp._{10}$ 47—49° (korr.), $D.^{20}{}_4$ 1,3421, $n_D{}^{20} = 1{,}4693$, $M_D = 34{,}67$ (ber. 34,58). — *O-Methyltrimethylglykolbromhydrin*, $C_6H_{13}OBr$, aus Trimethyläthylen, Bromtrinitromethan bezw. Bromylacetamid u. CH_3OH, $Kp._{10}$ 41—43° (korr.), $D.^{20}{}_4$ 1,2474, $n_D{}^{20} = 1{,}4549$, $M_D = 39{,}36$ (ber. 39,32). — *O-Formyltrimethylglykolbromhydrin*, $C_6H_{11}O_2Br$, aus Harnstoff, Bromtrinitromethan u. Trimethyläthylen in Ggw. von HCOOH; das Reaktionsgemisch wird mittels Ferrocyankalium u. Eg. aufgearbeitet. $Kp._9$ 57—59° (korr.), $D.^{20}{}_4$ 1,3609, $n_D{}^{20} = 1{,}4612$, $M_D = 39{,}33$ (ber. 39,33). — *O-Methyl-1-methyl-2-propylglykolbromhydrin*, $C_7H_{15}OBr$, aus 1-Methyl-2-propyläthylen u. Bromtrinitromethan bezw. Bromylacetamid in CH_3OH, $Kp._9$ 60—61° (korr.), $D.^{20}{}_4$ 1,2057, $n_D{}^{20} = 1{,}4530$, $M_D = 43{,}72$ (ber. 43,93). — *Bromoxyhydrinden*, aus Inden u. Bromylacetamid in Ggw. von W., F. 130° aus Bzl. u. PAe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1279—82. München, Akad. d. Wiss.) SIEBERT.

Kurt Brass und **Gebhard Mosl**, *Über die Verkettung von Indonkernen* (*und von β-Naphthochinonkernen*) *durch Schwefel*. Während bei der Einw. von *Schwefelnatrium* auf 2,3-Dichlor-α-naphthochinon beide Halogenatome gleichzeitig eliminiert werden, verhält sich *Dichlorindon* ganz anders. Bei der Einw. von 1 Mol. Schwefelnatrium auf 2 Moll. Dichlorindon bei Wasserbadtemp. wird nur ein C h l o r a t o m angegriffen u. in fast theoret. Ausbeute entsteht das orange *Dichlordiindonylsulfid* (I).

Die beim Zusammenbringen tiefrot erscheinende Lsg. ist zurückzuführen auf primär entstehendes Na-Salz von *Mercaptochlorindon* (III), das sich mit dem zweiten Mol. Dichlorindon zum unl. Sulfid I umsetzt. Auch das zweite Chloratom ist leicht zur Rk. zu bringen, wenn man bei etwa 60° auf 2 Moll. Dichlorindon 2 Moll. Schwefelnatrium einwirken läßt. Man kann ebenso von dem Sulfid I u. 1 Mol. Schwefelnatrium ausgehen, um unmittelbar das violette *Diindonylendithiin* (II) in 90%ig. Ausbeute zu erhalten. Als Zwischenprod. tritt hierbei vermutlich außerdem noch das *Mercaptochlordiindonylsulfid* (IV) auf, unter der Annahme, daß auch hier stufenweiser Austritt von Chlor stattfindet. — Von dem Dichlorindon völlig verschieden reagiert das *3,4-Dichlor-β-naphthochinon.* Zur Gewinnung eines Sulfids werden hier auf 2 Moll. Chinon auch 2 Moll. Schwefelnatrium verwandt, wovon 1 Mol. reduzierend verbraucht wird. Dieses Chinon reagiert nämlich als Hydrochinon mit dem Schwefelnatrium. Durch Oxydation der in Lsg. bleibenden Hydroverb. wird dann das *Dichlordi-β-naphthochinonylsulfid* (V) in fast theoret. Ausbeute gewonnen. Weiterhin gelang es aber nicht, die beiden restlichen Chloratome unter Ringschluß zum *Di-β-naphthochinondithiin* zu eliminieren.

Das Sulfid I ist je nach den Umständen beständig oder tauscht seinen Schwefel aus oder gibt ihn ab. Es schm. ohne Zers. bei 200°. Die Einw. von *Anilin* geht an die beiden Ketogruppen u. an das S-Atom. Es entsteht das *Anil des Dichlordiindonylanilins* (VI). — Bei der Red. mit Zinkstaub u. Eg. tritt ebenfalls das S-Atom aus; aber gleichzeitig werden auch die beiden Chloratome herausgenommen unter Ringschluß zum *α,α'-Dioxydiindenylen* (VII), dessen Lsg. in konz. H_2SO_4 stark grün fluoresciert. Der Übergang in den *Cyclobutadien*ring ist so bevorzugt, daß z. B. bei der Wegnahme der Chloratome mit Kupferpulver zunächst das *Diindonylenthiophen* entsteht, welches jedoch seinen Schwefel so leicht abgibt, daß es schon beim Umkrystallisieren teilweise in *Diindonylen* (VIII) übergeht. Es gelang nicht, das Sulfid zu einem Sulfoxyd oder Sulfon zu oxydieren. Doch äußert das S-Atom noch Restvalenzen, indem nämlich mit *Zinn (IV)-chlorid* eine Molekülverb. möglich ist. Im Gegensatz zu den Bisnaphthochinon- u. Bisanthrachinondithiinen, die nur e i n S-Atom abspalten, um in unangreifbare Thiophenderivv. überzugehen, spaltet das *Diindonylendithiin* (II) auch beide S-Atome ab unter Ringverengerung zum *Diindonylen* (VIII) als Cyclobutadienring, das große Beständigkeit besitzt. — Die Red. von II führt in alkal. Lsg. zu VII, hingegen in saurer Lsg. unter Entfernung von nur e i n e m Schwefel zum *Dioxydiindenylenthiophen* (IX). — Die B. von Oxim u. Hydrazon bleiben aus, hingegen wird durch Einw. von *Anilin* bei niederer Temp. das n. *Dianil* X gewonnen. Bei dem Kp. des Anilins wird außer den Ketogruppen auch noch die labilere *β,β'*-Schwefelbrücke unter Abspaltung von H_2S durch den Anilinrest ersetzt, während das *γ*-Schwefelatom auch hier im Mol. verbleibt. Man erhält das tieffarbige *Dianil des Phenyldiindonylenthiazins* (XI). Nebenher läuft stets die B. von unl. Diindonylen, für das seine große Schwerlöslichkeit u. Beständigkeit charakterist. ist. Gegen Kalischmelze u. konz. Mineralsäuren beständig, wird andererseits durch Red. mit Zinkstaub u. Eg. der entsprechende KW-stoff, das *Diindenylen* (XII) gewonnen. Diese Verb. (schwach gelb) zeigt keine der typ. Eigenschaften des Indens, ist daher unl. in konz. H_2SO_4 u. bildet kein Pikrat. Diindonylen ist ident. mit *Truxenchinon* oder *Tribenzoylenbenzol*, u. der KW-stoff Diindenylen ist ident. mit *Truxen.*

V e r s u c h e. Das als Ausgangsmaterial dienende *Dichlorindon* (F. 89—90°) stellten Vff. aus *3,4-Dichlor-β-naphthochinon* her, indem dieses mit Alkali in *Dichloroxyindencarbonsäure* verwandelt u. dann weiter zum Dichlorindon oxydiert wurde. Die Ausbeute aus 30 g Dichlorchinon beträgt nur 9 g. 3,4-Dichlor-*β*-naphthochinon wurde aus *1-Amino-β-naphtholchlorhydrat* durch Chlorierung in Eg. hergestellt in einer Ausbeute von 68,5% u. vom F. 184°. — 2 Moll. Dichlorindon werden mit wenig A. u. W. angeteigt u. mit 2 Moll. Schwefelnatrium versetzt. Auf dem Wasserbad erwärmt man dann 1 Std. bei 50—60°, wobei bald alles in Lsg. geht, um darauf orange Flocken



abzuscheiden. Man saugt ab u. wäscht mit W. aus u. kocht dann mit verd. Säure aus. Das *Dichlordiindonylsulfid*, $C_{18}H_8O_2Cl_2S$ (I), bildet aus A. krystallisiert kressrote Nadeln vom F. 200°. — *Diindonylendithiin*, $C_{18}H_8O_2S_2$, (II) entweder aus Dichlorindon oder aus I bei 58° darstellbar; das Rohprod. (rotviolett) kann mit Xylol oder Pyridin gereinigt werden; charakterist. ist die Thermochromie seiner Lsgg. — *Dichlordi-β-naphthochinonylsulfid*, $C_{20}H_8O_4Cl_2S$ (V), wird dargestellt aus 1 Mol. *3,4-Dichlor-β-naphthochinon* in 20 ccm W. u. 1 Mol. kryst. Schwefelnatrium in 20 ccm W. bei gewöhnlicher Temp. innerhalb $1^1/_2$—2 Stdn. Dann wird mit 100 ccm W. verd. u. unter gelindem Erwärmen so lange konz. HNO_3 zugetropft, bis reichlich ziegelrote Flocken erscheinen. Das in 96%ig. Ausbeute erhältliche Sulfid krystallisiert aus Nitrobenzol in roten Krystallen, die unscharf bei 240° schmelzen. — *Dianil des Dichlordiindonylanilins*, $C_{36}H_{23}N_3Cl_2$ (VI), derbe, dunkelrote Krystalle vom F. 250—260° unter Zers., entsteht aus I durch kurzes Aufkochen mit viel Anilin u. Eingießen der dunkelroten Lsg. in 1 Liter 10%ig. Salzsäure. — *Dianil des Diindonylendithiins*, $C_{30}H_{18}N_2S_2$ (X), rotbraune Prismen aus Eg. — *Dianil des Phenyldiindonylenthiazins*, $C_{36}H_{23}N_3S$ (XI), schwarzes Pulver, verunreinigt durch Diindonylen (VIII). — *α,α'-Dioxydiindenylen*, $C_{18}H_{12}O_2$ (VII), gelbe Nadeln aus Eg., Darst. aus I durch Red. in Eg. mit Zinkstaub ($^1/_2$ Stde.). Sulfid geht in Lsg., man filtriert h. u. gießt in viel W. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert stark grün. — *Dibenzoyl-α,α'-dioxydiindenylen*, $C_{32}H_{20}O_4$, zinnoberrote Nadeln, aus VII durch Red. mit Hydrosulfit u. nachheriger Rk. mit Benzoyl-

chlorid. — *α,α'-Dioxydiindenylenthiophen*, $C_{18}H_{12}O_2S$, F. 235—238° (Zers.) aus Xylol, Darst. aus *Diindenylendithiin* mit Zinkstaub in Eg. — *Diindonylen* (*Truxenchinon*), $C_{18}H_8O_2$ (**VIII**), F. oberhalb 360° aus h. Nitrobenzol, Darst. a) durch Oxydation des Diindonylendithiins mittels Salpetersäure, b) aus Dichlorindon durch Erhitzen mit Kupferpulver während 4 Stdn. auf 240°, c) aus Diindonylendithiin mittels konz. H_2SO_4 (48 Stdn. Stehenlassen). — *Diindenylen* (*Truxen*), $C_{18}H_{12}$ (**XII**), Prismen aus Bzl., F. oberhalb 360°, Darst. durch Red. von **VIII** mit Zinkstaub in Essigsäureanhydrid (1 Stde. Rückfluß). Man filtriert die h. Lsg. u. läßt den KW-stoff auskrystallisieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1266—77. Stuttgart-Reutlingen, Deutsches Forsch.-Inst. für Textil-Industrie.) HORST.

G. Rossi und **B. Cecchetti**, *Über eine organische Quecksilberverbindung des Phenyl-β-naphthylamins.* Anilin, Diphenylamin u. andere aromat. Amine bilden mit Hg-Acetat ionisierbare Verbb., deren Kation aus dem aromat. Rest mit einem Hg-Atom u. deren Anion aus dem Essigsäurerest besteht. Für das von PRUSSIA (Gazz. chim. ital. **28**. II. 129; C. **98**. II. 928) hergestellte *Diphenylaminmonomercuriacetat* vom F. 178° muß nach den neueren Anschauungen die Formel **I** angenommen werden. Mit KOH bildet es ein Hydrat, von dem 2 Moll. bei Rk. mit 1 Mol. $Na_2S_2O_3$ unter Verlust eines Hg-Atoms ein *p-Mercuridiphenylamin* $Hg(C_6H_4NHC_6H_5)_2$ geben. Im Gegensatz zu den genannten aromat. Aminen bildet *Hg-Acetat* mit *Phenyl-β-naphthylamin* unter Austritt zweier Moll. CH_3COOH u. Bindung des Hg an 2 Atome C der aromat. Kerne eine Verb., der wahrscheinlich die Formel **II** zukommt. — *Mercuri-*

$$\textbf{I}\quad NH{<}^{C_6H_4HgCOOCH_3}_{C_6H_5} \qquad\qquad \textbf{II}\quad Hg{<}^{C_6H_4}_{C_{10}H_6}{>}NH\cdot 2\,C_2H_5OH$$

phenyl-β-naphthylamin, $C_{16}H_{11}NHg\cdot 2C_2H_5OH$, aus alkoh. Lsg. von *Phenyl-β-naphthylamin* mit 50%ig. wss.-alkoh. Lsg. von Hg-Acetat u. einigen Tropfen Essigsäure, mit A. u. Ä. gelbliche Krystalle, F. 173°, unl. in den gewöhnlichen Lösungsmm., bildet infolge des Krystallalkohols mit NaOH u. J-KJ-Lsg. Jodoform; durch Br-KBr-Lsg. tritt nur Schwärzung, aber keine Abspaltung von Hg ein, dagegen durch Behandlung mit konz. HCl in der Wärme. (Gazz. chim. ital. **55**. 869—72. 1925. Bologna, Univ.) LEHMANN.

F. Arndt, **A. Kirsch** und **P. Nachtwey**, *Über einige Derivate der Thiosalicylsäure und des Oxy-3-thionaphthens.* Von FEIST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2311; C. **1926**. I. 1564) ist durch Einw. von rauchender Schwefelsäure auf Benzoylessigester „Anhydrobenzoylessigester-o-sulfonsäure" erhalten worden, nach FEIST **I** oder eher **II**, daneben ein Stoff vom F. 136°, nach FEIST wahrscheinlich **III**. Vff. bestätigen letztere Annahme durch Identifizierung des Nebenprod. mit dem S-Dioxyd des Oxythionaphthens (Oxy-3-thionaphthensulfon, **III**), das sie durch Oxydation von Oxythionaphthen (vgl. LANFRY, C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 1517; C. **1913**. I. 710) gewannen. Der Stoff **III** entsteht außerdem sehr glatt aus obiger Anhydroverb. durch saure Verseifung. Durch sd. Lauge entsteht aus **III** eine Säure, die auch durch Oxydation von S-Methylthiosalicylsäure erhalten wird, also Methylphenylsulfon-o-carbonsäure (**IV**) ist; die Laugenspaltung von **III** findet also an der Ketogruppe statt. Entsprechend ist auch die Säure $C_9H_8O_6S$, die durch Laugenspaltung der Anhydroverb. entsteht, nicht Benzoylessigsäure-o-sulfonsäure (FEIST), sondern die isomere Phenylsulfonessigsäure-o-carbonsäure (**V**) denn sie entsteht auch durch Oxydation von S-Phenylthioglykol-o-carbonsäure. Daneben erhielten Vff. bei Laugenspaltung der Anhydroverb. auch **IV** (Trennung von **V** durch h. Toluol). Die B. von **III**, **IV** u. **V** entscheidet zugunsten Formel **II** für die Anhydroverb. Durch Kochen von **II** mit CH_3OH u. H_2SO_4 erhielten Vff. hauptsächlich den dem Äthylester **II** ent-

$$C_6H_4{<}^{C:CH\cdot COOC_2H_5}_{SO_2}{>}O \;\;\textbf{I} \qquad \textbf{II}\;\; C_6H_4{<}^{CO}_{SO_2}{>}CH\cdot COOC_2H_5 \text{ (oder Enol)} \qquad \textbf{III}\;\; C_6H_4{<}^{CO}_{SO_2}{>}CH_2$$

sprechenden Methylester, daneben den hierbei von Feist erhaltenen Stoff vom F. 104°, nach Feist Methyläthylester der Benzoylessigsäure-o-sulfonsäure, in Wirklichkeit Dimethylester von V, aus der er durch Veresterung mit CH_3OH entsteht. Dieser Dimethylester wird durch sd. Säure in III verwandelt.

Das Prod. aus Dithiosalicylsäuredichlorid u. Na-Acetessigester gibt bei saurer oder alkalischer Verseifung Oxy-3-thionaphthencarbonsäure-2-äthylester, der bequemer aus dem Diäthylester der Phenylthioglykol-o-carbonsäure mit Lauge erhalten wird; durch Oxydation mit H_2O_2 erhielten Vff. daraus nicht II, sondern ein in Lauge unl. Prod. o-Rhodanbenzonitril gab mit CH_3MgJ im wesentlichen das Nitril der S-Methylthiosalicylsäure. o-Rhodanacetophenon gibt bei Verseifung Oxythionaphthen.

Oxy-3-thionaphthensulfon (III) aus Oxythionaphthen in Eg. mit H_2O_2 k. 3 bis 4 Tage. Farblose oder schwach rötliche Nadeln aus A. F. 136° (Lanfry 139°, Feist 136°). Wl. in k., zll. in h. W., ll. in NaOH, zl. in Na_2CO_3. Darst. aus II durch Lösen in konz. H_2SO_4, Zusatz von W., Kochen u. Abkühlen. — *Methylphenylsulfoxyd-o-carbonsäure,* $C_8H_8O_3S$, aus S-Methylthiosalicylsäure (F. 169—170°) in h. Eg. mit wenig H_2O_2. Farblose Blättchen aus Essigester, F. 176—178° u. Zers. — *Methylphenylsulfon-o-carbonsäure,* $C_8H_8O_4S$, aus der vorigen oder aus S-Methylthiosalicylsäure in Eg. mit H_2O_2 4 Tage, Eindunsten im Vakuum; oder aus III durch $1^1/_2$-std. Kochen mit 2-n. NaOH, Ansäuern mit konz. HCl. Aus wenig W. farblose Nadeln mit 1 H_2O, F. ca. 75°, wasserfrei Blätter aus Toluol, F. 138—140°. Sll. in A. u. Essigester, l. in $CHCl_3$ u. h. Toluol. — *Methylester,* $C_9H_{10}O_4S$, Prismen aus PAe. + Ä. F. 63 bis 64°, sll. in CH_3OH, wl. in W. u. Lg. — *Phenylsulfoxydessigsäure-o-carbonsäure,* $C_9H_8O_5S$, aus Phenylthioglykol-o-carbonsäure in Eg. mit H_2O_2 12 Stdn. Krystalle aus W. F. 167° u. Zers. — *Phenylsulfonessigsäure-o-carbonsäure,* $C_9H_8O_6S$, aus Phenylthioglykol-o-carbonsäure in Eg. mit viel H_2O_2 4 Tage. Aus sehr wenig W. derbe Krystalle mit 1 H_2O, F. ca. 100°; wasserfrei F. 166—168° (Feist 158—160°). Sll. in A., W. u. Essigester, unl. in $CHCl_3$ u. h. Toluol. — *Dimethylester,* $C_{11}H_{12}O_6S$, aus der vorigen oder aus II mit h. CH_3OH + H_2SO_4. Krystalle aus CH_3OH, F. 103—104°. — *Oxy-3-thionaphthensulfoncarbonsäure-2-methylester,* $C_{10}H_8O_5S$, aus II mit CH_3OH + H_2SO_4, fällt auf Eiszusatz aus (Ätherauszug des Filtrats gibt den vorigen). Krystalle aus viel CH_3OH, F. 190—191°. — *Oxy-3-thionaphthencarbonsäure-2-äthylester,* $C_{11}H_{10}O_3S$. Derbe Krystalle aus Lg. F. 73—74°. L. in h. NaOH, wl. Na-Salz. — *o-Rhodanbenzonitril,* $C_8H_4N_2S$, aus o-Aminobenzonitril in halbkonz. HCl nach Sandmeyer. Gelbliche Nadeln aus A. F. 83°. — *o-Methylmercaptobenzonitril,* C_8H_7NS, aus dem vorigen mit CH_3MgJ oder mit Lauge in A. u. Dimethylsulfat. Farblose Nadeln aus PAe. F. 37°. — *Dinitril der Dithiosalicylsäure,* $C_{14}H_8N_2S_2$, aus Rhodanbenzonitril mit Lauge u. $K_3Fe(CN)_6$. Blättchen aus A. F. 101—102°. *o-Rhodanacetophenon,* C_9H_7ONS, aus o-Aminoacetophenon nach Sandmeyer. Gelbliche Nadeln aus Lg. F. 60—61°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1074—81. Breslau, Univ.) Arndt.

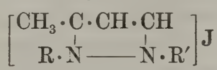
K. v. Auwers und **H. Hollmann**, *Über die Isomerieverhältnisse in der Pyrazolreihe. IX. Über 1,3- und 1,5-Dialkylpyrazole und verwandte Verbindungen.* (VIII. vgl. v. Auwers u. Stuhlmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1043; C. **1926**. I. 3545.) Die früheren Unterss. der Vff. (6. Mitt.) wurden durch die Benzylierung des 3,5-Methylpyrazolcarbonsäureesters ergänzt, die ebenfalls zu den beiden möglichen Benzylderivv. führt. Diese unterscheiden sich auffallend durch ihre verschiedene Verseifbarkeit (ster. Hinderung durch das C_7H_7 bei dem einen Isomeren), was zu ihrer Trennung benutzt werden kann. Die Konst. wurde wieder aus dem Verh. der in Stellung 4 bromierten Carbonsäuren erschlossen. Aus einer Zusammenstellung der *Benzylmethylpyrazole* u. ihrer *Carbonsäureester* mit den Dimethyl- u. Äthylmethylderivv. folgt, daß die 1,5-Dialkylderivv. durchweg höher sd. als die 1,3-Derivv., u. zwar beträgt der Unterschied bei den Carbonsäureestern ca. 50°, bei den Pyrazolen selbst beträchtlich weniger (bei den Benzylderivv. nur noch 2°). Die einander entsprechenden N-Methyl- u. N-Äthyl-

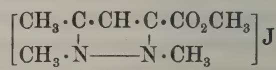
pyrazolcarbonsäureester haben fast gleiche Kpp., während die N-Methylpyrazole tiefer sd. als die Äthylhomologen. Die 1,3-Dialkylpyrazolcarbonsäuren schm. höher als die 1,5-Isomeren. Für die Pikrate der Dialkylpyrazole ist eine Regel nicht erkennbar. — Die Auffassung des von v. AUWERS u. BROCHE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 3880; C. **1923**. I. 436) dargestellten Benzylmethylpyrazols als 1,3-Deriv. hat sich als richtig erwiesen. Die jetzige Konst.-Best. der Dialkylpyrazole darf als einwandfrei gelten, denn die Konst. der zugehörigen Carbonsäuren ist, da auf der recht zuverlässigen V. Meyerschen Esterifizierungsregel beruhend, gesichert, u. die Annahme, daß bei der Eliminierung des CO_2H Platzwechsel eines Alkyls eintreten könnte, scheidet aus, da aus den isomeren Carbonsäuren einheitliche isomere Pyrazole entstehen.

Die früheren Konst.-Beweise beruhten wesentlich auf der Annahme, daß bei der Kondensation des Oxymethylenacetonbenzoats mit Hydrazinen wegen der Blockierung des OH zwangsläufig zuerst Angriff am CO erfolgen müsse. Es hat sich indessen später (v. AUWERS u. OTTENS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2072; C. **1926**. I. 663) gezeigt, daß sich das Hydrazin in erster Stufe auch an die Äthylenlücke anlagern kann. Vff. haben noch einige Kondensationen von Hydrazinen mit Oxymethylenketonen, deren Äthern u. Estern sowie anderen ungesätt. Verbb. ausgeführt u. das ganze Material zusammengestellt. Die primären Rk.-Prodd. sind nur selten isolierbar; der Verlauf der Rkk. ergibt sich daher meist aus der Natur der Endprodd. Die Rk. wird als „Kondensation“ oder „Anlagerung“ aufgefaßt, je nachdem der primäre Angriff am CO oder an der Äthylenlücke stattgefunden hat. In großen Zügen ergibt sich folgendes Bild: Daß bei den freien Oxymethylenverbb. das Verhältnis zwischen Kondensations- u. Additionsprod. in weiten Grenzen schwankt u. sowohl von der Natur des Ketoenols wie des Hydrazins abhängt, ist verständlich. Dasselbe findet sich bei ungesätt. Ketonen ohne OH, z. B. Äthyliden- u. Benzalacetessigester (v. AUWERS u. MAUSZ, 7. Mitt.). Entgegen der früheren Annahme zwingt aber Substitution im OH das Hydrazin nicht zum Angriff am CO, sondern es besteht hier dieselbe Rk.-Freiheit wie bei den Stammsubstanzen, u. der Verlauf der Rk. hängt davon ab, welche Widerstände im Mol. der Substanz gegen eine Umsetzung im einen oder anderen Sinne vorliegen, u. welche Art das Hydrazin leichter überwinden kann. Die Leichtigkeit, mit der häufig die Additionsrkk. eintreten, beweist den reaktionsfördernden Einfluß des OH u. substituierten OH auf die Äthylenlücke. Die Wrkg. der Ätherifizierung eines Ketoenols ist oft unberechenbar, bald verändert sie die Richtung der Rk. nicht, bald verkehrt sie sie in ihr Gegenteil. Diese Unterschiede werden zu erklären versucht. Aus dem Gesamtmaterial folgt, daß man die Synthese eines Pyrazols aus dem Ester oder Äther einer Oxymethylenverb. oder eines 1,3-Diketons nur dann zur Konst.-Best. verwerten kann, wenn das primäre Rk.-Prod. faßbar ist. Damit ist die wichtigste Stütze für die frühere Konst.-Best. der Dialkylpyrazole hinfällig geworden.

Die Alkylierung des 3(5)-Methylpyrazols wurde von neuem durchgeführt mit dem Erfolge, daß jetzt in jedem Falle die beiden isomeren *Dialkylpyrazole* isoliert werden konnten. — Weiter berichten Vff. über das Verh. einiger *quartärer Pyrazoliumjodide* vom Typus I. bei der therm. Spaltung, das teilweise recht unerwartet ist. Mehrere der Salze wurden aus verschiedenen Komponenten aufgebaut, ein neuer Beweis dafür, daß das J ionogen an den ganzen Komplex gebunden ist. Identität oder Verschiedenheit der Salze kann hier einfach durch die FF. festgestellt werden, die bei den Isomeren deutlich voneinander abweichen u. bei Gemischen starke Depressionen aufweisen. Das Salz R u. $R' = CH_3$ liefert beide Dimethylpyrazole in ca. gleichen Mengen, d. h. das am C haftende CH_3 beeinflußt die Bindungsfestigkeit der N-Methyle nicht wesentlich. Aus den beiden Salzen R u. $R' = CH_3$ u. $CH_2 \cdot C_6H_5$ tritt, wie zu erwarten, C_7H_7J aus; überraschend ist jedoch, daß auch hier Gemische der beiden Dimethylpyrazole in ca. gleichen Mengen entstehen. Nach Loslösung des C_7H_7J lagern sich also beide Isomere partiell ineinander um, während die fertigen Basen dazu nicht fähig sind. Auch die

beiden Salze R u. R' = C_2H_5 u. C_7H_7 verlieren C_7H_7J, aber in beiden Fällen bleibt das C_2H_5 an seinem Platze. Ebenso einfach verläuft die Spaltung der beiden Salze R u. R' = CH_3 u. C_2H_5, indem CH_3J abgegeben wird u. C_2H_5 an seinem Platz bleibt. Das war durchaus nicht vorauszusehen, da man den Unterschied in der Valenzbeanspruchung von CH_3 u. C_2H_5 nicht hoch einschätzt. Das Salz II. schließlich zerfällt glatt in CH_3J u. 1,5-Dimethylpyrazol-3-carbonsäuremethylester (6. Mitt.), d.h. der negative Substituent schwächt die Bindekraft des benachbarten N. — Als Gesamtresultat ergibt sich, daß 1,3- u. 1,5-Dialkylpyrazole gleichwertige Gebilde darstellen. Erst nach Eintritt bestimmter Substituenten in das Mol. wird die eine oder andere Form bevorzugt, z. B. 1,3 durch Benzyl, 1,5 durch Cl, C_6H_5, CO_2R.

I. 

II. 

Versuche. 3,5-Methylpyrazolcarbonsäureäthylester wird mit C_7H_7Cl u. $NaOC_2H_5$-Lsg. bis zur neutralen Rk. gekocht, das Rk.-Prod. im Vakuum fraktioniert. Die höchstsd. Fraktion ergibt *1-Benzyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{16}O_2N_2$, dickes Öl, Kp.$_{11}$ 216°, D.$^{20}{}_4$ 1,125, $n_{He}{}^{20}$ = 1,5487, meist zl. Die Mittelfraktion wird in PAe. mit Claisenscher Lauge behandelt. Aus der alkal. Lsg. fällt HCl 1-Benzyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäure (vgl. unten). Der alkaliunl. Teil ist *1-Benzyl-3-methylpyrazol-5-carbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{16}O_2N_2$, zähes Öl, Kp.$_9$ 170—171°, D.$^{20}{}_4$ 1,110, $n_{He}{}^{20}$ = 1,5409, meist zl. — *1-Benzyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäure*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, krystallin. aus Bzl. oder W., F. 133—134°, ll. in A., Ä. — *4-Bromderiv.*, $C_{12}H_{11}O_2N_2Br$, körnige Krystalle aus A. oder Bzl., F. 186°, ll. in Ä., wl. in A., Bzl., swl. in W. — *Methylester*, $C_{13}H_{13}O_2N_2Br$. Mit sd. 3%ig. methylalkoh. HCl. Kryställchen aus Lg., F. 80 bis 81,5°, ll. in A., Ä. — *1-Benzyl-3-methylpyrazol-5-carbonsäure*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, krystallin. aus A. + W., F. 156°, ll. in A., Ä., Bzl., swl. in W. — *4-Bromderiv.*, $C_{12}H_{11}O_2N_2Br$, Nädelchen aus Alkali + Säure, F. 176—177°, ll. in A., Ä., zl. in Bzl., swl. in W. — *1-Benzyl-5-methylpyrazol*, $C_{11}H_{12}N_2$, ziemlich dickes Öl, Kp. ca. 265°, Kp.$_9$ 132°, D.$^{20}{}_4$ 1,062, $n_{He}{}^{20}$ = 1,5557, meist ll. *Pikrat*, hellgelb, aus A., F. 109°. *Hydrochlorid*, F. 148 bis 149°. — *1-Benzyl-3-methylpyrazol*, $C_{11}H_{12}N_2$, ziemlich dickes Öl, Kp.$_9$ 130°, D.$^{20}{}_4$ 1,049, $n_{He}{}^{20}$ = 1,5518. *Pikrat*, Nädelchen, F. 114°, sll. in A. *Hydrochlorid*, F. ca. 105°. — Die folgenden Jodide (nach I.) werden aus Dialkylpyrazol u. Alkyljodid (100°, 1 Tag) dargestellt u. aus A. umkrystallisiert. Zur Spaltung werden sie über ihren F. erhitzt, der Rückstand dest., die Spaltbasen mittels der Pikrate getrennt. — *1,2,3-(= 1,2,5)-Trimethylpyrazoliumjodid*. Aus dem Gemisch der Dimethylpyrazole. F. 256°. — *1,5-Dimethylpyrazoljodäthylat*, $C_7H_{13}N_2J$, Prismen, F. 124—125°. — *1-Äthyl-5-methylpyrazoljodmethylat*, $C_7H_{13}N_2J$, aus A. + Ä., F. 173°. Zers. sich an der Luft. — *1-Benzyl-5-methylpyrazoljodmethylat* oder *1,3-Dimethylpyrazoljodbenzylat*, $C_{12}H_{15}N_2J$, Blättchen, F. 169—170°. Entsprechendes *Pikrat*, hellgelbe Nadeln aus W., F. 128—129°. — *1-Benzyl-3-methylpyrazoljodmethylat* oder *1,5-Dimethylpyrazoljodbenzylat*, $C_{12}H_{15}N_2J$, Kryställchen, F. 154°. Entsprechendes *Pikrat*, dunkelgelbe Blättchen aus W., F. 132°. — *1-Äthyl-5-methylpyrazoljodbenzylat*, $C_{13}H_{17}N_2J$, Prismen, F. 150—151° (vgl. v. AUWERS u. BROCHE, l. c.). — *1-Äthyl-3-methylpyrazoljodbenzylat*, $C_{13}H_{17}N_2J$, Krystalle, F. 138°. Entsprechendes *Pikrat*, hellgelb, aus W., F. 85—86°. — *1,3- u. 1,5-Dimethylpyrazol-5(3)-carbonsäuremethylesterjodmethylat*, $C_8H_{13}O_2N_2J$ (II.). Aus dem Estergemisch. Blättchen, F. 172°.

Alkylierung des 3(5)-Methylpyrazols. Methylierung mit CH_3J u. sd. $NaOCH_3$-Lsg. (3 Stdn.), CH_3OH abdest., Rückstand nach Zusatz von W. ausäthern, Ä.-Rückstand fraktionieren. Geringer Vorlauf ist 1,3-Dimethylpyrazol, Hauptprod. ist *1,5-Dimethylpyrazol*, das über das Pikrat gereinigt wird. Obiges methylalkoh. Destillat enthält das mit CH_3OH flüchtige *1,3-Dimethylpyrazol*. Man dest. nach Zusatz von HCl den CH_3OH ab, zerlegt mit Lauge u. äthert aus. Im ganzen

entstehen etwa gleiche Mengen beider Basen, ebenso bei der Methylierung mit CH_3J allein bei 100°. — Bei der Äthylierung mit Alkali entstehen etwa gleiche Mengen *1,5-* u. *1,3-Äthylmethylpyrazol*, während sich ohne Alkali etwa doppelt soviel 1,3- wie 1,5-Deriv. bildet. Trennung durch die Pikrate. — Mit Benzylchlorid u. $NaOC_2H_5$, aber auch ohne letzteres entsteht fast nur *1-Benzyl-3-methylpyrazol*. Jedoch konnte aus der Pikratmutterlauge auch eine kleine Menge. *1-Benzyl-5-methylpyrazolpikrat* isoliert werden.

Kondensationen. *α-Bromcrotonaldehyd* u. Methylhydrazin geben nur *1,5-Dimethylpyrazol*. — *β-Äthoxycrotonaldehyddiäthylacetal*, Phenylhydrazin u. Soda in verd. A. liefern mit 85% Ausbeute *1-Phenyl-3-methylpyrazol*. — Aus demselben Acetal, Methylhydrazinsulfat u. Na-Acetat in verd. A. entstehen etwa gleiche Mengen *1,3-* u. *1,5-Dimethylpyrazol* (als Pikrate). — *Oxymethylenaceton* u. Methylhydrazin geben *1,3-* u. *1,5-Dimethylpyrazol*, in alkal. Lsg. im Verhältnis 9 : 5, in essigsaurer Lsg. im Verhältnis 5 : 4. — *Oxymethylenacetonbenzoat* wurde, um seine Struktur außer Zweifel zu stellen, mit $KMnO_4$ oxydiert. Erhalten: Benzoesäure u. Brenztraubensäure (als p-Nitrophenylhydrazon). Wird von Eg. allein nicht, von Eg.-H_2SO_4 sofort verseift. Liefert mit Phenylhydrazin nur *1-Phenyl-3-methylpyrazol*; mit Methylhydrazin *1,3-* u. *1,5-Dimethylpyrazol* in etwa gleichen Mengen; mit Benzylhydrazin in essigsaurer Lsg. überwiegend *1-Benzyl-3-methylpyrazol*, aber auch etwas *1,5-Deriv.*; mit Semicarbazid das *Semicarbazon*, $C_{12}H_{13}O_3N_3$, aus A., F. 181° (v. AUWERS u. DANIEL, Journ. f. prakt. Ch. [2] **110**. 260; C. **1925**. II. 1759, fanden 178—179°). — *Acetonoxalsäureäthylester* u. Methylhydrazin in wss.-alkal. Lsg. liefern *1,3-Dimethylpyrazol-5-carbonsäureäthylester*, $C_8H_{12}O_2N_2$, Öl, Kp.$_{10}$ 98°, ll., u. *1,5-Dimethylpyrazol-3-carbonsäureäthylester*, $C_8H_{12}O_2N_2$, Kp.$_{10}$ 154°, Krystalle aus Lg. F. 40—42°, ll. Verhältnis von 1,3 : 1,5 = ca. 1 : 2. Die Ester wurden zu den in der 6. Mitt. beschriebenen Säuren verseift. — Mit Phenylhydrazin liefert derselbe Ester nur *1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäure*, F. 106°, wasserfrei 136°. CLAISEN u. ROOSEN (LIEBIGS Ann. **278**. 288 [1894]) erhielten daneben sehr geringe Mengen der isomeren Säure. — *O-Äthylacetonoxalsäureäthylester* oder *α-Äthoxy-β-acetylacrylsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_4$. Darst. nach CLAISEN. Kp.$_9$ 125°, D.$^{20}{}_4$ 1,060, n_{He}^{20} = 1,4734, $E\Sigma$ für $D = +1{,}43$, für $\beta - \alpha = +93\%$. Oxydation mit $KMnO_4$ liefert Brenztraubensäure. Gibt mit Methylhydrazin *1,3-* u. *1,5-Dimethylpyrazol-5(3)-carbonsäureäthylester* im Verhältnis 1,3 : 1,5 = ca. 1 : 6; mit Phenylhydrazin ein Öl vom Kp.$_{18}$ 180—182°, daraus durch Verseifung *1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-carbonsäure*, F. 184° statt 189—190°, aus dieser *1-Phenyl-3-methylpyrazol*. Außerdem wurde eine Substanz vom F. 195° erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1282—1302. Marburg, Univ.) LINDENBAUM.

C. A. Rojahn und **Hans Erich Kühling**, *Beitrag zur Kenntnis der Rosenmundschen Aldehydsynthese im heterocyclischen System. Über 1-Methylpyrazol-3-, -4- und -5-aldehyde.* (Vgl. ROJAHN u. Mitarbeiter, LIEBIGS Ann. **445**. 296; C. **1926**. I. 933 u. vorangehende Arbeiten.) Nachdem sich gezeigt hatte, daß N-phenylierte Carbonsäurechloride der Pyrazolreihe nach dem Verf. von ROSENMUND relativ glatt zu Aldehyden reduziert werden können, versuchten Vff. festzustellen, ob dies auch dann noch möglich ist, wenn der am N befindliche H nicht oder durch Alkyl substituiert ist. Die Unters. des ersten Falles scheiterte daran, daß Pyrazolcarbonsäuren mit freier NH-Gruppe auf keine Weise in die Chloride übergeführt werden konnten. Die 4-Carbonsäuren bleiben unverändert, die 3(5)-Carbonsäuren gehen in die Anhydride über. Wird aber in denselben Säuren die NH-Gruppe methyliert (vgl. ROJAHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 607; C. **1926**. I. 3230), so lassen sich die Säurechloride mit $SOCl_2$ leicht darstellen. Vielleicht hängt dies teilweise — früheren Beobachtungen entsprechend — mit den tieferen FF. der methylierten Säuren zusammen. Vor Überführung in die Aldehyde müssen die Chloride sehr sorgfältig vom anhaftenden $SOCl_2$ befreit werden. Während die 3(5)-Carbonsäurechloride leidlich gute Ausbeuten

an Aldehyden geben, lieferte das einzige untersuchte 4-Carbonsäurechlorid nur Spuren Aldehyd, als Hauptprod. vielmehr das Säureanhydrid. Ähnliches ist bei den früheren Arbeiten beobachtet worden. In einem Falle wurde — wie ebenfalls schon mehrfach festgestellt — die COCl-Gruppe teilweise ganz eliminiert u. durch H ersetzt. — Die dargestellten Aldehyde geben die bekannten Rkk., bilden jedoch keine Bisulfitverbb.

Versuche. *3,5-Dimethylpyrazol-4-carbonsäureäthylester.* Aus Diacetessigester u. N_2H_4-Hydrat u. verd. Essigsäure (Kühlung). — *1,3,5-Trimethylpyrazol-4-carbonsäureäthylester,* $C_9H_{14}O_2N_2$. 1. Aus dem vorigen mit CH_3J in sd. $NaOC_2H_5$-Lsg. oder besser mit $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH. 2. Aus Diacetessigester, Methylhydrazinsulfat u. wss. NaOH. Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 37°, ll. in A., Ä., Chlf., wl. in Bzl., swl. in PAe. — *Freie Säure,* $C_7H_{10}O_2N_2$. Mit alkoh. KOH. Nadeln aus W., F. 217°, l. in A., Bzl., wl. in Ä. Liefert beim Erhitzen über den F. *1,3,5-Trimethylpyrazol*; *Pikrat,* $C_{12}H_{13}O_7N_5$, Nadeln aus W., F. 144—145°. — *Chlorid,* $C_7H_9ON_2Cl$. Mit $SOCl_2$ (110°, 5 Stdn.). $Kp._{12}$ 140—150°, Nadeln aus PAe., F. 67—68°, ll. in Ä., von stechendem Geruch, zersetzlich. — *Amid,* $C_7H_{11}ON_3$. Mit NH_3-Gas in Ä. Aus Chlf., krystallin., F. 200°. — *Anilid,* $C_{13}H_{15}ON_3$, aus A., F. 159°. — *Anhydrid,* $C_{14}H_{18}O_3N_4$. Durch Hydrieren von 5 g Chlorid in Xylol + 0,5 g 5%ig. $BaSO_4$-Pd (125—130°, 11 Stdn.). Das Rohprod. enthält Spuren Aldehyd (Ag-Spiegel). Krystalle aus Benzol-PAe., F. 143°. — *1,3,5-Trimethylpyrazol-4-aldehydsemicarbazon,* $C_8H_{13}ON_5$. Aus der filtrierten Xylollsg. vom vorigen Vers. mit alkoh. Semicarbazidhydrochloridlsg. u. K-Acetat (Wasserbad). Krystalle aus verd. A., F. 213—214°. — *1,3,4,5-Tetramethylpyrazol.* Das Hydrochlorid entsteht neben obigem Anhydrid u. setzt sich im oberen Teil des Rohres in Krystallen ab. Nach Zerlegung mit Alkali Überführung in das *Pikrat,* $C_{13}H_{15}O_7N_5$, aus W., F. 176—178°. — *3,5-Methylpyrazolcarbonsäureanhydrid,* $C_{10}H_{10}O_3N_4$. Aus der Säure (F. 236°) mit sd. $SOCl_2$ (10 Stdn.). Gelbliche Kryställchen aus Chlf., F. ca. 346°, zl. in sd. Eg., Chlf., wl. in A., Bzl., Xylol, unl. in Soda. — *4-Brom-3,5-methylpyrazolcarbonsäure,* $C_5H_5O_2N_2Br$. Aus der Säure mit Br in Eg. Aus verd. Essigsäure, feinkrystallin., F. 253°. — Die für die folgenden Säurechloride benötigten Säuren vgl. ROJAHN (l. c.). — *1,5-Dimethylpyrazol-3-carbonsäurechlorid,* $C_6H_7ON_2Cl$. $Kp._{13}$ 120 bis 125°, Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 60°, zersetzlich. — *Amid,* $C_6H_9ON_3$, aus verd. A., F. 177—178°. — *1,5-Dimethylpyrazol-3-aldehyd,* $C_6H_8ON_2$. Aus 5 g Chlorid mit 1 g, dann noch 0,5 g Katalysator (17 Stdn.). $Kp._{13}$ 115—120°, Nadeln aus PAe., F. 56°. — *Semicarbazon,* $C_7H_{11}ON_5$, aus verd. CH_3OH, F. 201°. — *Oxim,* $C_6H_9ON_3$, Nadeln aus CH_3OH, F. 177—178°. — *Aminoguanidonnitrat,* $C_7H_{13}O_3N_7$, Nadeln aus W., F. 200°. — *1,3-Dimethylpyrazol-5-carbonsäurechlorid,* $C_6H_7ON_2Cl$. Trennung von der Säure durch k. Xylol. $Kp._{12}$ 75—80°, erstarrt unter 20°, zersetzlich. — *Amid,* $C_6H_9ON_3$, aus verd. A., F. 165°. — *1,3-Dimethylpyrazol-5-aldehyd,* $C_6H_8ON_2$, $Kp._{12}$ 80—83°, an der Luft in die Säure übergehend. — *Semicarbazon,* $C_7H_{11}ON_5$, aus verd. CH_3OH, F. 206°. — *Oxim,* $C_6H_9ON_3$, Nadeln aus verd. CH_3OH, F. 148°. — *Aminoguanidonnitrat,* $C_7H_{13}O_3N_7$, aus verd. HNO_3-haltigen CH_3OH, F. 159°. — Bei der Darst. des Aldehyds entsteht außerdem *1,3,5-Trimethylpyrazol,* teils als Hydrochlorid (Nadeln im oberen Teile des Rohres), teils frei als zähes, gelbes Öl, $Kp._{12}$ 185—190°. *Pikrat,* $C_{12}H_{13}O_7N_5$, F. 133° (KNORR). [Oben geben Vff. für dasselbe Pikrat F. 144—145° an! D. Ref.] — *4-Methylpyrazol-3(5)-carbonsäureanhydrid,* $C_{10}H_{10}O_3N_4$. Aus der Säure (F. 218—220°) mit $SOCl_2$ (Rohr, 100°, 4 Stdn.). Krystalle, F. über 320°. — *1,4-Dimethylpyrazol-3-carbonsäurechlorid,* $C_6H_7ON_2Cl$, $Kp._{20}$ 90—95°, Krystalle, F. 40°. — *Amid,* $C_6H_9ON_3$, aus verd. A., F. 164°. — *Anilid,* $C_{12}H_{13}ON_3$, aus verd. A., F. 127°. — *1,4-Dimethylpyrazol-3-aldehyd,* $C_6H_8ON_2$. Darst. bei 135° (18 Stdn.), mehrmals Katalysator zugeben. Krystalle aus Bzl.-PAe., F. 126—127°, ll. in A., Bzl., zl. in Xylol, wl. in Ä., PAe. — *Semicarbazon,* $C_7H_{11}ON_5$, Nadeln aus verd. CH_3OH, F. 216°. — *Aminoguanidonnitrat,* $C_7H_{13}O_3N_7$, Nadeln aus HNO_3-haltigem W., F. 158° unter Aufschäumen. — Bei der Darst. des Aldehyds entsteht außerdem etwas *1,4-Dimethylpyrazol* als

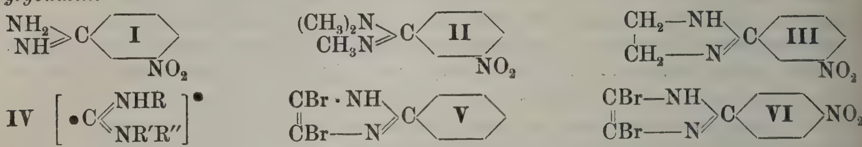
Hydrochlorid (in den oberen Teilen des Rohres). Daraus nach Zerlegung mit Soda das *Pikrat*, $C_{11}H_{11}O_7N_5$, aus W., F. 165° (vgl. ROJAHN, l. c.). — *Jodmethylat*, $C_6H_{11}N_2J$. Mit CH_3J u. Bzl. (100°, 6 Stdn.). Nadeln aus A.-Bzl., F. 187°, ll. in W., A., wl. in Bzl., fast unl. in Ä. — *1,4-Dimethylpyrazol-5-carbonsäurechlorid*, $C_6H_7ON_2Cl$, Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 73—74°. — *Amid*, $C_6H_9ON_3$, Prismen aus W., F. 158—160°. — *Anilid*, $C_{12}H_{13}ON_3$, Nadeln aus A., F. 94°. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **264**. 337—47.) LINDENBAUM.

C. A. Rojahn und **Joseph Schulten**, *Beitrag zur Kenntnis der Rosenmundschen Aldehydsynthese bei stickstoff- und schwefelhaltigen Substanzen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Unterss. wurden auf die *Thiophen-*, *Pyridin-* u. *Chinolinreihe* ausgedehnt. Da S- u. N-haltige Verbb. bekannte Katalysatorgifte sind, waren gute Erfolge nicht zu erwarten. Die Verss. haben dies bestätigt. Erschwerend wirkt außerdem, daß die Säurechloride der Pyridin- u. Chinolinreihe meist nicht frei von ihren Hydrochloriden erhalten werden können u. in Xylol wl. sind, so daß nur ihre Suspensionen reduziert werden können. In allen Fällen kommt die Red. bald zum Stillstand u. kann auch durch Zugabe neuen Katalysators nicht zu Ende geführt werden. Man erhält daher nur geringe Mengen oder Spuren von Aldehyden. In einigen Fällen bilden sich wieder erhebliche Mengen der betreffenden Säureanhydride. Vff. erklären dies damit, daß ein Teil der Chloride bis zum KW-stoff reduziert wird, wobei natürlich 1 Mol. W. entsteht. Letzteres führt unverändertes Chlorid in Anhydrid über. — *α-Phenylcinchoninsäurechlorid* soll nach D. R. P. 252 643 bei 230°, nach ROSENMUND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 2893; C. **1922**. I. 352) bei 81—82° schm. Letztere Angabe ist richtig, während das nach der Patentschrift erhaltene Prod. aus dem unreinen Hydrochlorid des Säurechlorids besteht.

Versuche. *α-Thiophencarbonsäurechlorid* (Kp. 201—203°) gibt, in Xylol + $BaSO_4$-Pd bei 130—140° reduziert, wobei nach 15 Stdn. die berechnete Menge HCl abgespalten ist, ein Prod. von $Kp._{12}$ 130—150°, teils ölig, teils krystallisiert. Der ölige Teil liefert 10—15% *α-Thiophenaldehyd*, identifiziert als Semicarbazon, F. 216° (Zers.), u. Oxim, F. 133°. Die Krystalle bestehen aus *α-Thiophencarbonsäureanhydrid*, $C_{10}H_6O_3S_2$, aus PAe., F. 61°. — *Dibrom-α-thiophencarbonsäurechlorid* ($Kp._{15}$ 75—77°, F. 36°), liefert sehr wenig *Dibrom-α-thiophenaldehyd*. *Semicarbazon*, $C_6H_5ON_3Br_2S$, Krystalle aus A., F. 248°. *Oxim*, aus A., F. 139°. — *α-Picolinsäurechlorid* (Mischung mit seinem Hydrochlorid, F. 215—220°) gibt Spuren *Aldehyd*. Semicarbazon, F. 241°. Oxim, F. 215°. Außerdem entsteht etwas *Pyridin*. — *Isonicotinsäurechlorid* (Mischung mit seinem Hydrochlorid, F. unscharf ca. 260°) gibt Spuren *Aldehyd*. Semicarbazon (?), aus A., F. ca. 258°. — *α-Phenylcinchoninsäurechloridhydrochlorid*, $C_{16}H_{11}ONCl_2$. Aus der Säure mit sd. $SOCl_2$ (7 Stdn.). Citronengelb, F. ca. 153° (Zers.). Gibt mit NH_4OH das bekannte *Amid* vom F. 195°. — *Anilid*, $C_{22}H_{16}ON_2$. Aus dem nach ROSENMUND dargestellten Chlorid. Krystalle aus A., F. 198°, wl. in A., swl. in W., PAe. — *Phenylhydrazid*, $C_{22}H_{17}ON_3$, aus Eg., F. 215°. — Bei der Red. des Chlorids gelang es nicht, die berechnete Menge HCl abzuspalten. Hauptprod. (30—40%) ist *α-Phenylcinchoninsäureanhydrid*, $C_{32}H_{20}O_3N_2$, Nadeln aus Bzl., F. 185°. — *Jodmethylat*, $C_{34}H_{26}O_3N_2J_2$. In wenig Bzl. bei 130°, mit Ä. fällen. Krystalle, F. 132°. — *α-Phenylcinchoninaldehyd* bildet sich nur in sehr geringer Menge u. wurde selbst nicht isoliert. — *Oxim*, $C_{16}H_{12}ON_2$, Krystalle aus A., F. 126—127° (Zers.), l. in A., Bzl., Essigester, unl. in W. — *Aminoguanidonnitrat*, $C_{17}H_{16}O_3N_6$, Krystalle aus W., F. 141° (Zers.). (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **264**. 348—55. Braunschweig, Techn. Hochsch.) LB.

Robert Forsyth, **Vishvanath Krishna Nimkar** und **Frank Lee Pyman**, *Die Nitrierung des Benzamidins.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **125**. 2484; C. **1925**. I. 964). Benzamidin liefert, wie früher (l. c.) angegeben, nitriert 90% an *m-Nitrobenzamidin* (I), Benztrimethylamidin analog 80% an *m-Nitrobenztrimethylamidin* (II). 2-Phenyl-4,5-dihydroglyoxalin 80% an *2-m-Nitrophenyl-4,5-dihydroglyoxalin* (III).

Dagegen haben PYMAN u. STANLEY (l. c.) gefunden, daß 2-Phenylglyoxalin u. seine 4 (5)-Monocarbonsäuren im wesentlichen die p-Nitroverbb. geben, während 2-Phenylglyoxalin-4,5-dicarbonsäure das m-Deriv. liefert. Vff. glauben die Verhältnisse aus der Annahme erklären zu können, daß das Amidinion **IV**, welches in den Salzen des Benzamidins, Benztrimethylamidins u. 2-Phenyl-4,5-dihydroglyoxalins enthalten ist, stark m-dirigierend wirkt, indem das N-Atom einen dem Carboxylsauerstoff ähnlichen Einfluß ausübt. In den bas. 2-Phenylglyoxalinen ist der Einfluß des N-Atoms unterdrückt u. das Glyoxaliniumion bewirkt eine o,p-Direktion, bedingt durch den aromat. Komplex als ganzes. Ferner aus *4,5-Dibrom-2-phenylglyoxalin* (**V**) *4,5-Dibrom-2,p-nitrophenylglyoxalin* (**VI**) u. aus *4-(5)-Brom-2-phenylglyoxalin 4 (5)-Brom-2,p-nitrophenylglyoxalin.*



Versuche. *Benzamidinnitrat* (BEILSTEINS Angabe beruht auf einem Irrtum, in Jahresber. **1888**. 1133 wird über das Nitrit berichtet), aus A., F. 128° (sämtliche FF. sind korr.) liefert mit konz. H_2SO_4 behandelt *m-Nitrobenzamidin, Hydrochlorid,* aus A., F. 251°, Sintern bei 248°. *Benztrimethylamidinnitrat,* $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HNO_3$, aus A., F. 195 bis 196° (aus Dimethylamidobenzmethylimidinhydrojodid u. $AgNO_3$), liefert wie oben *m-Nitrobenztrimethylamidin* (**II**), *Hydrojodid,* $C_{10}H_{13}O_2N_3 \cdot HJ$, aus A., F. 243—246°, wl. in W. u. k. A., ll. in Aceton. 2-Phenyl-4,5-dihydroglyoxalin vom F. 102—103° (aus Dibenzoyläthylendiamin u. HCl bei 250°), liefert zwei Nitrate von den FF. 118 bis 119° u. 123°. Mit konz. H_2SO_4 entsteht aus dem Nitrat *2,m-Nitrophenyl-4,5-dihydroglyoxalin* (**III**), *Hydrochlorid,* $C_9H_9O_2N_3 \cdot HCl$, mit $1H_2O$, F. wasserfrei 249—251°. *Hydrojodid,* F. 207—209°, wl. in W., *Pikrat,* aus W. oder A., F. 224—225°. Die Bromierung des 2-Phenylglyoxalins in Chlf. führt zu *4,5-Dibrom-2-phenylglyoxalin,* $C_9H_6N_2Br_2$ (**V**), aus Aceton Zers. bei 141°, unl. in k. W., ll. in A. u. Aceton, *Hydrochlorid,* F. 235—237°, *Pikrat,* F. 170—172°. Die Nitrierung von **V** gibt *4,5-Dibrom-2,p-nitrophenylglyoxalin,* $C_9H_5O_2N_3Br_2$ (**VI**), aus A., F. 220—222°, unl. in k. W., ll. in A., Aceton u. Ä. Ferner *4,5-Dibrom-2,o(m)-nitrophenylglyoxalin,* aus verd. A., F. 181—182°. **V** liefert mit Na-Bisulfit reduziert *4 (5)-Brom-2-phenylglyoxalin,* $C_9H_7N_2Br$, aus verd. A., F. 206—207°, wl. in h. W., ll. in A. u. Aceton, l. in Ä., *Hydrochlorid* mit $1H_2O$, F. wasserfrei 118—119°, *Pikrat,* F. 164—165°. Die Nitrierung führt zu *4 (5)-Brom-2,p-nitrophenylglyoxalin,* $C_9H_6O_2N_3Br$, aus Eg., F. 222—223°, unl. in W., ll. in A., Ä. u. Aceton, l. in Chlf. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 800—08. Manchester, Univ.) TAUBE.

Emil Fromm, *Über Harnstoffabkömmlinge.* I. *Versuche zum Beweis der Konstitution von Cyanamidabkömmlingen* (von **Emil Fromm**, **Regine Kapeller** und **Leo Pirk**). Studien in der Hydantoinsäurereihe (mit **L. Chajkin**). Es wird der Beweis der Konst. der *Cyanguanidoessigsäure* erbracht, als welche die von FROMM u. KAPELLER (LIEBIGS Ann. **442**. 130; C. **1925**. I. 2443) aus Natriumcyanamid u. chloressigsaurem Na als Hauptprod. erhaltene *Dicyandiamidoessigsäure,* $C_4H_6O_2N_4$, angesprochen wird. Die Beobachtungen von FROMM u. KAPELLER sind gut mit den tautomeren Formeln 2 u. 3 von den für Cyanguanidoessigsäure möglichen 3 tautomeren Formeln 1. $N \vdots C \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, 2. $N \vdots C \cdot N : C(\cdot NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, 3. $N \vdots C \cdot NH \cdot C(:N \cdot CH_2 \cdot COOH) \cdot NH_2$ zu erklären; nach vorliegenden Verss. kann sie auch nach 3. reagieren, da sie nach Gleichung **I** in Cyanhydantoinsäure übergeht. Die Formel der Cyanguanidoessigsäure wird durch Beweis der der Cyanhydantoinsäure erbracht; der Nachweis der Konst. dieser dadurch, daß nach Gleichung **II**—**IV** *Biuretessigsäure* (**II**), *Allophanylessigsäuremonoäthylester* (**III**) u. *Cyanhydantoinsäure* (**IV**)

beim Kochen mit Ätzbaryt unter B. von Hydantoinsäure zerfällt. — Eine Wiederholung der Verss. von EPPINGER (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 291; C. **1905**. I. 946) zeigte, daß die dort als *Biuretessigsäureäthylester* vom F. 127° (aus Hydantoinsäureäthylester + Kaliumcyanat) beschriebene Verb. verunreinigter *Hydantoinsäureäthylester*, das daraus hergestellte u. für *Biuretacetamid* gehaltene Prod. stark verunreinigtes *Hydantoinsäureamid* ist. Die von EPPINGER als Hydantoinsäureamid aus Hydantoinsäureäthylester + wss. NH_3 erhaltene Verb. vom F. 180° ist ein recht unreines Prod. u. der daraus vermeintlich erhaltene *Glykolyldiharnstoff* (F. 158°) ist verunreinigtes Hydantoinsäureamid u. aus der Literatur zu streichen. Danach gelingt es zwar leicht, Cyansäure an Amine anzulagern u. Aminocyanate in die entsprechenden Harnstoffe umzuwandeln, aber nicht, Cyansäure an Säureamide zu kuppeln u. aus diesen komplizierte u. acidylierte Farbstoffe zu gewinnen.

I $N⋮C\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NHCH_2\cdot COOH + H_2O =$
$NH_3 + N⋮C\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOH$

II $2NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2COOH + 3Ba(OH)_2 =$
$2H_2O + 2NH_3 + 2BaCO_3 + (NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2COO)_2Ba$

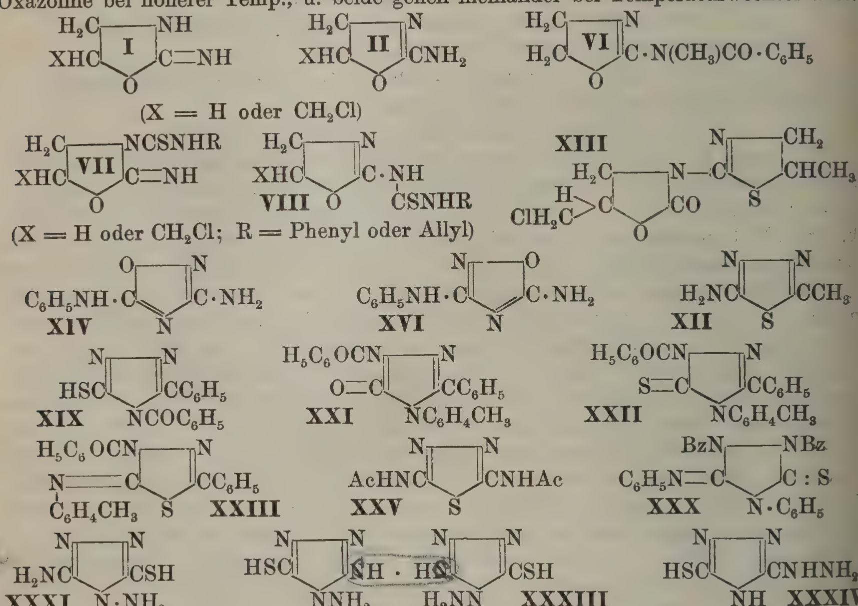
III $2C_2H_5OOC\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2COOH + 3Ba(OH)_2 =$
$2H_2O + 2C_2H_5OH + 2BaCO_3 + (NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2COO)_2Ba$

IV $2N⋮C\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2COOH + 3Ba(OH)_2 =$
$2BaCO_3 + 2NH_3 + (NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2COO)_2Ba$

Versuche: *Cyanhydantoinsäure*, aus Cyanguanidoessigsäure in sd. verd. H_2SO_4 oder Oxalsäure oder HCl; weiße Blättchen, aus h. W., Zers. beginnt bei 250°, vollständig bei 255—257°; l. in NaOH,NH_3; unl. in anorgan. Lösungsmm. Bleibt mit k. alkoh. HCl unverändert, spaltet bei hohen Tempp. unter Druck 2N als NH_3 ab. *Allophanylessigsäurediäthylester*, $C_8H_{14}O_5N_2 = C_2H_5OOC\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, aus Kaliumcyanat u. Chloressigester mit sd. absol. A. neben dem Monoäthylester; Schuppen, aus A., F. 120—121°; ll. in h. W.; sll. in Ä., Chlf., Bzl.; wird durch sd. Anilin unter Abspaltung von s. Diphenylharnstoff zers. Ist wahrscheinlich der Äthylester der von SAITZEW (LIEBIGS Ann. **135**. 229) wohl irrtümlich für *ω-Carboxyhydantoinsäureäthylester*, $C_6H_{10}O_5N_2 = HOOC\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2COOC_2H_5$, gehaltenen Säure, die als freie Carbaminsäure kaum existenzfähig sein dürfte; der Verb. von SAITZEW muß die Formel des *Allophanylessigsäuremonoäthylesters*, $C_6H_{10}O_5N_2$ (vgl. Gleichung **III**), zukommen. Dieser entsteht aus dem Diäthylester + h. $^2/_1$-n. NaOH (1 Äquivalent) + $^1/_1$-n. HCl; Nadeln aus W., F. 191°; sll. in Aceton, ll. in A., l. in Ä., unl. in den meisten anderen organ. Lösungsmm.; entsteht auch aus dem Allophanyläthylesteracetamid + $NaNO_2$-Lsg. + HCl. — *Hydantoinsaures Ba*, $C_6H_{10}O_6N_4Ba + 2H_2O$; hygroskop., in W. ll. Pulver. — *Allophanyläthylesteracetamid*, $C_6H_{11}O_4N_3 = C_2H_5OOC\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2CO\cdot NH_2$, aus dem Diäthylester + 25%ig. wss. NH_3; Nadeln, aus W., F. 195°; wl. in A., Aceton, unl. in den übrigen organ. Lösungsmm. — *Biuretacetamid*, $C_4H_8O_3N_4 = NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2CO\cdot NH_2$, aus Allophanyläthylesteracetamid oder aus Allophanylessigsäurediäthylester mit 25%ig. NH_3; aus W., F. 225° (Zers.); gibt Biuretrk.; unl. in A., Ä. etc.; wird durch Nitrit in saurer Lsg. u. Bromlauge nach HOFMANN vollständig zers. — *Biuretessigsäure*, $C_4H_7O_4N_3$, aus dem Monoäthylester + 25%ig. wss. NH_3; aus W., F. 184—186° (Zers.); wl. in A., swl. in Ä., unl. in den übrigen organ. Lösungsmm. Gibt mit sd. absol. A. u. H_2SO_4 den *Äthylester*, $C_6H_{11}O_4N_3$; Nadeln, aus W., F. 168°; ll. in A., Ä., Chlf. — Das NH_4-Salz der Biuretessigsäure gibt beim Erhitzen das Biuretacetamid.

Über Abkömmlinge von 2-μ-Amidooxazolin u. 2-μ-Amido-5-chlormethyloxazolin (mit **A. Hahn** und **Th. Leipert**). Es werden Umsetzungen der von FROMM u. a. (l. c.) beschriebenen Oxazoline beschrieben u. der Mechanismus der Tautomerisierung derselben untersucht. — Sie können in 2 tautomeren Formen **I** u. **II** auftreten. Das mit CH_3J erhaltene Jodhydrat leitet sich von **II** ab. — Mit Senf-

ölen entstehen aus jedem Oxazolin u. jedem Senföl je 2 Prodd. derselben Zus., je nachdem man die Stoffe bei niederer oder bei hoher Temp. aufeinander wirken läßt. Dabei handelt es sich um die beiden Stellungsisomeren **VII** u. **VIII**; **VII** geht beim Erhitzen in Lösungsmm. über ihren F. in **VIII** über. Der Reaktionsverlauf ist der folgende: Bei niederer Temp. entsteht der Sulfoharnstoff der sek. Base **I**; als Sulfoharnstoff spaltet er sich schon bei 40° in Base u. Senföl; über 80° geht die sek. Base in die primäre über, die sich bei dieser Temp. mit dem vorhandenen Senföl wieder zum beständigen Sulfoharnstoff **VIII** vereinigt. Die beiden Formeln **I** u. **II** entsprechen nicht ebenso zwei verschiedenen isomeren Verbb. wie **VII** u. **VIII**, indem **I** die labile, bei niedriger Temp. beständige Form sei, die sich beim Erhitzen auf 80° u. darüber in die stabile Form umlagert, sondern, da man beim Erhitzen des Oxazolins auf 80° oder darüber nach dem Erkalten daraus wieder mit Senföl den instabilen, niedrigschmelzenden Harnstoff (nach Verss. von Friedenthal, noch nicht veröffentlicht) erhält, ist Formel **I** der Ausdruck für die Oxazoline bei niederer Temp., **II** der für die Oxazoline bei höherer Temp., u. beide gehen ineinander bei Temperaturwechsel über.



(X = H oder CH_2Cl)

(X = H oder CH_2Cl; R = Phenyl oder Allyl)

Versuche: 2-μ-Amidooxazolin u. seine Abkömmlinge (von **Auguste Hahn**). *2-μ-Amidooxazolinacetat*, $C_5H_{10}N_2O_3$, aus Amidooxazolin in absol. A. + Eg.; Nadeln, F. 135°. — *2-μ-Methylamidooxazolinjodhydrat*, $C_4H_9ON_2J$, aus 2-μ-Amidooxazolin in absol. $CH_3OH + CH_3J$; Krystalle, aus absol. A., F. 179°; sll. in W. — *2-μ-Methylamidooxazolinbenzoat*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$ (**VI**), aus dem Jodhydrat in Alkali durch Benzoylieren; Nadeln, aus A., F. 166°. — *Oxazolidonyl-3-phenylsulfoharnstoff-2-imid*, $C_{10}H_{11}ON_3S$ (**VII**), aus äquimol. Mengen Phenylsenföl u. 2-μ-Amidooxazolin; aus A. bei 70°, F. 76°, erstarrt bei höherem Erhitzen u. schm. dann bei 161°; riecht beim Kochen mit A. nach Phenylsenföl. Gibt mit sd. Anilin Sulfocarbanilid, F. 153°. Die Spaltung des Sulfoharnstoffs in alkoh. Lsg. ist bei 40° vollständig; die freie Base kann titrimetr. bestimmt werden. — *Oxazolidonyl-3-phenylsulfoharnstoff*, $C_{10}H_{10}O_2N_2S$, aus dem Imid + verd. H_2SO_4; weiße Nadeln, aus A., F. 105°. — *2-μ-Amidooxazolinyl-2-phenylsulfoharnstoff*, $C_{10}H_{11}ON_3S$ (**VIII**), aus dem Imid vom F. 76° in sd. A. oder beim Erhitzen über seinen F.; F. 161°. — *Sulfat*, $C_{10}H_{13}N_3O_5S_2$, F. 171°; entsteht aus beiden

isomeren Sulfoharnstoffen in absol. A. + konz. H_2SO_4. — *Oxazolidonyl-3-allylsulfoharnstoff-2-imid*, $C_7H_{11}ON_3S$ (**VII**); aus 2-μ-Amidooxazolin in A. + Allylsenföl; weiße Nadeln, aus A. (dabei Geruch nach Allylsenföl), F. 101°. — *Dibromid*, $C_7H_{11}ON_3SBr_2$, B. in Chlf. + Br; Blättchen, aus A., F. 200° (Zers.). — *Oxazolidonyl-3-allylsulfoharnstoff*, $C_7H_{10}O_2N_2S$, aus dem Imid + verd. H_2SO_4; Nadeln, aus A., F. 65°. — *Dibromid*, $C_7H_{10}O_2N_2SBr_2$, aus A., F. 159°. — *2-μ-Amidooxazolinyl-2-allylsulfoharnstoff*, $C_7H_{11}\cdot ON_3S$, aus dem Imid in sd. Amylalkohol; Nadeln, aus A., F. 121°. — 2-μ-Amido-5-chlormethyloxazolin (von **Theodor Leipert**). *2-Amino-5-brommethyloxazolin*, aus Dinatriumcyanamid + Dibromhydrin in W.; Krystalle, aus W.; F. 120°. — *2-Amino-5-jodmethyloxazolin* (*Jodäthylpseudoharnstoff*), $C_4H_7ON_2J$, aus Dinatriumcyanamid + Dijodhydrin; Nadeln, aus h. W., F. 129°; verfärbt sich nach monatelangem Stehen nur schwach. — *Allylharnstoff* gibt das entsprechende Jodhydrat, das mit NaOH die freie Base vom F. 112° gibt; ist sehr zersetzlich, bräunt sich unter seinem F. Die nach beiden Verff. hergestellten Basen geben ident. *Thiokresylderivv.*, F. 148°. — *Monoacetyl-5-chlormethyloxazolinacetat*, $C_8H_{13}O_4N_2Cl$, aus 2-μ-Amido-5-chlormethyloxazolin + Na-Acetat, Essigsäureanhydrid u. konz. H_2SO_4; Krystalle, aus absol. A., F. 180°; beim Kochen mit 2 Äquivall. Na_2CO_3 wird Essigsäure u. die Acetylgruppe abgespalten, so daß in der Lsg. die freie Base titriert werden kann. — *Monoacetyl-5-brommethyloxazolinacetat*, $C_8H_{13}O_4N_2Br$, aus absol. A., F. 167,5°. — *5-Chlormethyl-2-imidoxazolinyl-3-phenylthioharnstoff*, $C_{11}H_{12}ON_3ClS$ (**VII**), aus Chlorbase + Phenylsenföl; aus w., nicht sd. A., F. 78°; ist bei 40° in A. bereits vollständig in freie Chlorbase u. Phenylsenföl zerfallen. — *5-Chlormethyloxazolinyl-2-phenylthioharnstoff*, $C_{11}H_{12}ON_3ClS$ (**VIII**), aus Chlorbase + Phenylsenföl in sd. A.; aus absol. A., F. 159°, oder aus dem Isomeren + sd. 50%-ig. A. — *5-Chlormethyloxazolidonyl-3-phenylthioharnstoff*, $C_{11}H_{11}N_2O_2ClS$, aus dem Imid **VII** + verd. H_2SO_4; Nadeln, aus h. A. + w. W., F. 124°; ll. in Bzl., Ä., Chlf. — *5-Chlormethyl-2-imidoxazolinyl-3-allylthioharnstoff*, $C_8H_{12}N_3OSCl$ (**VII**), Nadeln, aus w. A., F. 84°; ist beständiger als das Phenylderiv.; wird bei kurzer Einw. von sd. A. nicht verändert; l. in fast allen organ. Mitteln. — *Dibromid*, $C_8H_{12}N_3OSClBr_2$, weiße amorphe M., ll. in A., W., unl. in organ. Lösungsmm., F. 130° (unscharf). — *5-Chlormethyloxazolinyl-2-allylthioharnstoff*, $C_8H_{12}N_3OSCl$ (**VIII**), Nadeln, aus verd. A., F. 125°; l. in h. W., Bzl., unl. in Chlf. — *5-Chlormethyloxazolidonyl-3-allylthioharnstoff*, $C_8H_{11}N_2O_2ClS$, Nadeln, aus h. A. + w. W., F. 50°; l. in fast allen organ. Solventien. — *5-Chlormethyl-3-methylthiazolinyloxazolidon*, $C_8H_{11}N_2O_2ClS$ (**XIII**), aus 5-Chlormethyl-2-imidoxazolinyl-3-allylthioharnstoff oder dem entsprechenden Oxazolidonylderiv. mit konz. HCl unter Druck auf dem W.-Bad; aus h. A. + w. W., F. 100°; ll. in Chlf., Ä., unl. in Lg.

II. *Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf schwefelhaltige organische Verbindungen* (von **Emil Fromm** und **Paul Fantl**). (Vgl. LIEBIGS Ann. **348**. 144; C. **1906**. II. 792.) Hydroxylamin u. Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen (mit **Max Adler**). Hydroxylaminsulfat + $Ba(OH)_2$ gibt mit *Persulfocyansäure* in sd. W. H_2S,S u. Rhodanammonium. — *Phenylsulfurethansulfür* gibt mit $NH_2\cdot OH$ in sd. CH_3OH *Phenylsulfurethan*, $C_9H_{11}ONS$, F. 69° H_2S u. wenig NH_3. — *Thiobenzoylthioessigsäuredisulfid* reagiert nicht mit NH_2OH. — *Phenylguanidin*, aus salpetersaurem Formamidindisulfid u. 3 Moll. w. Anilin. — *Dibenzoylphenylguanidin*, $C_{21}H_{17}O_2N_3$, aus 96%ig. A., F. 187°. — *Pikrat*, $C_{13}H_{12}O_7N_6$, braungelbe Nadeln, aus sd. A., F. 222° (Zers.). — *asymm. Diäthylguanidin*, aus salpetersaurem Formamidindisulfid in A. + Diäthylaminchlorhydrat + NaOH in sd. W. — *Pikrat*, $C_{11}H_{16}O_7N_6$, hellgelbe Nadeln, aus sd. A., F. 220°. — *Formamidindisulfid* reagiert leicht mit NH_2OH unter Abgabe von H_2S u. NO_2; vielleicht entsteht *Oxyguanidin*. — *Benzoyldisulfid* gibt mit NH_2OH in sd. absol. CH_3OH wenig *Benzhydroxamsäure* u. hauptsächlich *Dibenzhydroxamsäure*, $C_{14}H_{11}O_3N$; weiße Nadeln, aus A., F. 160°. Die Rk. verläuft nach Gleichung **I** u. **II**, indem in erster Phase *Thiolbenzoesäure* entsteht.

I $C_6H_5CO\cdot S\cdot S\cdot COC_6H_5 + H_2NOH = C_6H_5CO\cdot NHOH + S + HS\cdot CO\cdot C_6H_5$

II $C_6H_5CO\cdot NHOH + HS\cdot CO\cdot C_6H_5 = H_2S + C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$

III $NH_2OH + H_2S = NH_3 + H_2O + S$ IV $2H_2NOH + 3O = 3H_2O + 2N$

Phenylthiuretchlorhydrat gibt mit NH_2OH in sd. CH_3OH anscheinend *5-Anilino-amino-(a,b)-furodiazol* (**XIV**) oder *3-Anilino-5-amino-(a,b)-furodiazol* (**XVI**). — *Nitra* $C_8H_8ON_4,HNO_3$, Blättchen, aus A., F. 210—215° (Zers.); wl. in W., Ä., ll. in sd. A. — Gibt mit w. gesätt. Barytlsg. NH_3, $BaCO_3$ u. Anilin. — *Chlorhydrat*, $C_8H_8ON_4,HCl,H_2O$ weiße Krystalle, aus verd. HCl, F. 137°; ist ohne Krystallwasser sehr hygroskop. — *Pikrat*, $C_8H_8ON_4,C_6H_3O_7N_3$, gelb, mikrokrystallin., aus 96%ig. A., F. 236° (Zers.). — *Dibenzoylverb.*, $C_8H_6ON_4(C_6H_5CO)_2$, weiße Nadeln, aus Chlf. + 96%ig. A., F. 168°. — *Nitrofurodiazolnitrat*, $C_8H_7ON_4\cdot NO_2,HNO_3$, aus Furodiazolnitrat + w. konz. HNO aus h. W., F. 205° (Zers.). — *Furodiazolbase*, $C_8H_8ON_4$, aus Chlorhydrat + Laug Tafeln, aus Ä., F. 130°, sll. — Bei der Rk. zwischen Phenylthiuret u. NH_2OH entste mehr S u. weniger H_2S als Gleichung **I** u. **II** entspricht. Besondere Unterss. ergabe daß freies *Hydroxylamin* H_2S bei Siedetemp. nach Gleichung **III** zu S oxydiert. — Zur *Best. des Hydroxylamins* wurde die Methode von Raschig (Liebigs Ann. **24** 190) modifiziert, indem durch Anwendung einer stark schwefelsauren Ferrisulfatls (50 g Ferrisulfat + 200 g H_2SO_4 pro l) die Rk. in Richtung der Rk. nach Gleichung **I** geleitet wurde. — *Hydrazodithiodicarbonamid* gibt mit NH_2OH (Verss. mit **M. Fenige** H_2S u. *3,5-Diamino-4-thio-1,2-diazol.-Monobenzalverb.*, F. 225°.

III. *Über Abkömmlinge der Thiosemicarbazide und Hydrazothiodicarbonami* (von **E. Fromm** und **Regine Kapeller**). (Vgl. Fromm u. a., Liebigs Ann. **43** 285. **442**. 150; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 970; C. **1924**. I. 335. **1925**. I. 2446. II. 18 Einw. von Säurechloriden auf Hydrazodithiodicarbonamid u. Thi semicarbazid (von **Mirjam Feniger**). *3,5-Dibenzoyldiamino-4-thio-1,2-diaz* $C_{16}H_{12}O_2N_4S$ (**XXV**), aus Hydrazodithiodicarbonamid in Pyridin mit C_6H_5COCl od beim Erhitzen mit überschüssigem C_6H_5COCl. — *3,5-Diacetyldiamino-4-thio-1,2-diaz* $C_6H_8O_2N_4S$, B. in Na-Acetatlsg. mit Essigsäureanhydrid. — *3,5-Diamino-4-thio-1, diazolrhodanat*, $C_3H_5N_5S_2$, aus dem Chlorhydrat mit Kaliumrhodanat in sd. W.; gel liche Krystalle, aus W., F. 208°. — *3-Phenyl-4-benzoyl-5-thio-1,2,4-triazol*, $C_{15}H_{11}ON$ (**XIX**), aus Thiosemicarbazid nach Schotten-Baumann oder in Pyridinlsg. oder n h. überschüssigem C_6H_5COCl; weiße Nadeln, aus A., F. 235°. — Gibt in 2 Äquivalent h. NaOH + 1 Äquivalent $C_6H_5CH_2Cl$ in A. das *Benzylderiv.*, $C_{22}H_{17}ON_3S$; aus A., F. 17 — Bei der Oxydation von Benzalthiosemicarbazon in wss. Suspension mit Fe erhält man nicht das *Aminophenylthiodiazol*, wie Young u. Eyre (Journ. Chem. S London **79**. 54; C. **1901**. I. 260) angeben, sondern das nicht benzoylierte *3-Phenyl-thio-1,2,4-triazol*, das mit dem von Young u. Eyre erhaltenen Prod. ident. ist. — *3-Phenyl-5-thiobenzyl-1,2,4-triazol*, $C_{15}H_{13}N_3S$, aus A., F. 160° (unscharf). — *3-Methyl-amino-4-thio-1,2-diazol* (**XII**), aus Thiosemicarbazid u. CH_3COCl im Überschuß (v Freund u. Meinecke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2516). — *Benzoylverb.*, $C_{10}H_9ON_3$ aus A., F. 250°. — *3-Methyl-5-amido-4-thio-1,2-diazolylphenylsulfoharnstoff*, $C_{10}H_{10}N_4S$ aus **XII** mit Phenylsenföl in sd. A.; weiße Nadeln, aus A., F. 230—255°; entsteht au aus Methylamidodiazolin.

Einw. von Benzoylchlorid auf 4-p-Tolylthiosemicarbazid (v **P. Krauß**). *4-p-Tolylthiosemicarbazid*, $C_8H_{11}N_3S$, aus A., F. 142°. — *Benzal-4-tolylthiosemicarbazon*, $C_{15}H_{15}N_3S$, aus A., F. 171°. — *Aceton-4-p-tolylthiosemicarbaz* $C_{11}H_{15}N_3S$, aus A., F. 142°. — 4-p-Tolylthiosemicarbazid gibt beim Benzoylieren na Schotten-Baumann neben 2 anhydrierten Dibenzoaten ein Tetra- u. ein Dibenzoa aus dem man durch sd. NaOH das *4-p-Tolylsemicarbazidtetrabenzoat*, $C_{36}H_{27}N_3O$ Blättchen, aus verd. A., F. 157—158° u. das *4-p-Tolylsemicarbaziddibenzoat*, $C_{22}H_{19}N_3O$ Nadeln, aus A., F. 239°, erhält. — Gibt mit $POCl_3$ das *2-Benzoyl-3-oxy-4-tolyl-5-phen 1,2,4-triazol*, $C_{22}H_{17}N_3O_2$ (**XXI**), aus verd. A., F. 139°. — *3-Tolylimino-5-phenyl-*

thio-1,2-diazolin, $C_{15}H_{13}N_3S$, aus 4-p-Tolylthiosemicarbazid mit h. C_6H_5COCl oder aus **XXIII** mit Ätzkali in h. A.; aus A., F. 201°. — *3-Tolylimino-5-phenyl-4-thio-1,2-diazolin-2-benzoat*, $C_{22}H_{17}N_3OS$ (**XXIII**), aus vorst. Verb. mit C_6H_5COCl oder aus 4-p-Tolylthiosemicarbazid mit h. C_6H_5COCl in großem Überschuß; aus A., F. 214°. — *3-Thio-4-tolyl-5-phenyl-1,2,4-triazol-2-benzoat*, $C_{22}H_{17}ON_3S$ (**XXII**), entsteht neben **XXIII** beim Benzoylieren von 4-p-Tolylthiosemicarbazid; aus A., F. 175—180°. — *3-Thio-4-tolyl-5-phenyl-1,2,4-triazol*, $C_{15}H_{13}N_3S$, aus **XXII** mit sd. alkoh. NaOH; F. 224—225°; l. in Alkali. Gibt mit $C_6H_5CH_2Cl$ eine *Benzylverb.*, $C_{22}H_{19}N_3S$; aus verd. A., F. 166°. — *Di-p-tolylhydrazodithiocarbonamid*, $C_{16}H_{18}N_4S_2$, aus 4-p-Tolylthiosemicarbazid in sd. A. mit p-Tolylsenföl; F. 205°; unl. in allen Lösungsmm. — *3-Thio-4-toluido-5-toluidino-1,2,4-triazol*, $C_{16}H_{16}N_4S$, aus p-Tolylhydrazodithiocarbonamid mit h. NaOH; aus A., F. 198°. — *Benzylderiv.*, $C_{23}H_{22}N_4S$, aus verd. A., F. 127°. — *3,5-Ditoluidino-4-thio-1,2-diazol*, $C_{16}H_{16}N_4S$, aus Di-p-tolylhydrazodithiodicarbonamid in h. A. mit alkoh. J-Lsg. + NaOH; Blättchen, aus A., F. 251°. — *Dibenzoat*, $C_{30}H_{24}O_2N_4S$, Nadeln, aus A., F. 217°.

Einw. von Säurechloriden auf Diphenylhydrazodithiodicarbonamid (von **M. Schwanenfeld**). *3,5-Dianilido-4-thio-1,2-diazol*, $C_{14}H_{12}N_4S$, aus Diphenylhydrazodithiodicarbonamid (**XX**) mit CH_3COCl in großem Überschuß; weiße Krystalle, aus A., F. 243°. — *Diacetat*, $C_{18}H_{16}O_2N_4S$, aus **XX** mit sd. Essigsäureanhydrid; weiße Krystalle, aus A., F. 227°; entsteht auch aus vorst. Verb., zu der es mit alkoh. KOH verseift wird. — *Dibenzoat*, $C_{28}H_{20}O_2N_4S$, aus **XX** mit der 5-fachen Menge sd. C_6H_5COCl; weiße Nadeln, aus A., F. 243°; wird beim kurzen Kochen mit KOH nicht verseift, bei langem zers. FROMM u. NERZ (LIEBIGS Ann. **433**. 2; C. **1924**. I. 190) geben fälschlich F. 198° an. — *4-Phenyl-3-anilido-5-thiobenzyl-1,2,4-triazol*, $C_{21}H_{18}N_4S$, aus Diphenylthiotriazol durch Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN u. Behandlung des so gebildeten Monobenzoats vom F. 187° mit sd. KOH u. $C_6H_5CH_2Cl$; F. 154°. — *4-Phenyl-3-anilido-5-thio-1,2,4-triazol-2-benzoat*, $C_{21}H_{16}ON_4S$, aus **XX** durch Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN; weiße Krystalle, aus Eg., F. 279°; unl. in A. — *Benzylverb.*, $C_{28}H_{22}ON_4S$, Krystalle aus A., F. 162°; nicht verseifbar durch alkoh. KOH. Entsteht auch aus **XXX** mit KOH u. $C_6H_5CH_2Cl$. — *4-Phenyl-3-anilido-5-thio-1,2,4-triazolacetat*, $C_{16}H_{14}ON_4S$, aus dem Monobenzoat mit sd. Eg.; aus A., F. 281°. — *Benzylverb.*, $C_{27}H_{20}ON_4S$, weiße Krystalle, aus A., F. 157°. — *4-Phenyl-3-anilido-5-thiotriazoldibenzoat*, $C_{28}H_{20}O_2N_4S$ (**XXX**), B. neben dem Monobenzoat aus **XX**; Krystalle, aus A., F. 179°; l. in A. Ist weder aus dem Monobenzoat noch aus dem isomeren Monobenzoat von FROMM u. NERZ (l. c.) herzustellen.

Synthesen von Triazolen aus Hydrazodicarbonthiamid u. Hydrazinhydrat (mit **L. Wetternik**). *3-Thio-4,5-diamino-1,2,4-triazol* (**XXXI**), F. 198—199°; die von FROMM u. LAYER (LIEBIGS Ann. **433**. 10; C. **1924**. I. 190) aus Hydrazodicarbonthiamid u. Hydrazinhydrat in wss. Lsg. erhaltene Verb. ist ident. mit der von ARNDT u. BIELICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 812; C. **1923**. I. 1509), ebenso in alkoh. Lsg. erhaltenen u. von diesen irrtümlich für die bimolekulare Verb. **XXXIII** gehaltenen Verb. — *S-Benzylderiv.*, F. 212—214° (unscharf), Nitrat F. 132°. — *S-Benzylbenzalverb.*, $C_{16}H_{15}N_5S$, aus verd. A., F. 136—138°; die Mol.-Gew.-Best. von ARNDT u. BIELICH nach RAST ist unbrauchbar; Bestst. nach der Methode von BAUMANN u. FROMM zeigten, daß das Prod. monomolekular ist. — *Benzalverb.*, F. 209—212°. — *N-Benzoylderiv. der S-Benzylbenzalverb.*, $C_{23}H_{19}ON_5S$, aus dieser durch Benzoylieren in Pyridin-Lsg.; weiße Nadeln, aus A., F. 235°; unl. in Alkalien u. Säuren. — *S-Benzyldibenzalverb.*, $C_{23}H_{19}N_5S$, aus dem Benzyl- oder Benzylbenzalderiv. mit sd. Benzaldehyd; gelbe Fäden, aus A., F. 170°. — Die von ARNDT u. BIELICH neben **XXXI** noch erhaltenen Verbb. sind das 3,5-Dithio-4-amino-1,2,4-triazol u. das aus der Mutterlauge dieser Stoffe durch Na-Acetat gefällte *3-Thio-1,2,4-triazolyl-5-hydrazin* (**XXXIV**), aus h. W., F. 248°; entw. mit Fehlingscher Lsg. N. — *3-Thio-1,2,4-triazolyl-5-benzalhydrazon*,

F. 270—272°. — *Pb-Salz*, $C_{11}H_{11}O_2N_5SPb$, aus dem Hydrazon + Pb-Acetat in A. färbt sich an der Luft dunkelbraun. — *S-Benzylderiv.*, $C_{16}H_{15}N_5S$, aus dem Hydrazo in A. mit Benzylchlorid u. Na-Alkoholat; Nadeln, aus A., F. 234°. Gibt kein Dibenzal prod. — *1,2,4-Triazolyl-5-benzalhydrazon-3-disulfid*, $C_{18}H_{16}N_{10}S_2$, aus dem Hydrazon + 10%ig. sd. alkoh. J-Tinktur; Krystalle, aus A., F. 252° (unscharf). — *3-Thio-1,2,4-tr azolyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_9H_{10}N_6S_2$, aus Thiotriazolylhydrazin in sd. A. + Pheny senföl, aus NaOH + HCl, F. 238°. (LIEBIGS Ann. **447**. 259—313. Wien, Univ.) Bu

Ernest Wilson Mc Clelland und **Alban James Gait**, *Derivate des 2-Keto-1,2 dihydrobenz-iso-thiazols (2-Thiobenzimid)*. MC CLELLAND u. LONGWELL (Journ. Chem Soc. London **123**. 3310; C. **1924**. I. 668) haben gefunden, daß als erste Stufe bei de B. des Disulfids **I** aus 2-Dithiobenzoyl u. einem primären Amin, H_2S u. ein Ketodihydro benz-iso-thiazol **II** auftreten. Die genannten Forscher nahmen an, daß diese Benz-iso thiazole durch den H_2S reduziert würden u. sich deshalb der Isolierung entziehen Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Einw. von H_2S auf die genannten Verbb. zu unter suchen. 2,2'-Dithiobenzoylchlorid liefert in CCl_4 mit Cl behandelt wahrscheinlich inter mediär **III**, welches in Lsg. mit wss. NH_3 *2-Keto-1,2-dihydrobenz-iso-thiazol* liefert Analog lassen sich mit Anilin, Toluidin u. Methylamin die N-substituierten Verbb gewinnen. Die Oxydation mit H_2O_2 führt zu den entsprechenden Saccharinen. Mi n-Propylamin entsteht so *2-Keto-1-n-propyl-1,2-dihydrobenz-iso-thiazol* u. weiter *N-n Propyl-o-benzsulfimid*. Die *1-Phenyl-*, *1-o-Tolyl-* u. *1-Methylderivv.* von **II** werden i alkoh. Lsg. von H_2S leicht unter S-Abscheidung zu den entsprechenden Disulfide reduziert, was die oben erwähnte Anschauung stützt.

I $\left[C_6H_4<^{S-}_{CO\cdot NHR}\right]_2$ II $C_6H_4<^{S}_{CO}>NR$ III $C_6H_4<^{SCl}_{COCl}$

V e r s u c h e. In eine Suspension von 2,2'-Dithiobenzoylchlorid in CCl_4 wir gasförmiges Cl bis zur Lsg. eingeleitet. Diese Lsg. liefert mit: wss. NH_3 *2-Keto-1,2-di hydrobenz-iso-thiazol* (**II**; R = H), aus Methylalkohol F. 155—156°; mit Anilin *2-Keto 1-phenyl-1,2-dihydrobenz-iso-thiazol*, $C_{13}H_9ONS$ (**II**; R = C_6H_5), aus Methylalkoh F. 140°; mit o-Toluidin *2-Keto-1-o-tolyl-1,2-dihydrobenz-iso-thiazol*, $C_{14}H_{11}ONS$ (**II**; R = $C_6H_4CH_3$), aus Methylalkohol F. 122—123°; mit Methylamin *2-Keto-1-methyl-1,2-di hydrobenz-iso-thiazol*, C_8H_7ONS (**II**; R = CH_3), aus Bzl. + PAe. F. 51—52°, *Hydro chlorid*, F. 124—127°; mit n-Propylamin u. nachfolgender Oxydation durch H_2O *N-n-Propyl-o-sulfbenzimid*, $C_{10}H_{11}O_3NS$, aus W. F. 73—75°. Die obigen Benz-iso thiazole liefern durch analoge Oxydation: *N-Phenyl-o-benzsulfimid*, F. 189—190° *N-o-Tolyl-o-benzsulfimid*, F. 171—173°, *N-Methyl-o-benzsulfimid*, F. 129—130°. Di Red. mit H_2S liefert *2,2'-Dithiobenzophenylamid*, F. 238°, *2,2'-Dithiobenzo-o-tolylamid* F. 219—220° u. *2,2'-Dithiobenzomethylamid*, F. 220—221°. (Journ. Chem. Soc. Londo **1926**. 921—25. London, Kings Coll.) TAUBE.

Ernesto Azzalin, *Untersuchungen über die Herstellung des Mercaptobenzthiazols* Herst. des *Mercaptobenzthiazols*, $C_7H_5NS_2$. 1. Aus *NH_4-Phenyldithiocarbamat* u. im Bombenrohr bei 250°, aus Aceton mit W. hellgelbe Krystalle, F. 169—174°, al Nebenprod. entsteht wenig *Anilinbenzthiazol*. Eine größere Ausbeute erhält man be Anwendung von 5 Teilen NH_4-Phenyldithiocarbamat u. 1 Teil S. 2. Herst. des Mer captobenzthiazols auf dem gleichen Wege bei niederer Temp. u. niederem Druck Bei Einw. einer sd. Lsg. von S in Anilin (190°) auf NH_4-Phenyldithiocarbamat erhäl man neben NH_3 u. H_2S in 50%ig. Essigsäure l. Krystalle von *Anilinbenzthiazol*, F. 15 bis 157°. — Aus einer sd. Lsg. von S in *Ammoniumsulfid* wurden mit NH_4-Pheny dithiocarbamat neben wenig NH_3, H_2S u. viel S in W. l. lange nadelförmige Krystall von *Monophenylthioharnstoff* vom F. 152° gewonnen. — Aus den gleichen Verbb. wi im vorigen Vers. bildete sich bei 200° im Bombenrohr neben NH_3 u. wenig H_2S viel u. wenig Mercaptobenzthiazol. — Eine sd. Lsg. von S in Bzl. (95°) lieferte mit NH_4 Phenyldithiocarbamat viel NH_3 u. H_2S, S-Krystalle u. in warmer Essigsäure l., durch

scheinende Blättchen von *Thiocarbanilid*, F. 149—150°. Die B. des Mercaptobenzthiazols ist, wie der Vers. bei 200° zeigte, an bestimmte Bedingungen des Drucks u. der Temp. geknüpft; die Herst. aus Thiocarbanilid mit S bei 250° im Bombenrohr nach E. ROMANI liefert zwar eine ganz gute Ausbeute, doch ist die Rk. wenig brauchbar wegen der großen Menge freiwerdenden Anilins, das für die B. von Mercaptobenzthiazol verloren geht u. möglicherweise mit dem intermediär gebildeten Phenylisosulfocyanat u. S Anilinbenzthiazol gibt. — 3. Herst. aus 5 g Anilin, 1,73 g S u. 4,1 g CS_2 im Bombenrohr bei 260° ergab in der Hauptsache Mercaptobenzthiazol mit 80% Ausbeute u. sehr wenig Anilinbenzthiazol entsprechend Gleichung:

$$\text{I}\quad C_6H_5NH_2 + CS_2 + S = C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C\cdot SH + H_2S$$

Die B. des Mercaptobenzthiazols ist wahrscheinlich an eine vorherige B. von Thiocarbanilid nach: $CS_2 + 2C_6H_5NH_2 = S{=}C(NH\cdot C_6H_5)_2 + H_2S$ (**II**) gebunden. Das Thiocarbanilid liefert beim Erwärmen Anilin u. Phenylisosulfocyanat, welches mit S wiederum Mercaptobenzthiazol gibt: $C_6H_5N{=}C{=}S + S = C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C\cdot SH$ (**III**). Das beim Zers. des Thiocarbanilids freiwerdende Anilin reagiert mit CS_2 nach **II** u. so fort. Da Anilin mit CS_2 sehr leicht Thiocarbanilid bildet, besteht sehr wenig Wahrscheinlichkeit für die B. von Anilinbenzthiazol aus Anilin u. Phenylisosulfocyanat nach:

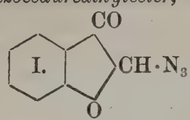
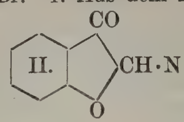
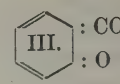
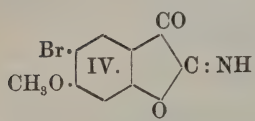
$$C_6H_5\cdot N{=}C{=}S + C_6H_5NH_2 + S = C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C\cdot NH\cdot C_6H_5 + H_2S\,.$$

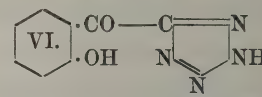
(Gazz. chim. ital. **55**. 895—99. 1925. Padua, Univ.) LEHMANN.

K. Fries und **K. Saftien**, *Über 2-Azidocumaranon-(3)*. Läßt man auf *2-Bromcumaranon-(3)* (FRIES u. PFAFFENDORF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 160 [1912]) in alkoh. Lsg. N_3Na einwirken, so erhält man unter quantitativer Abspaltung von N_2 u. HCN den *Salicylsäureester* des betreffenden Alkohols. Die Rk. ist wie folgt zu erklären: Zuerst entsteht *2-Azidocumaranon-(3)* (I.), das sich unter geeigneten Bedingungen auch festhalten läßt, aber von Spuren Alkali (durch Hydrolyse oder Alkoholyse des N_3Na gebildet) oder glatt von Na-Acetat zers. wird. Wahrscheinlich spaltet erst N_2, dann HCN ab unter B. der Zwischenstufen II. u. III. Das Chinonketid III. addiert sodann den betreffenden Alkohol. — Da die Rk. auch auf die Derivv. des 2-Bromcumaranons anwendbar ist, so kann sie zur Konst.-Best. herangezogen werden. Es gelang z. B. mit ihrer Hilfe, die Stellung des Br im *5-Brom-6-methoxycumaranon-(3)* (LIEBIGs Ann. **442**. 294; C. **1925**. I. 2563) zu ermitteln. Das aus dem 2-Bromderiv. dieser Verb. (l. c.) leicht erhältliche *2-Azidoderiv.* ist fest u. weit beständiger als das ölige I., erleidet aber ebenfalls glatt die beschriebene Aufspaltung zum Salicylsäureesterderiv. Dieses wurde zum *4-Bromresorcin* (vgl. Anhang) abgebaut. — Ganz anders wirkt alkoh. HCl auf letzteres Azid ein, indem unter Abspaltung von N_2 u. NH_3 der *2-Oxy-4-methoxy-5-brombenzoylameisenester* entsteht. Als Zwischenstufe ist IV. oder V. (Umlagerungsprodd. des II. entsprechenden Gebildes) anzunehmen. — Läßt man auf die 2-Azidocumaranone nochmals N_3Na oder auch auf die 2-Bromcumaranone gleich überschüssiges N_3Na einwirken, so erhält man unter Abspaltung von N_2 *Tetrazolderivv.* vom Typus VI. Auch diese Rk. ist mittels der Zwischenstufe V. zu erklären, an welche sich N_3H anlagert. Formel VI. wird bewiesen durch Oxydation zur bekannten *Tetrazol-5-carbonsäure* u. durch Darst. eines *N-Methylderiv.* mit nachweisbarem OH. — Schließlich wurde noch geprüft, ob sich das *4-Oxy-1-[azidoacetyl]-benzol* den obigen Aziden analog verhält. Dies ist nicht der Fall.

Versuche. *5-Brom-6-methoxy-2-azidocumaranon-(3)*, $C_9H_6O_3N_3Br$ (nach I.). 1 g 2,5-Dibrom-6-methoxycumaranon in Aceton mit 0,2 g N_3Na in W. aufkochen, mit W. fällen. Hellgelbe Blättchen aus A., F. 120°, ll. in Bzl., Chlf., Eg., zl. in A., wl. in Ä., Bzn., luftempfindlich. — *2-Oxy-4-methoxy-5-brombenzoylameisensäure-*

äthylester, $C_{11}H_{11}O_5Br$. Aus dem vorigen mit sd. alkoh. HCl, mit W. fällen. Nadeln aus verd. A., F. 108°, ll. außer in Bzn., durch Alkali verseifbar. — *2-Oxy-4-methoxy-5-brombenzoesäureäthylester*, $C_{10}H_{11}O_4Br$. 1. Aus dem Azid mit N_3Na oder Na-Acetat

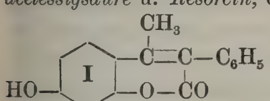
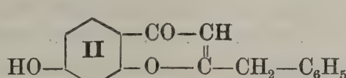
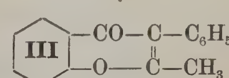


in h. A. 2. Besser aus 1 g 2,5-Dibrom-6-methoxycumaranon in A. u. 0,25 g N_3Na in wenig W., kurz kochen. Nädelchen aus A., F. 123°, ll. außer in Bzn. — *Acetylderiv.*, $C_{12}H_{13}O_5Br$, Nadeln aus verd. A., F. 63°, ll. — *Methylester*, $C_9H_9O_4Br$, gelbliche Nadeln, F. 145°. — *Freie Säure*, $C_8H_7O_4Br$. Aus den Estern mit alkoh. KOH, auch aus obigem Azid mit h. Alkalien. Nadeln aus W. oder verd. A., Zers. bei 250°, ll. außer in W., Bzl., Bzn. Mit $FeCl_3$ Rotviolettfärbung. Wird durch gesätt. HBr-Eg. (Rohr, 100°, 48 Stdn.) zu *4-Bromresorcin*, $Kp._{12}$ 150°, F. 91°, abgebaut. — *5-[2'-Oxy-4'-methoxy-5'-brombenzoyl]-tetrazol*, $C_9H_7O_3N_4Br$ (nach VI.). Aus obigem Azid u. N_3Na in Eg., kurz kochen, mit W. u. etwas konz. HCl fällen. Entsteht auch, wenn man bei der Darst. des Azids überschüssiges N_3Na anwendet. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 236° (Zers.), ll. außer in Chlf., Bzl., Bzn. — *Acetylderiv.*, $C_{11}H_9O_4N_4Br$. Mit Acetanhydrid in Pyridin. Weißgelbe Warzen aus Bzl., F. 214°. — *2-Azidocumaranon-(3)* (I.). Aus 2-Bromcumaranon wie oben. Gelbbraunes Öl, zers. sich bei ca. 160° explosionsartig. Gibt mit Na-Acetat in CH_3OH Salicylsäuremethylester. — *5-[2'-Oxybenzoyl]-tetrazol*, $C_8H_6O_2N_4$ (VI.). Aus I. oder einfacher aus 2-Bromcumaranon mit N_3Na in Eg. Gelbe Blättchen aus W., F. 172°, auf Pt-Blech verpuffend, ll. in A., Eg., Alkalien, zl. in Bzl., wl. in Chlf., Bzn. Rötet Lackmuspapier. Gibt ein wl. Ag-Salz. Oxydation mit wss. $KMnO_4$ u. Fällung der erhaltenen Lsg. mit $AgNO_3$ u. HNO_3 liefert *tetrazol-5-carbonsaures Ag*, dieses nach Zerlegung mit HCl u. Verdampfung des Filtrats *Tetrazol*, mit C_2H_5J bei 100° nach Verseifung des Rk.-Prod. *2-Äthyltetrazol-5-carbonsäure*, F. 124°. — *2-Methyl-5-[2'-oxybenzoyl]-tetrazol*, $C_9H_8O_2N_4$. Aus dem Ag-Salz von VI. mit CH_3J in Bzl. (100°, 2 Stdn.). Hellgelbe Nadeln aus verd. CH_3OH, F. 115°, ll. außer in Bzn. — *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{10}O_3N_4$, Nadeln aus verd. CH_3OH, F. 94—95°, ll. außer in Bzn. Wird schon von Soda verseift. — *5-Chlor-2-bromcumaranon-(3)*, $C_8H_4O_2ClBr$. Aus 5-Chlorcumaranon mit Br in CCl_4. Gelbliche Krystalle aus CH_3OH, F. 112°, ll. außer in Bzn. — *5-[2'-Oxy-5'-chlorbenzoyl]-tetrazol*, $C_8H_5O_2N_4Cl$. Aus dem vorigen wie oben. Gelbe Blättchen aus W., F. 180°. — *Acetylderiv.*, $C_{10}H_7O_3N_4Cl$, Nadeln aus Bzl., F. 124°. — *Dimethylderiv.*, $C_{10}H_9O_2N_4Cl$. Mit CH_2N_2 in Ä. Öl, wegen zu geringer Ausbeute nicht rein erhalten, unl. in Alkali. — *4-Oxy-1-[azidoacetyl]-benzol*, $C_8H_7O_2N_3$. Aus 4-Oxy-1-[chloracetyl]-benzol u. N_3Na in sd. A. Gelbe Blättchen aus W., F. 136°, auf Pt-Blech verpuffend, ll. außer in Bzn. Wird von W., Alkalien u. Säuren unter Entw. von N u. wenig NH_3 u. B. harziger Prodd. zers.

Anhang. Vff. haben noch die Konst. des oben erhaltenen *4-Bromresorcins* bewiesen. In der Literatur ist ein festes Bromresorcin (F. 91°) von Zehenter (Monatshefte f. Chemie **8**. 293 [1881]) u. ein zähfl. ($Kp._{12}$ 155°) von Fries u. Lindemann (Liebigs Ann. **404**. 62; C. **1914**. I. 1663) angegeben. Vff. haben im 2-Amino-5-nitrophenol nacheinander das NH_2 durch Br u. das NO_2 über NH_2 durch OH ersetzt. Das so gewonnene 4-Bromresorcin zeigte obigen Kp. u. nach Animpfen mit einem nach Zehenter dargestellten Präparat auch obigen F. Die Verbb. von Zehenter u. Fries u. Lindemann sind mit der von Vffn. dargestellten Verb. ident., denn die

erste zeigt denselben Kp., die zweite nach Animpfen denselben F. Präparativ ist das Verf. von ZEHENTER das beste. — *2-Brom-5-nitrophenol.* Aus 2-Amino-5-nitrophenol durch Diazotierung in 48%ig. HBr + wenig W. u. Zusatz von $CuBr_2$ in HBr (Wasserbad.) Nach Extraktion mit Bzn. gelbliche Nadeln aus W., F. 124°. — *2-Brom-5-aminophenol.* Aus dem vorigen in überschüssigem k. wss. NH_4OH mit $FeSO_4$-Lsg., Filtrat neutralisieren, ausäthern. Nadeln aus W., F. 159° (Zers.). — *4-Bromresorcin.* Voriges in konz. H_2SO_4 diazotieren, nach 24 Stdn. in Eiswasser gießen, allmählich zum Kochen erhitzen, Filtrat ausäthern. $Kp._{12}$ 150°, F. 91°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1246—54. Braunschweig, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

G. Bargellini, *Untersuchungen über die Phenylcumarine.* In einer Arbeit über verschiedene *α,β-Diphenylcumarine* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **2**. 178; C. **1926**. I. 1184) sowie in einer zweiten über *α-Phenyl-β-methylcumarine* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **2**. 261; C. **1926**. I. 1185) hatte Vf. darauf hingewiesen, daß bei den Herstst. dieser Verbb., im ersten Falle aus o-Oxybenzophenonen mit Na-Phenylacetat, im zweiten Falle aus o-Oxyacetophenonen mit Na-Phenylacetat, statt der *Cumarine* auch *Chromone* hätten entstehen können; wegen der Löslichkeit ihrer Methylester in warmen verd. Alkalien u. der Fällbarkeit aus alkal. Lsg. durch Säuren mußte Vf. die Rk.-Prodd. als Cumarine ansehen. Verschiedene der Rk.-Prodd. sind nun aber ident. mit Verbb., die JACOBSON u. GHOSH (Journ. Chem. Soc. London **107**. 424. 959. 1051; C. **1915**. II. 147. 743. 744 u. Journ. Chem. Soc. London **109**. 105; C. **1916**. II. 93) hergestellt u. als Chromone beschrieben hatten. Um weiter die Identität der Verbb. von JACOBSON u. GHOSH mit den vom Vf. gewonnenen nachzuweisen, hat Vf. in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit einige *α-Phenylcumarine* hergestellt. Um ein Beispiel zu geben, wird die Rk. zwischen *2,4-Dioxyacetophenon* u. *Phenylacetessigsäure*, die entweder zu **I** oder **II** führen konnten, sowie die Rk. zwischen dem *Ester* oder *Nitril* der *α-Phenylacetessigsäure* u. *Resorcin*, die Verbb. der Formel **I** oder **III** ergeben konnten, genannt.

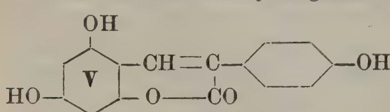




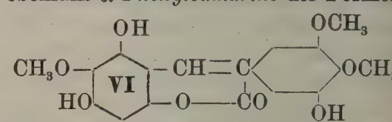
Da aber die Verb. von JACOBSON u. GHOSH in all ihren Eigenschaften u. denen ihrer Derivv. ident. ist mit dem vom Vf. erhaltenen Rk.-Prod., mußte er ihm die Formel **I** zuschreiben. Zum gleichen Schluß kamen auf anderem Wege ROBINSON u. BAKER (Journ. Chem. Soc. London **127**. 1981; C. **1926**. I. 390), die synthet. Chromone der von JACOBSON u. GHOSH angenommenen Konst. herstellten u. zeigten, daß diese Verbb. in ihren Eigenschaften von denen der Chromone abwichen, durch Gegenüberstellung der FF. beweist Vf., daß es sich um Cumarine handelt: 1. Resorcin gibt mit Ester oder Nitril der α-Phenylacetessigsäure ein *Oxyderiv.* F. 226°, *Acetylderiv.* F. 185°, *Benzoylderiv.* F. 188°, *Methylderiv.* F. 87°; die entsprechenden Rk.-Prodd. aus 2,4-Dioxyacetophenon u. Na-Phenylacetat zeigen die FF.: 225°, 182°, 191°, 101°. 2. Pyrogallol gibt mit Ester oder Nitril der α-Phenylacetessigsäure ein *Dioxyderiv.* F. 268°, ein *Diacetylderiv.* F. 211°; die entsprechenden Rk.-Prodd. aus 2,3,4-Trioxyacetophenon u. Na-Phenylacetat zeigen die FF. 274°, 208°. 3. Das Rk.-Prod. aus α-Naphthol u. Ester oder Nitril der α-Phenylacetessigsäure schm. bei 209°, das entsprechende aus 1-Oxy-2-acetonaphthalin u. Na-Phenylacetat bei 215°. 4. Resorcin gibt mit Nitril der α-Phenylbenzoylessigsäure eine *Oxyverb.* F. 288°, eine *Acetylverb.* F. 222°; die entsprechenden Rk.-Prodd. aus 2,4-Dioxybenzophenon u. Na-Phenylacetat haben die FF. 290°, 220°. 5. Pyrogallol gibt mit Ester oder Nitril der α-Phenylformylessigsäure eine *Dioxyverb.* F. 215°, eine *Diacetylverb.* F. 184°; die entsprechenden Rk.-Prodd. aus 2,3,4-Trioxybenzaldehyd u. Na-Phenylacetat haben die FF. 215°, 180°. Ein Unterschied zeigt sich nur bei 6.: *Dioxyverb.* aus Pyrogallol u. Nitril der α-Phenylbenzoylessigsäure F. 185°, *Dioxyverb.* aus 2,3,4-Trioxybenzophenon u. Na-Phenylacetat, F. 271°,

Diacetylverb., F. 255°. Bei Verss. über die Zers. mit KOH konnten die Ergebnisse von JACOBSON bestätigt werden. Nach Ansicht des Vfs. verläuft die Zers. der α,β-Cumarine nach der Gleichung:



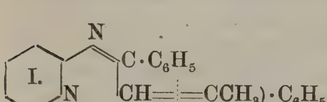
IV ist eine intermediäre Verb., die sich weiter zers. Wenn R = Alkyl oder Aryl u. R′ = H, bilden sich *RCOOH* u. CH_3COOH oder $RCOCH_3$ u. CO_2; wenn R u. R′ Alkyle oder Aryle sind, bildet sich aus der Ketonsäure $R \cdot CO \cdot CH<^{R'}_{COOH}$ unter Freiwerden von CO_2 das *Keton.* Wenn R = H u. R′ = Alkyl oder Aryl, bildet sich aus der Aldehydsäure $R' \cdot CH<^{CHO}_{COOH}$ HCOOH u. die Alkyl- oder Arylessigsäure, so aus *α-Phenyl-4-oxycumarin* mit KOH die *Phenylessigsäure, Resorcin* u. *HCOOH.* Wahrscheinlich sind deshalb das *Prunetin, Genistein* u. andere in der Natur vorkommende Substanzen, bei deren Zers. sich Phenylessigsäure bildet, ebenfalls *α-Phenylcumarine* der Formel V.

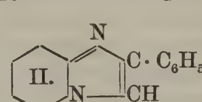




Auch verschiedene der im Pflanzenreich vorkommenden, in ihren Formeln dem Flavon analogen Substanzen, die beim Zers. mit KOH ein Phenol u. eine substituierte Benzoesäure liefern, sind wahrscheinlich Hydroxylderivv. des β-Phenylcumarins. Andere natürlich vorkommende Substanzen, die bei Zers. mit KOH Phenylessigsäure geben, gehören wahrscheinlich zum Typus der α-Phenylcumarine wie das *Gemmatein* aus *Lycoperdon gemmatum* u. das *Irigenin,* dem wahrscheinlich statt der bisher angenommenen Formel VI zukommt. (Gazz. chim. ital. **55**. 945—51. 1925. Rom, Univ.) LEHMANN.

L. Schmid und **B. Bangler**, *Über Kondensationsprodukte des α-Aminopyridins mit fettaromatischen Ketonen.* II. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 1971; C. **1926**. I. 110.) Um die Konst. des l. c. beschriebenen Kondensationsprod. von Dypnon mit α-Aminopyridin (I.) zu beweisen, wollten es Vff. mit HCl in die Komponenten spalten. Eine Rk. findet erst unter Druck statt, aber nicht in der erwarteten Richtung, sondern unter B. einer Base, die sich von I. um C_8H_8 unterscheidet. Das Mol. wird an der punktierten Linie gespalten, sodann erfolgt Ringschluß zum *2-Phenylpyrimidazol* (II.). Zum Beweis haben Vff. II. nach dem Verf. von TSCHITSCHIBABIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 1704; C. **1925**. II. 2317) synthetisiert. — In der 1. Mitt. haben Vff. angegeben, daß aus α-Aminopyridin u. Acetophenonacetal bei 300° ein krystallin. erstarrendes Prod. vom $Kp._{11}$ 245° erhalten wird. Dieses ist auffallenderweise ident. mit II.

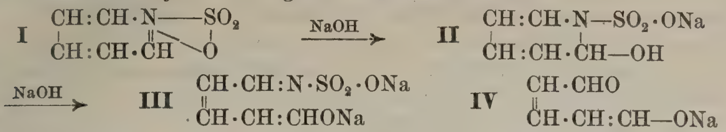




Versuche. *2-Phenylpyrimidazol,* $C_{13}H_{10}N_2$ (II.). 1. Aus I. mit konz. HCl (Rohr, 140°, 6 Stdn.), alkalisieren, ausäthern. 2. ω-Bromacetophenon mit α-Aminopyridin 1½ Stdn. erwärmen, in HCl lösen, weiter wie bei 1. Aus A., F. 135,5°. *Chloroaurat,* $(C_{13}H_{11}N_2)AuCl_4$, ockergelbe Nädelchen. *Chloroplatinat,* $(C_{13}H_{11}N_2)_2PtCl_6$, hellgelbe Nadeln, Zers.-Punkt 202°. — *Jodmethylat,* $C_{14}H_{13}N_2J$, aus A. + Ä., F. 214°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1360—62. Wien, Univ.) LB.

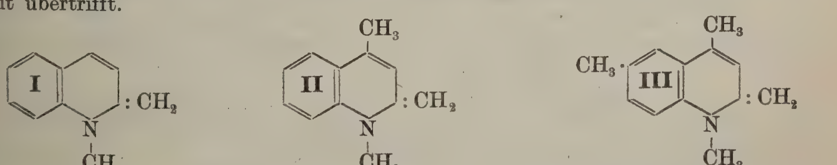
Paul Baumgarten, *Über N-Pyridiniumsulfonsäure. (II. Mitt. über den Abbau des Pyridins zu Glutaconsäuredialdehyd.)* (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1622; C. **1924**. II. 2156.) Bei der Rk. von SO_3 oder $ClSO_3H$ mit Pyridin bildet sich eine Verb. $C_5H_5NSO_3$.

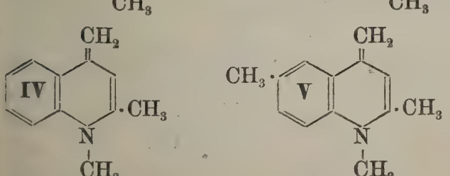
Für diese konnte Vf. die Konst. I beweisen u. sie durch Einw. von Alkalihydroxyden bis zum Glutaconaldehyd nach folgendem Schema abbauen:



Die Verb. **II** konnte nicht isoliert werden. — *N-Pyridiniumsulfonsäure*, $C_5H_5O_3NS$ (I), F. 175° nach vorherigem Sintern, entsteht bei der Einw. von 1 Mol. S_2O_6 oder $^1/_2$ Mol. $Cl·SO_3H$ oder 0,85 Mol. Chlorsulfonsäureäthylester auf 1 Mol. Pyridin in CCl_4. Bei der letzteren Rk. konnte außerdem nach *Chloräthan* u. *N-Äthylpyridiniumchlorid* nachgewiesen werden. Bei Einw. von H_2O wird die Pyridiniumsulfonsäure in Pyridin u. H_2SO_4 gespalten. Einw. von 20%ig. NaOH in der Kälte führt sie in das *Dinatriumsalz der ε-Oxy-α-imino-β,δ-pentadien-N-sulfonsäure* (**III**), $C_5H_5O_4NSNa_2$, über. Mit Wasser bildet dieses Na-Salz Pyridin zurück, mit Säuren *Glutaconaldehyd*. Bei Einw. von 20%ig. NaOH auf das Dinatriumsalz wie auch auf die N-Pyridiniumsulfonsäure unter nachfolgendem kurzen Erwärmen bildet sich das *Natriumsalz des δ-Oxy-α,γ-butadien-α-aldehyds*, $C_5H_5O_2Na + 2\,H_2O$ (**IV**). Die bei der Hydrolyse entstandene *Sulfamidsäure* $NH_2·SO_3H$ schm. gegen 206° nach vorherigem Sintern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1166—71. Berlin, Univ.) RAECKE.

Erich Rosenhauer, *Über krystallisierte Methylenbasen der Chinolinreihe.* I. (Unter Mitarbeit von **H. Hoffmann** und **H. Unger**.) Bisher war es nicht geglückt, die für die B. der sogenannten *Chinocyanine* wichtige Methylenbase aus *Chinaldinjodmethylat*, das *N-Methyl-α-methylendihydrochinolin*, krystallisiert zu erhalten, während dies in der Pyridinreihe u. auch beim Naphthochinaldin verwirklicht werden konnte. In der Chinaldinreihe ist dies den Vff. jetzt auch gelungen. Vorbedingung ist reinstes Ausgangsmaterial. Besser stellt man aus Chinaldin nicht das Jodmethylat, sondern das Dimethylsulfatanlagerungsprod. her, aus dessen wss. Lsg. die Methylenbase mittels Kalilauge in Freiheit gesetzt u. in Ä. aufgenommen wird. Abdunsten des Ä. im Vakuumexsiccator liefert das *N-Methyl-α-methylendihydrochinolin* in Form hellgelber Prismen. Sie sind auch nur begrenzte Zeit haltbar, konnten aber der Analyse zugeführt werden, die einwandfreie Belege bot. Ebenso wurden die entsprechenden *Methylenbasen aus 1,2,4-Trimethylchinoliniumjodid* bezw. *1,2,4,6-Tetramethylchinoliniumjodid*, deren Beständigkeit u. Krystallisationsneigung noch größer ist, dargestellt u. auch analysiert. Vff. stellen für die Methylenbase aus Chinaldinjodmethylat die Formulierung **I** auf, während bei den beiden γ-methylsubstituierten Homologen die Typen **II** bezw. **III** oder **IV** bezw. **V** möglich sind. — Aus *γ-Benzylchinaldinjodmethylat* wurde eine krystallisierte, gelbe Methylenbase vom F. 126° gewonnen, die an Beständigkeit die oben beschriebenen weit übertrifft.



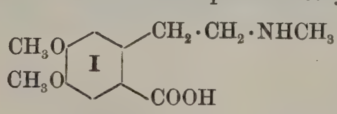


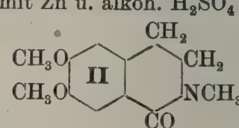
V e r s u c h e. Das aus *Chinaldin* u. *Dimethylsulfat* erhaltene Anlagerungsprod. wird in wenig W. gel., langsam verd. NaOH zutropfen gelassen u. die in Freiheit gesetzte Methylenbase immer s o f o r t in Ä. aufgenommen. Die äther. Lsg. wird kurz getrocknet

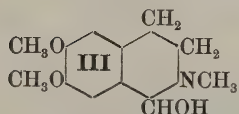
u. in Krystallisierschalen im Vakuumexsiccator verdampft. Es hinterbleiben hellgelbe Prismen, *N-Methyl-α-methylendihydrochinolin*, $C_{11}H_{11}N$, vom F. 71—72°. Nachdem die *Methylenbase* einmal in fester Form abgeschieden ist, wird sie in Ä. zwl. — Aus *1,2,4-Trimethylchinoliniumjodid* erhält man analog die *Methylenbase*, $C_{12}H_{13}N$, schwach gelb gefärbte Prismen vom F. 60°, ll. in Ä. — Die *Methylenbase* aus *1,2,4,6-Tetramethylchinoliniumjodid*, $C_{13}H_{15}N$, bildet schwach gelbgefärbte Nadeln vom F. 43—45°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 946—48. Erlangen, Univ.) HORST.

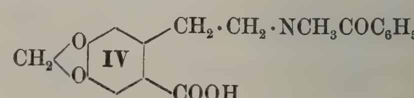
George Alfred Edwards, *Synthetische Arbeiten über die Isochinolinalkaloide. I. Mitt. Substituierte o-Carboxyphenyläthylamine.* Vf. strebt eine Synthese des β-[4,5-Dimethoxy-2-carboxyphenyl]-äthylmethylamins (**I**) an, um von hier aus Alkaloidsynthesen der Kryptopinreihe vorzunehmen. Laudanosin gibt nach PYMAN (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1272 [1909]) bei der Oxydation 6,7-Dimethoxy-2-methyldihydro-iso-chinolon (**II**) bezw. bei schwächerer Einw. 1-Oxy-6,7-dimethoxy-2-methyltetrahydro-iso-chinolin (**III**), welches dem Hydrastinin ähnliche Eigenschaften zeigt. FREUND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 1156 [1889]) beschreibt ein Benzoylderiv. des Hydrastinins, in welchem der Tetrahydropyridinring geöffnet ist, u. welches bei der Oxydation N-Benzoyl-β-[4,5-methylendioxy-2-carboxyphenyl]-äthylmethylamin (**IV**) liefert. Verss. des Vfs., **III** zu benzoylieren, schlugen jedoch fehl. Homopiperonylnitril kondensiert sich mit **III** zu *6,7-Dimethoxy-1-[3',4'-methylendioxy-ω-cyanbenzyl]-2-methyltetrahydro-iso-chinolin* (**V**), welches weder ein Benzoylderiv. liefert, noch Ringöffnung zwischen dem 1C u. N gestattet. Opiansäure liefert mit Nitromethan kondensiert eine Verb. **VI**, welche bei der Red. das *Lacton* des *β-Oxy-β-[2-carboxy-3,4-dimethoxyphenyl]-äthylaminhydrochlorides* (**VIII**) bildet. Mit 1 Mol. k. Alkali hieraus die freie Base, mit h. Alkali dagegen Verb. **VII**. Mit Malonsäure kondensiert sich Opiansäure zu *Mekoninessigsäure* (**IX**), deren Amid nach HOFMANN die Aminosäure **VII** liefert. Die Curtiussche Rk. verläuft glatt bis zum Carbamat **X**, welches sich jedoch nur unter Verlust der Methoxygruppen zu *β-Oxy-β-[2-carboxy-3,4-dioxyphenyl]-äthylamin* (**XI**) verseifen läßt. Durch kochendes Alkali entsteht aus dem Carbamat **VII**. Von den drei erwähnten Methoden liefert die letzte die besten Ausbeuten (40%). Das Jodmethylat des Benzylidenderiv. von **VII**, **XII**, bildet bei der Verseifung das *Lacton* des *β-Oxy-β-[2-carboxy-3,4-dimethoxyphenyl]-äthylmethylaminhydrojodids* (**XIII**). Das Kondensationsprod. von m-Opiansäure mit Malonsäure, die *m-Mekoninessigsäure* (**XIV**), gibt wie oben *β-Oxy-β-[4,5-dimethoxy-2-carboxyphenyl]-äthylamin* (**XV**). Dieses, als Benzylidenderiv. methyliert, liefert über das Lacton **XVI** die oben erwähnte Aminosäure.

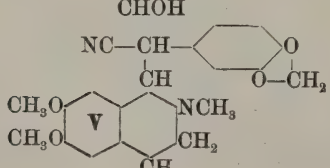
V e r s u c h e. r-Laudanosin (N-Methyltetrahydropapaverin) läßt sich in guten Ausbeuten durch Red. des Papaverinmethylsulfates mit Zn u. alkoh. H_2SO_4 gewinnen,

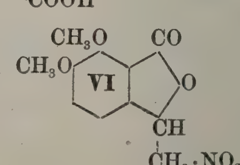


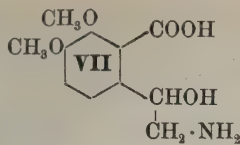


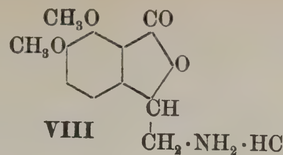




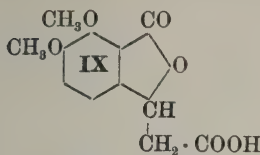


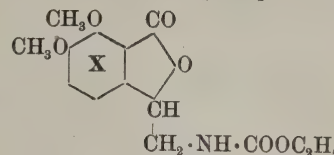


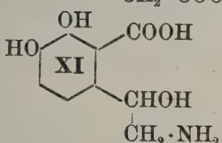


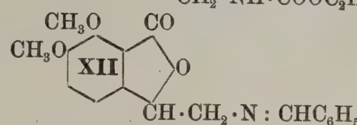


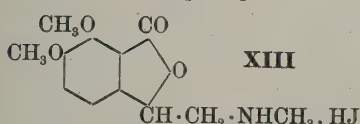
VIII



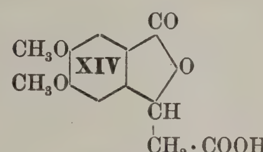


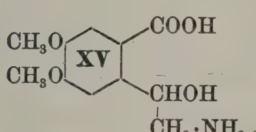


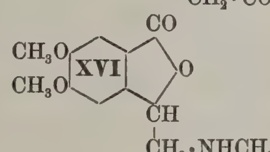




XIII







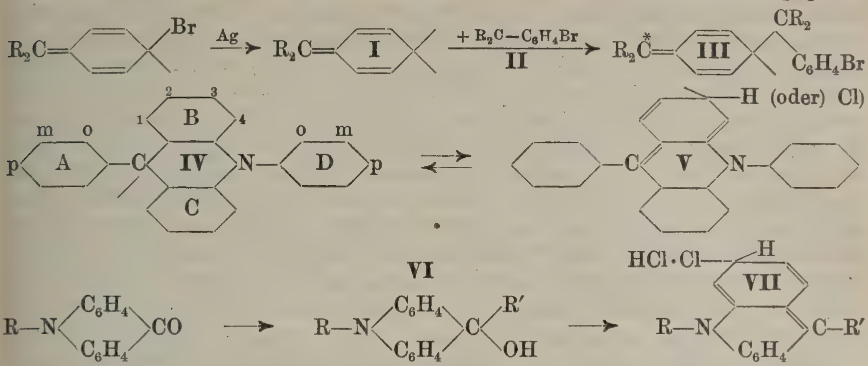
aus verd. A. F. 115°. Piperonylbromid gibt mit $NaOC_2H_5$ *Piperonyläthyläther*, $C_{10}H_{10}O_3$, Kp.$_{13}$ 130—133°. Aus Piperonylbrenztraubensäure u. Hydroxylamin *Piperonylbrenztraubensäureoxim*, $C_{1[illegible]}H_{[illegible]}O_5N$, aus A., F. 174—175°. Hieraus durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid *Homopiperonylnitril*, aus verd. A., F. 49°, Kp.$_{10}$ 160°. Dieses kondensiert sich mit 1-Oxy-6,7-dimethoxy-2-methyltetrahydro-iso-chinolin (**III**) zu *6,7-Dimethoxy-1-[3',4'-methylendioxy-ω-cyanbenzyl]-2-methyltetrahydro-iso-chinolin*, $C_{21}\cdot H_{22}O_4N_2$ (**V**), F. 171°, zers. sich beim Kochen mit Alkali. Die Red. von Mekoninnitromethan mit $SnCl_2$ in konz. HCl führt zu dem *Lacton* des *β-Oxy-β-[2-carboxy-3,4-dimethoxyphenyl]-äthylaminhydrochlorids*, $C_{11}H_{13}O_4N\cdot HCl$ (**VIII**), aus verd. A., F. 248°, *Pikrat*, F. 202—204° (Zers.). Mekoninacetylchlorid vom F. 158—159° (aus der Säure u. Thionylchlorid) gibt mit wss. NH_3 *Mekoninacetamid*, $C_{12}H_{13}O_5N$, aus Eg., F. 223 bis 224°, unl. in k. Alkalien, l. unter NH_3-Entw. in der Wärme. Die Oxydation des Amids mit Na-Hypochlorit liefert *β-Oxy-β-[2-carboxy-3,4-dimethoxyphenyl]-äthylamin* (**VII**), F. 224—225°. HCl gibt sofort das Lacton **VIII**, *Acetylderiv.* des Lactons, $C_{13}H_{15}O_5N$ aus Xylol, F. 155°. Mekoninacetylchlorid reagiert mit Hydrazinhydrat zu *Mekoninacetylazid*, $C_{12}H_{11}O_5N_3$, aus trockenem Chlf., F. 94°, hieraus durch Verkochen mit A. das *Lacton* des *β-Oxy-β-[2-carboxy-3,4-dimethoxyphenyl]-äthylcarbaminsäureäthylesters*, $C_{14}H_{17}O_6N$ (**X**), aus Methylalkohol, F. 131°. Beim Erhitzen mit konz. HCl auf 150° spaltet sich Methylchlorid ab u. es entsteht *β-Oxy-β-[2-carboxy-3,4-dioxyphenyl]-äthylaminhydrochlorid*, F. 262—265°, freie *Aminosäure*, $C_9H_{11}O_5N$ (**XI**), F. 138—140°. Das Carbamat gibt mit NaOH **VII**. Die Aminosäure liefert mit Benzaldehyd das *Benzylidenderiv.*, $C_{18}H_{17}O_4N$ (**XII**), F. 125°. Mit Methyljodid hieraus bei 100° das *Jodmethylat* vom F. 180° u. weiter durch Verkochen mit 95% A. das *Lacton* des *β-Oxy-β-[2-carboxy-3,4-dimethoxyphenyl]-äthylmethylaminhydrojodids* (**XIII**), F. 220—222°, *Hydro-*

chlorid, F. 233°. *Nitrosoverb.*, $C_{12}H_{14}O_5N_2$, F. 108°, *Benzoylderiv.*, $C_{19}H_{19}O_5N$, aus Methylalkohol, F. 106°. Erwärmen eines Salzes des Aminolactons mit Alkali liefert *β-Oxy-β-[2-carboxy-3,4-dimethoxyphenyl]-äthylmethylamin*, $C_{12}H_{17}O_5N$, aus W., F. 190 bis 192°. m-Opiansäure liefert mit Malonsäure in Pyridin bei Ggw. von Piperidin kondensiert *m-Mekoninessigsäure*, $C_{12}H_{12}O_6$, aus Eg., F. 230—231°. Mit Thionylchlorid das *Chlorid*, aus Xylol, F. 103—104°, *Amid*, $C_{12}H_{13}O_5N$, aus A., F. 240—241°, *Äthylester*, $C_{14}H_{16}O_6$, F. 133°, *Methylester*, F. 129°. Wie oben *m-Mekoninacetylazid*, $C_{12}H_{11}O_5N_3$, F. 100° u. weiter mit A. das *Lacton* des *β-Oxy-β-[2-carboxy-4,5-dimethoxyphenyl]-äthylcarbaminsäureäthylesters*, $C_{14}H_{17}O_6N$, F. 177—178°. Hieraus durch alkal. Verseifung *β-Oxy-β-[2-carboxy-4,5-dimethoxyphenyl]-äthylamin*, $C_{11}H_{15}O_5N$, F. 204—205°, *Benzylidenderiv.*, $C_{18}H_{17}O_4N$, aus Methylalkohol, F. 146°. Hieraus über das *Jodmethylat* das *Lacton* des *β-Oxy-β-[2-carboxy-4,5-dimethoxyphenyl]-äthylmethylamins* (**XVI**), aus A., F. 230—231°. Durch Verseifen mit NaOH die freie *Aminosäure*, $C_{12}H_{17}O_5N$, F. 199—204° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 740—49. Oxford, Dyson Perrins Lab.) Taube.

M. Gomberg und **D. L. Tabern**, *Triphenylmethyl.* XXXV. *Halogensubstituierte Acridyle. Die Reaktionsfähigkeit des Halogens in ihnen.* (XXXIV. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2373; C. **1926**. I. 375.) Die Vff. erklären (vgl. Gomberg u. Blicke, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 1765; C. **1924**. I. 1373) die Tatsache, daß mono-p-halogenierten freien Triarylmethylradikalen immer nur $^1/_2$ Atom Halogen entzogen werden kann, jetzt folgendermaßen: Das frisch enthalogenierte Mol. I ist sehr ungesätt. u. verbindet sich sofort mit der Benzolform **II** eines noch halogenierten Triarylmethylmoleküls. Das neue Radikal **III** ist, verglichen mit dem originalen Triarylmethyl dimolekular, enthält aber noch ein 3-wertiges C-Atom. Die Umlagerung zur chinoiden Form ist nun unverkennbar auf diejenigen 3 Arylgruppen beschränkt, die direkt mit dem Kohlenstoffatom $\overset{*}{C}$ verbunden sind. Infolgedessen ist der Ring in **III**, der das Halogen enthält, im benzolischen, nicht reaktionsfähigen Zustand. Somit ist aus 2 Molekülen monohalogenierten Triarylmethyls nur ein Halogenatom zur Rk. zu bringen u. auch die Aufnahmefähigkeit für O_2 ist auf die Hälfte herabgesetzt. In der vorliegenden Unters. wird diese Anschauung an monohalogenierten Acridylen geprüft, die 3 verschiedene Typen Bzl.-Ringe enthalten: C- u. N-Phenylring (*A* u. *B*) u. die beiden Acridinringe *B* u. *C*. Es wurden Acridole hergestellt, die in allen 10 möglichen Positionen (vgl. **IV**) Chlor enthielten u. die Rk.-Fähigkeit des Cl geprüft. Nur das in 3 befindliche Cl ließ sich glatt herausnehmen; in den anderen Positionen nur unter Zerstörung des Mol. Umlagerung zur chinoiden Form scheint also auf die Ringe *B* u. *C* beschränkt zu sein. — Die benötigten Verbb. wurden aus Acridonen erhalten, diese aus Triarylamincarbonsäuren nach Ullmann (Liebigs Ann. **355**. 312 [1907]). Um die B. von Isomeren zu vermeiden, wurden in die carboxylfreien Ringe ein oder mehrere Cl-Atome placiert. Der C-Phenylkern wurde in jedem Falle nach der Grignardmethode eingeführt zu Acridol **VI**, dieses in das Chloridhydrochlorid **VII** u. dann in das n. Chlorid überführt. Die Lsgg. der Acridylsulfate wurden nach Cone hergestellt (Gomberg u. Cone, Liebigs Ann. **370**, 203 [1909]; Cone, Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 2105 [1914]). Im Standard-Triphenylmethylapp. wurde das Salz in wss. Lsg. mit Zn-Staub in Ggw. von CS_2 oder Brombzl. umgesetzt. Das freie Radikal wurde durch Schütteln in den Extraktionsmitteln gel., um Red. zu Acridan zu verhindern. Die wss. Schicht diente zur Prüfung auf etwa in Freiheit gesetztes Halogen. Die Acridyle wurden als Peroxyde oder rote unl. Jodide charakterisiert.

Versuche. p-Chlor-C-phenyl-N-phenylacridylderivv. *p-Chlor-C-phenyl-N-phenylacridol*, $C_{25}H_{18}ONCl$, aus ClC_6H_4MgBr u. N-Phenylacridon. ClC_6H_4MgJ war ganz unbrauchbar. Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 178—179°, l. in Ä., Aceton, Bzl.;

wl. in A., unl. in PAe. *Methyläther*, F. 169°. *Äthyläther*, F. 157°. Mit Acetylchlorid u. HCl in Bzl. + Chlf. entstand das Chloridhydrochlorid mit 14°/₀ statt 16°/₀ hydrolysierbarem Cl wegen der geringeren Basizität. *Normales Chlorid*, $C_{25}H_{17}NCl_2$, gelber



Nd. Mit W. tritt baldige Hydrolyse des Carbinolchlors in berechnetem Umfang ein. — *p-Chlor-C-phenyl-N-phenylacridylperoxyd*, hellgelb, F. 183° (Zers.). — *p-Chlor-C-phenyl-N-phenylacridyljodid*, $C_{25}H_{17}NClJ$, ziegelrote Krystalle aus Chlf. auf Zusatz von Bzl. *Acridan* aus dem Acridol mit Zn-Staub in Eg. Krystalle aus PAe. F. 147—148°. Mit H_2SO_4 keine Färbung. Ringhalogen völlig intakt.

m-Chlor-C-phenyl-N-phenylacridylderivv.: *Acridol*, F. 177°. *Chloridhydrochlorid*, $C_{25}H_{18}NCl_3$, gelbe Krystalle, l. in Aceton, A., Chlf. u. Nitrobzl. *Chlorid*, $C_{25}H_{17}NCl_2$. *Peroxyd*, F. 192—193° (Zers.). *Acridan*, F. 147°. Ringhalogen ganz intakt. — o-Chlor-C-phenyl-N-phenylacridylderivv.: *Acridol*, F. 178° *Peroxyd*, hellgelb. F. 186—187° (Zers.). *Jodid*, dunkelrot. *Acridan*, mit konz. H_2SO_4 farblos. F. 183—184°. Ringhalogen intakt. — C-Phenyl-N-phenyl-2-chloracridylderivv.: *4-Chlortriphenylamin-2-carbonsäure*, $C_{19}H_{14}O_2NCl$, nach: p-Dichlorbzl. ⟶ Nitroverb. ⟶ Amin ⟶ Nitril ⟶ 4-Chlordiphenylamin-2-carbonsäure (nach ULLMANN u. WAGNER, LIEBIGS Ann. **355**. 365 [1907]. **371**. 388 [1909]). F. 208°. Diese mit K_2CO_3, Jodbzl. u. Cu-Bronze in Nitrobzl. gekocht, gibt die Triphenylamincarbonsäure. Krystalle aus CS_2 u. Fällung mit PAe., F. 157—158°, l. in Chlf., Bzl., A. u. CS_2. — *N-Phenyl-2-chloracridon*, $C_{19}H_{12}ONCl$, aus vorst. Verb. mit PCl_5 in Bzl. u. Zusatz von $AlCl_3$ (leichte Chlorierung als Nebenrk.). Gelbe Krystalle aus Eg. F. 229—230°. *C-Phenyl-N-phenyl-2-chloracridol*, $C_{25}H_{18}ONCl$, reinweiße Krystalle, F. 202° (unscharf). L. in Aceton, Ä. u. Bzl., unl. in PAe. *Peroxyd*, $C_{50}H_{34}N_2O_2Cl_2$, F. 218—219° (Zers.). *Jodid*, außer in Chlf. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmm. völlig unl. — *Acridan*, schön krystallisiert, F. 197°. — C-Phenyl-N-phenyl-3-chloracridylderivv.: *5-Chlortriphenylamin-2-carbonsäure*, $C_{19}H_{14}O_2NCl$, aus 5-Chlordiphenylamin-2-carbonsäure mit K_2CO_3, Brom- u. Jodbzl. u. etwas Cu-Bronze (6 Stdn. Kochen). Sll. in CCl_4 oder Bzl., daraus in gelben Nadeln. F. 138°. *N-Phenyl-3-chloracridon*, $C_{19}H_{12}ONCl$, Darst. wie oben, gelbe Nadeln aus sd. Toluol, F. 288—289°, fast unl. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmm. in der Kälte. — *C-Phenyl-N-phenyl-3-chloracridol*, $C_{25}H_{18}ONCl$, Krystalle aus Bzl. u. PAe. F. 155°. Zl. in organ. Lösungsmm. *Saures Chlorid* durch Einleiten von HCl in die Lsg. des Acridols in Bzl. + Chlf. Mit Überschuß B. eines roten Öls (höheres Hydrochlorid ?). Sehr hygroskop., *Chlorid* nicht hygroskop. Beim Schütteln mit Zn-Staub in W. + CS_2 jodähnl. Färbung des letzteren nach Herausnahme des Carbinolchlors. Bei längerem Schütteln bildete sich das sek. Radikal von fast gleicher Farbe. Verss., das freie primäre Radikal zu isolieren, scheiterten an der Schnelligkeit der Rk. des Kernhalogens. *Peroxyd* des sek. Radikals, vermutlich durch etwas Acridan ver-

unreinigt, F. ca. 200°. — *C-Phenyl-N-phenyl-3-anilinoacridylchlorid*, $C_{31}H_{23}N_2Cl$, mit Leichtigkeit durch kurzes Erwärmen des n. Chlorides mit Anilin. Das Chlorid dieses Salzes ist ziegelrot, l. in W., A. u. Aceton, unl. in Bzl. u. Ä. — *C-Phenyl-N-phenyl-3-chloracridan* aus dem Acridol mit W.-freier Ameisensäure u. Na-Formiat (5 Stdn. Kochen) nach Guyot u. Kovache (C. r. d. l'Acad. des sciences **154**. 121 [1912]). — C-Phenyl-N-p-chlorphenyl-2-chloracridylderivv.: *4',4''-Dichlortriphenylamin-2-carbonsäure*, $C_{19}H_{13}NO_2Cl_2$; gelbliche Krystalle aus wenig verd. Essigsäure, F. 220—221°. — *N-p-Chlorphenyl-2-chloracridon*, $C_{19}H_{11}ONCl_2$, Krystalle aus sd. Xylol, F. > 270°. — *C-Phenyl-N-p-chlorphenyl-2-chloracridol*, $C_{25}H_{17}ONCl_2$, bei Zers. der aus vorst. Verb. mit C_6H_5MgBr erhaltenen Mg-Verb. entsteht das dunkelrote Acridolbromid, unl. in W. u. Säuren, recht beständig gegen Alkalien. Zers. konnte durch Lösen in h. Eg. u. Eingießen in k. NaOH-Lsg. erzielt werden. Etwas hellgelbe Krystalle, F. 169—170°. *Saures Chlorid* durch Überleiten von trockenem HCl-Gas über das feste Acridol. Verliert HCl bereits im Vakuum bei 90° zu n. Chlorid $C_{25}H_{16}NCl_3$, da durch die beiden Kernhalogenatome die Basizität geschwächt ist. *Peroxyd*, $C_{50}H_{30}\cdot O_2N_2Cl_4$, schneeweiße Krystalle, F. 223—24° (Zers.). *Acridan*, $C_{25}H_{17}NCl_2$. F. 163°. Kernhalogen ganz intakt. — C-Phenyl-N-o-chlorphenyl-4-chloracridylderivv.: *2',2''-Dichlortriphenylamin-2-carbonsäure*, $C_{19}H_{13}O_2NCl_2$ (Orig. C_{10}), gelbliche Krystalle. F. 212—213°. Zl. in Bzl., A. u. Äthylacetat. — *N-o-Chlorphenyl-4-chloracridon*, $C_{19}H_{11}ONCl_2$, aus der o,o'-Dichlordiphenylanthranilsäure in Bzl. mit PCl_5 u. dann $AlCl_3$. Goldgelbe Blättchen aus Toluol. — *C-Phenyl-N-o-chlorphenyl-4-chloracridol*, $C_{25}H_{17}ONCl_2$, leicht gelbliche Krystalle aus Bzl. u. PAe. F. 158—159°. *Peroxyd*, $C_{50}H_{30}O_2N_2Cl_4$, etwas graue Krystalle. Zers.-Punkt 197—198°. *Acridan*, $C_{25}H_{17}NCl_2$, F. 135°. Kernhalogen intakt. — C-Phenyl-N-o-m-dichlorphenyl-1,4-dichloracridylderivate: *2',5'-Dichlordiphenylamin-2-carbonsäure* (2,5-Dichlorphenylanthranilsäure), $C_{13}H_9O_2NCl_2$, aus K-o-Chlorbenzoat, 2,5-Dichloranilin u. Cu-Bronze in Amylalkohol (12 Stdn. Kochen). Perlmutterweiße Krystalle aus Essigsäure u. Bzl. oder Xylol. F. 235°. L. in Aceton u. w. Äthylacetat, unl. in Chlf. u. CS_2. — *2',5',2'',5''-Tetrachlortriphenylamin-2-carbonsäure*, $C_{19}H_{11}O_2N_2Cl_4$. Aus vorst. Verb., 2,5-Dichlorjodbenzol, K_2CO_3 u. Cu-Bronze in Nitrobzl. (6—7 Stdn. Kochen), Krystalle aus Essigsäure, Xylol u. Brombzl., nicht ganz rein. F. 223—227°. — *N-o,m-dichlorphenyl-1,4-dichloracridon* u. *C-Phenyl-N-o,m-dichlorphenyl-1,4-dichloracridol* konnten nicht analysenrein erhalten werden. Bei Reduktion des *Acridols* zum *Acridan* war nur ganz wenig Kernhalogen umgesetzt worden (wenige mg AgCl). Daraus geht die relativ große Stabilität der im N-Phenyl m-ständigen Cl-Gruppe gegenüber der im Acridylkomplex 3-ständigen hervor. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1345—58. Ann Arbor [Michigan], Univ.) Harms.

E. Rupp und **K. Müller**, *Über Medinalquecksilberverbindungen und die Medinalidentitätsreaktion nach E. B. IV.* Nach dem Ergänzungsbuch IV zum D. A. B wird *Medinal* (diäthylbarbitursaures Na) mit $HgCl_2$ u. NaOH identifiziert. Das gefällte HgO löst sich zunächst, beim Erhitzen entsteht ein Nd. Dieser enthält, wie Vff. fanden, ca. 40% Hg u. 4% Na, ist unl. u. empfindlich gegen Laugen. Die Aufklärung seiner Natur gelang wie folgt: Bei der Umsetzung molekularer Mengen von Medinal u. Mercurisalzen in W. bilden sich Veronalderivv. der Formel I. Sie sind mikrokrystallin., l. in verd. Lauge u. werden von mehr als 5%ig. Laugen unter B. von

I. HN——CO——N·Hg·X
 CO·C(C₂H₅)₂·CO

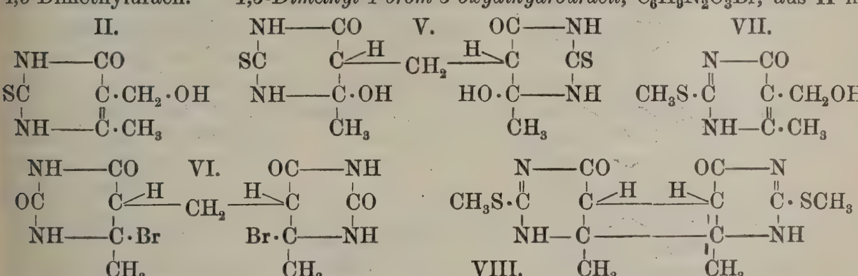
II. Na·N——CO——N·Hg·OH
 CO·C(C₂H₅)₂·CO

III. Na·N——CO——N·Hg·N——CO——N·Hg·N——CO——N·Na
 CO·C(C₂H₅)₂·CO CO·C(C₂H₅)₂·CO CO·C(C₂H₅)₂·CO

HgO zers. — *Mercuriacetatoveronal*, $C_{10}H_{14}O_5N_2Hg$ ($X = CO_2CH_3$). Mit Hg-Acetat. — *Chlormercuriveronal*, $C_8H_{11}O_3N_2ClHg$ (X = Cl). Durch Verreiben des vorigen mit

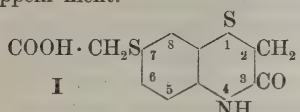
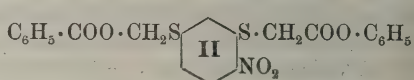
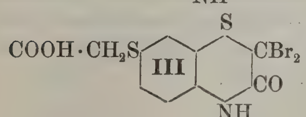
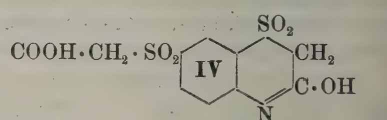
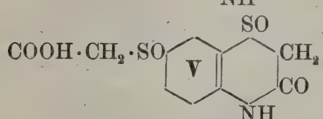
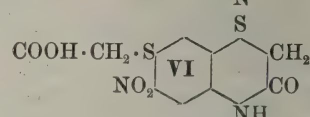
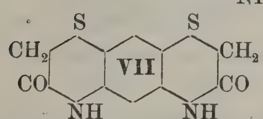
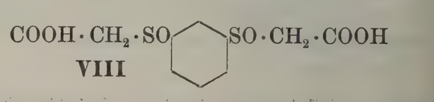
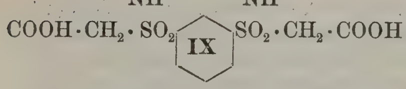
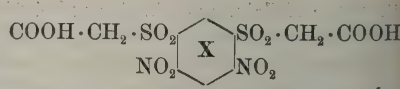
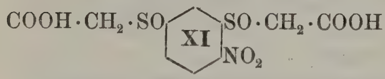
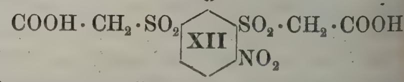
NaCl-Lsg. — *Mercurinitratoveronal*, $C_8H_{11}O_6N_3Hg$ ($X = NO_3$). Mit Hg-Nitrat. — *Mercurihydroxyveronal*, $C_8H_{12}O_4N_2Hg$ ($X = OH$). Die Lsg. des Mercuriacetatoveronals in 2%ig. NaOH wird mit CO_2 gefällt. Amorph, l. in verd. NaOH. Diese Lsg. enthält offenbar *Mercurihydroxymedinal* (II.), womit die erste Phase der Identitätsrk. (Lsg. von HgO in alkal. Medinallsg.) geklärt ist. — Der niedrige Hg-Gehalt des eingangs erwähnten Nd. ließ vermuten, daß eine Verb. von mercuriertem mit nicht mercuriertem Veronal bezw. Medinal vorliegt. Als daraufhin molekulare Mengen von Mercurihydroxyveronal u. Medinal mit schwacher NaOH verrieben wurden, ging beim Waschen mit W. ein Teil des Medinals in die Waschfl., u. das zurückbleibende Prod. entsprach genau der Formel $C_{24}H_{30}O_9N_6Na_2Hg_2$ (III.). Die Zus. der Verb. wurde bestätigt durch die Synthese erstens aus 2 Moll. HgO u. 3 Moll. Medinal unter Austritt von H_2O u. NaOH (Wasserbad), zweitens aus 2 Moll. HgO, 2 Moll. Medinal u. 1 Mol. Veronal unter Austritt von 2 H_2O. Man darf die Verb. nicht zu lange oder mit w. W. waschen, da sonst Hydrolyse eintritt u. der Na-Gehalt fällt, entsprechend dem Verh. des Di-Na-veronals. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **264**. 362—65. Breslau, Univ.) LINDENBAUM.

Gerhard Poetsch, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Thiomethyluracil und dessen Methyläther.* (Vgl. KIRCHER, LIEBIGS Ann. **385**. 293; C. **1912**. I. 496. SCHMEDES, LIEBIGS Ann. **441**. 192; C. **1925**. I. 1206.) Verss., unter den von KIRCHER angegebenen Bedingungen, CH_2O an Thiomethyluracil anzulagern, waren erfolglos. — *4-Methyl-5-oxymethylthiouracil*, $C_6H_8O_2N_2S$ (II), aus Thiomethyluracil in 40%ig. Formalinlsg. u. sd. W. + konz. HCl; sehr unbeständig; spaltet schon beim Umkrystallisieren CH_2O ab unter B. von Thiomethyluracil, desgleichen mit sd. Alkalien; zers. sich bei 280—290°, ohne klar zu schm. — Gibt bei der Red. in konz. HCl mit Sn bei 50—55° *4,5-Dimethylthiouracil*, $C_6H_8ON_2S$; Nadeln, aus W., sintert bei 267° unter Braunfärbung, F. 274—275°; zwl. in A. u. Ä. — Na-Salz, Nadeln. — Gibt in konz. HCl bei 155—160° 4,5-Dimethyluracil. — *4,5-Dimethyl-4-brom-3-oxydihydrouracil*, $C_6H_9N_2O_3Br$, aus II in



W. + Br; Nadeln, aus W., sintert bei 220°, F. 225—227°. — *Verb.* $C_{11}H_{16}O_4N_4S_2$ (**V** ?), aus Thiomethyluracil + sd. 36%ig. HCl + 40%ig. CH_2O-Lsg., indem das zunächst entstehende **II** sich sofort mit einem zweiten Mol. Thiomethyluracil weiterkondensiert; weißes Pulver, swl. in W., A., Ä.; zers. sich bei 305°, ohne zu schm. — Gibt mit Br-W. *Verb.* $C_{11}H_{14}O_4N_4Br_2$ (**VI** ?); Nadeln, aus h. W., sintert von 230° an, F. 232—234°. — *2-Methylmercapto-4-methyluracil*, aus Thiomethyluracil + KOH u. W. u. Dimethylsulfat; Nadeln, aus W., F. 220—221°. — *5-Oxymethyl-2-methylmercapto-4-methyluracil*, $C_7H_{10}O_2N_2S$ (**VII**), aus 2-Methylmercapto-4-methyluracil in h. CH_2O-Lsg. u. W. + konz. HCl; F. 220—221°; Umkrystallisieren wegen leichten Zerfalls nicht möglich; bedeutend beständiger als **II**. — Gibt bei der Red. (analog **II**) bei 60° Prodd. weitergehender Kondensation, bei Zimmertemp. 2 Kondensationsprodd.; das eine ist anscheinend *Verb.* $C_{12}H_{16}O_2N_4S_2$ (**VIII**); Nadeln, aus 5%ig. NaOH + HCl, zers. sich bei 310—315°, ohne zu schm.; wl. in sd. W. (LIEBIGS Ann. **448**. 89—98. Hannover, Techn. Hochsch.) BUSCH.

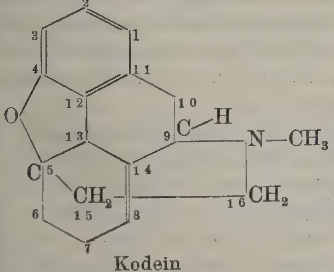
C. Finzi und **Erminia Pagliari**, *Thiazinderivate der Nitro-2,4-Phenyldithioglykolsäure* II. (I. vgl. Gazz. chim. ital. **48**. II. 118; C. **1919**. I. 739.) Die in der I. Mitt. beschriebene *Nitrothioresorcindiessigsäure* bildet bei Red. die *Benzoketodihydro-1,4-thiazin-7-thioglykolsäure* (I), die gleichfalls entsteht, wenn man von dem *Phenylester* der Nitrothioresorcindiessigsäure ausgeht. **I** läßt sich nur schwer chlorieren, dagegen gelang die Bromierung in Essigsäure zu einem *Dibromderiv.* **III**. Unter Berücksichtigung der Anschauung, daß für das Verh. einer Verb. als Farbstoff nicht eine bestimmte charakterist. Gruppe, sondern eine chinoide Bindung maßgebend ist, konnte eine solche bei dem Sulfoxyd der *Benzoketodihydrothiazinthioglykolsäure* (**V**) nicht festgestellt werden. **I** gibt beim *Nitrieren* ein *Mononitroderiv.* (**VI**) mit der Nitrogruppe in o-Stellung zur Thioglykolgruppe. **VI** liefert beim Nitrieren nicht die entsprechende Aminosäure, sondern ihr inneres Anhydrid, das *Benzobisdihydroketodithiazin* (**VII**). Für die Herst. des *Sulfoxyds* u. *Sulfons* von **VII** waren zwei Wege möglich: 1. Nitrierung des *Sulfoxyds* der *Thioresorcindiessigsäure* (**VIII**) u. ihres *Sulfons* (**IX**) u. Red. der Nitroverbb.; es gelang, das bisher nur als amorph bekannte Sulfon (**IX**) als mit 1 Mol. W. krystallisierte Verb. herzustellen. Beim Nitrieren wurde die *Dinitroverb.* (**X**) gewonnen, die Herst. ihres Red.-Prod. gelang nicht. 2. Oxydation der Nitrothioresorcindiessigsäure u. Red. der beiden Oxydationsprodd. (**XI** u. **XII**), **XI** liefert bei Red. **V**. Schwieriger gelingt die Oxydation zu **XII**, welche bei Red. die *Sulfazonsulfonessigsäure* (**IV**) ergibt. Von diesen Ketothiazinen verbindet sich nur **IV** mit Diazoverbb. zu Farbstoffen; **I** u. **V** kuppeln nicht.

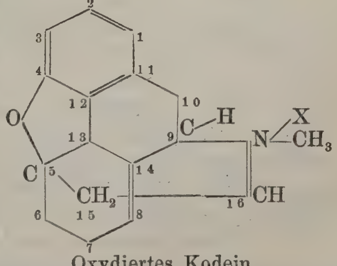
Phenylester der *Nitro-2,4-phenyldithioessigsäure* (II), $C_{22}H_{17}O_6NS_2$, aus der entsprechenden *Nitrosäure* mit Phenol u. $POCl_3$, aus Essigester oder Bzl. hellgelbe Substanz F. 96—98°, l. in A., Essigsäure. — *m-Phenylendisulfonessigsäure* (IX), $C_{10}H_{10}O_8S_2$, aus *Thioresorcindiessigsäure* in Eg. mit H_2O_2 (konz.), aus W. weiße Krystállchen mit 1 Mol. H_2O, wasserfrei aus konz. HNO_3, große Prismen, F. 187°. — *Nitro-2,4-phenyldisulfoxyessigsäure* (XI), $C_{10}H_9O_8NS_2$, aus Nitrothioresorcindiessigsäure mit H_2O_2 (konz.), im Überschuß aus W. dünne hellgelbe Blättchen, F. 199°, l. in h. A. u. Eg. — *Nitro-2,4-phenyldisulfonessigsäure* (XII), $C_{10}H_9O_{10}NS_2$, aus Nitrothioresorcindiessigsäure in Eg.

mit H_2O_2, aus W. weiße Nädelchen, F. 228°. — *1,5-Dinitrophenyl-2,4-disulfonessigsäure* (X), $C_{10}H_8O_{12}N_2S_2$, aus **IX** mit konz. HNO_3, unl. in A., Bzl., Eg., Essigester, wl. in NaOH u. Na_2CO_3, F. 215°, in sehr trocknem Zustand bei 207° Explosion. — *2,2-Dibrombenzo-1,4-ketothiazin-7-thioessigsäure* (**III**), $C_{10}H_7O_3NBr_2S$, aus **I** in Eg. mit Br_2, F. 220° unter Zers. Die alkoh. oder essigsaure Lsg. gibt leicht HBr ab. — *Benzoketodihydro-1,4-thionylazin-7-sulfoxyessigsäure* (**V**), $C_{10}H_9O_5NS_2$, aus *Nitrothioresorcindisulfoxyessigsäure* mit Sn + HCl, aus Essigsäure Prismen, F. 210°, wl. in sd. W., l. in W. + A. — *Sulfazon-7-sulfonessigsäure* (**IV**), $C_{10}H_9O_7NS_2$, aus *Nitrothioresorcindisulfonessigsäure* mit Sn + HCl aus W., F. 219°, gibt mit Diazoverbb. Farbstoffe. — *Benzoketodihydro-1,4-thiazin-6,7-nitrothioessigsäure* (**VI**), $C_{10}H_8O_5N_2S_2$, aus **I** mit konz. HNO_3, gelbe Krystalle unl. in organ. Lösungsmm. F. 264° unter Zers. — *m-Benzobisdihydroketo-1,4-dithiazin* (**VII**), $C_{10}H_8O_2S_2N_2$, aus **VI** mit Sn + HCl, unl. in organ. Lösungsmm., schm. nicht bis 300°. (Gazz. chim. ital. **55**. 859—68. 1925. Parma, Univ.) LEHMANN.

H. Dieterle und **P. Dickens**, *Über die Oxydation von Kodein mit Mercuriacetat.* Vff. geben eine Übersicht der bisher für das Kodein aufgestellten Konstitutionsformeln. Ihre eigenen Verss. in dieser Richtung bestehen 1. in der Oxydation des Kodeins bezw. Dihydrokodeins, 2. in der Oxydation von Derivv., bei denen die Hydroxylgruppe des C-Atoms 6 geschützt u. der Stickstoff abgesätt. ist. Als Oxydationsmittel wurde Mercuriacetat angewandt. — Die Oxydation von Kodein verläuft derart, daß sich die für die Aboxydation von 2 H-Atomen berechnete Menge Mercuroacetat quantitativ abscheidet. Aus der Veränderung des Drehungswinkels u. dem Verh. der Acetylderivv. des Kodeins u. Dihydrokodeins bei der Oxydation folgt, daß die Oxydation in der Nähe eines a. C-Atoms, u. zwar am Stickstoff eingesetzt hat; hierbei ist C_9 als a. C-Atom benachbart. Das bei der Oxydation von Kodein entstandene Hg-haltige Oxydationsprod. konnte trotz zahlreicher Verss. nicht entquecksilbert werden. Bei der Red. mit Na-Amalgam wurden 80% Kodein zurückgewonnen, der Rest lag als Dihydrokodein vor. — Die Oxydation des Dihydrokodeins verläuft ebenfalls in der Wärme schneller. Das Drehungsvermögen betrug sofort nach dem Zusammenbringen der Dihydrokodein- u. der Mercuriacetatlsg. $[\alpha]_D = -100°$, nach der Oxydation $[\alpha]_D = +100°$, nach Entfernung des organ. gebundenen Hg durch Kochen mit HCOOH $[\alpha]_D = -100°$. Hieraus folgt, daß die Drehungsänderung nicht von der Oxydation, sondern von dem Eintritt eines Substituenten, in diesem Falle Hg, abhängt. Das Hg-freie Oxydationsprod. konnte nicht krystallin erhalten werden. Die Red. ergab quantitativ das Ausgangsmaterial. — Die beim Acetylkodein u. Acetyldihydrokodein durchgeführten Verss. ergaben, daß trotz der Acetylierung der OH-Gruppe eine Oxydation einsetzt. Da nun bei Verss. mit Kodeinjodmethylat u. Dihydrokodeinjodmethylat weder Oxydation, noch Mercurierung stattfindet, so folgt, daß 1. die Oxydation in allen Fällen am 3-wertigen N einsetzt, 2. die Mercurierung erst nach voraufgegangener Oxydation stattfindet, durch die ein Ringsystem gebildet wird, das besonders leicht der Mercurierung zugänglich ist.



Kodein

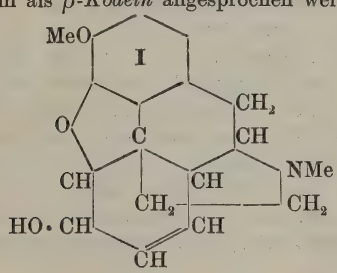


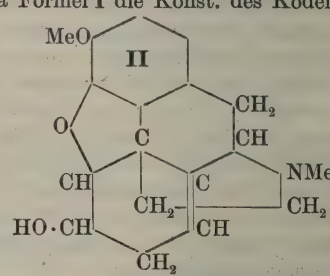
Oxydiertes Kodein

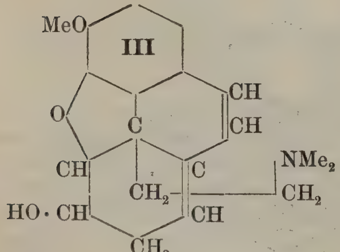
V e r s u c h e. *Kodein* in wss. Eg. u. Mercuriacetatlsg. ergaben nach 175 Tagen

als Oxydationsprod. eine feste M. mit organ. gebundenem Hg. Alle Verss. zur Entquecksilberung verliefen ergebnislos. Die Red. mit HCOOH lieferte 83% Kodein u. 17% als l-Bitartrat vom F. 186°. Mit Na-Amalgam reduziert ergab das Oxydationsprod. neben 80% Ausgangsmaterial 20% Dihydrokodein. In der Hitze findet die Oxydation schneller statt, das Oxydationsprod. ist das gleiche. — *Acetylkodein* u. Mercuriacetatlsg. wurden 15 Minuten auf dem W.-Bad erwärmt. Es resultierte eine amorphe Base, deren salzsaures Salz bei 137—139° schmolz. $[\alpha]_D = +40°$ ($c = 1$). — Die Oxydation von *Dihydrokodein*, die ebenfalls in der Hitze bedeutend schneller verläuft, liefert ein Hg-freies Prod. vom Zers.-Punkt 118—132°, $[\alpha]_D = -125°$ (96%ig. A.; $c = 0,2$). Die Red. dieses Körpers ergab das Ausgangsmaterial. — *Acetyldihydrokodein*, $C_{20}H_{25}O_4N$, aus Ä., Nädelchen, F. 117—118°, $[\alpha]_D = -120°$ ($c = 2,0$). Die Oxydation dieses Prod. verläuft wie beim Dihydrokodein u. liefert eine ölige M., die beim Anreiben mit PAe. fest wird. Zers.-Punkt 94—112°. — *Dihydrokodeinjodmethylat*, $C_{19}H_{26}O_3NJ$, F. 257—258°, $[\alpha]_D = -60°$ ($c = 0,5$). Oxydation fand nicht statt. — *Acetyldihydrokodeinjodmethylat*, $C_{21}H_{27}O_4NJ$, F. 235—236°, $[\alpha]_D = -30°$ ($c = 0,5$). Auch hier weder Oxydation, noch Mercurierung. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **264**. 257—301. Marburg, Univ.) Berend.

Constant Frederick von Duin, **Robert Robinson** und **John Charles Smith**, *Die Morphingruppe.* III. *Die Konstitution von Neopin.* (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London **123**. 998; C. **1924**. I. 52.) Vff. bestätigen die Angaben von Dobbie u. Lauder (vgl. Journ. Chem. Soc. London **99**. 34; C. **1911**. I. 740) bzgl. der Eigenschaften des Neopinbromhydrats. Die Analyse ergab jedoch die Formel $C_{18}H_{22}O_3NBr$ an Stelle von $C_{18}H_{22}O_4NBr$. Aus dem Bromhydrat wurde die freie krystalline Base, $C_{18}H_{21}O_3N$, vom F. 127,5° (korr.) isoliert u. als ein Isomeres des Kodeins erkannt. Neopin enthält ebenso wie Kodein eine Methoxylgruppe, eine alkoh. Hydroxylgruppe u. eine an N gebundene Methylgruppe. Die katalyt. Red. von Neopin führt zur B. von Dihydrokodein. Die Zerlegung von Neopinmethylhydroxyd liefert sofort reines β-Methylmorphimethin, während Kodeinmethylhydroxyd α-Methylmorphimethin liefert, das sich beim Kochen mit alkoh. NaOH in die isomere β-Verb. umlagert. Daher kann Neopin als *β-Kodein* angesprochen werden. Da Formel I die Konst. des Kodeins am





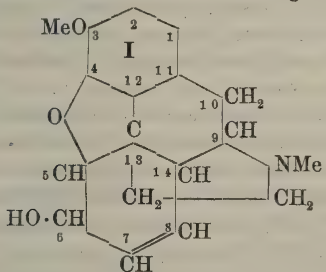


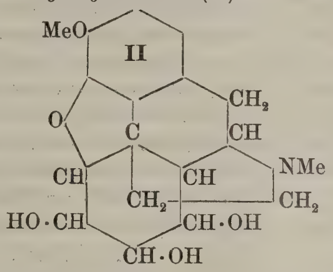
besten wiedergibt, so folgt für Neopin Formel II u. für β-Methylmorphimethin Formel III. — Neopin wird von Permanganat nicht so leicht oxydiert wie Kodein u. auch katalyt. langsamer reduziert.

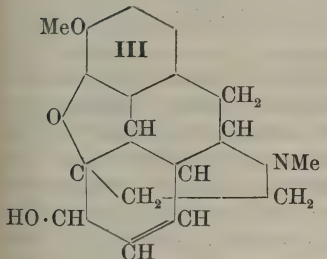
Versuche. *Neopinbromhydrat*, $C_{18}H_{22}O_3NBr$, F. 282—283° (Zers.), $[\alpha]_D^{23} = +17,32°$ (W.; $c = 3,696$), nach dem Trocknen bei 100°. — *Neopin*, $C_{18}H_{21}O_3N$. Aus PAe., Nadeln, F. 127 bis 127,5° (korr.). Die wss. Lsg. ($c = 5,1084$) der Base ist opt. inakt. Wird HCl hinzugefügt, so beobachtete man $[\alpha]_D^{25} = +18,85°$, $[\alpha]_D^{23} = -28,10°$ (trockenes

Chlf.; $c = 7{,}4740$). Eine sehr verd. Lsg. der Base entfärbt nicht sofort sehr verd. $KMnO_4$-Lsg. — *Acetylneopin*, $C_{20}H_{23}O_4N$, lackartig. *Acetylneopinjodmethylat*, $C_{21}H_{26}O_4NJ$, aus CH_3OH Nadeln. F. 256—257° (Zers., korr.). Sie enthalten scheinbar noch Lösungsm. — Die katalyt. Red. von Neopin führte zu *Dihydrokodein*, $C_{18}H_{23}O_3N$, aus W. + einigen Tropfen CH_3OH umgel., schmolz die bei 80° getrocknete Substanz bei 112—113° (korr.). — *Neopinmethin* ist ident. mit *β-Methylmorphimethin*, aus A., Prismen, F. 135°. — *Neopinmethinjodmethylat*, aus W., Nadeln, F. 291° (Zers.), $[\alpha]_D^{21} = +241{,}1°$ (absol. CH_3OH; $c = 0{,}506$). (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 903—08. St. Andrews u. Manchester, Univ.) Berend.

Robert Sidney Cahn und **Robert Robinson**, *Die Morphingruppe.* IV. *Ein neues Oxydationsprodukt des Kodeins.* (III. vgl. vorst. Ref.) Die Einw. von $KMnO_4$ auf *Kodein* (I) in sehr verd. wss. Lsg. führt zu *Dioxydihydrokodein* (II). Diese Tatsache







u. die B. eines bas. Triacetylderiv. aus **II** spricht für eine Äthylenbindung im Kodeinmolekül. Die Lage dieser Doppelbindung in **I** wählen Vff. unabhängig von anderen Autoren zur Erklärung der Umwandlung von Kodein in ψ-Kodein u. der Reaktionsfähigkeit des Cl-Atoms im Chlorokodid. Ferner genügt Formel **I** den Beziehungen zwischen Kodein, Neopin u. α- u. β-Methylmorphimethin. Daher lehnen Vff. die von Wieland u. Kotake (vgl. Liebigs Ann. **444**. 69; C. **1925**. II. 1441) für Kodein aufgestellte Formel **III** ab.

Versuche. 332 ccm einer 1%ig. wss. Lsg. von $KMnO_4$ wurden innerhalb 1½—2 Stdn. unter Rühren u. Eiskühlung zu einer Lsg. von 10 g Kodein in 2000 ccm Eiswasser hinzugegeben. *Dioxydihydrokodein*, **II**, $C_{18}H_{23}O_5N$, aus absol. A., Platten, F. 208—209°. Die Ausbeute ist sehr gering. Die reine Substanz ist nicht sehr hygroskop. Wl. in Ä., Bzn. u. k. absol. A. Von $KMnO_4$ in verd. wss. Lsg. wird das Prod. nur langsam angegriffen. Krystallisierte Salze konnten nicht erhalten werden. — Aus dem ungereinigten Prod. **II** resultiert das *Triacetylderiv.*, $C_{24}H_{29}O_8N$, beim Erwärmen mit Acetanhydrid während 75 Minuten auf dem W.-Bad. Aus CH_3OH, Platten, F. 200°. *Perchlorat*, aus W., Nadeln, F. 281° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 908—12. Manchester, Univ.) Berend.

Julius v. Braun, **Martin Kühn** und **Salim Siddiqui**, *Ungesättigte Reste in chemischer und pharmakologischer Beziehung.* V. (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 538; C. **1923**. I. 954.) Es wird das pharmakolog. Verh. von Kodeinderivv. untersucht, in denen die früher (Liebigs Ann. **445**. 201; C. **1926**. I. 1176) auf ihre Bindungsfestigkeit hin untersuchten Reste enthalten sind. Der Furomethylrest wurde wegen Zersetzlichkeit seines Bromids ausgeschlossen. Die Reste wurden an den N des *Norkodeins* angegliedert u. die von Pohl, Breslau, ausgeführte pharmakolog. Unters. ergab folgendes: Cyclopropylmethyl- u. Propargylnorkodein zeigen entsprechend dem Allylnorkodein

eine antagonist. Wrkg. gegen Morphin, aber entsprechend der größeren Bindungsenergie beider Reste am N im Vergleich zum Allyl nicht so stark wie dieses; bestimmt läßt sich eine Abnahme der Wrkg. beim Propargylnorkodein feststellen. Beim Cyclobutylmethylnorkodein fällt die Wrkg. weiter ab entsprechend der weiteren Zunahme der Haftenergie des Restes. Schwach, aber deutlich erkennbar ist die dem Morphin entgegengesetzt gerichtete Wrkg. beim α-Phenylnorkodein. — Wenn somit auch kein völliger Parallelismus zwischen pharmakolog. Wrkg. u. chem. Haftfestigkeit besteht, so besteht doch ein Zusammenhang, dem offenbar ein allgemeineres Gesetz zugrunde liegen muß. — Die Wrkg. der Doppelbindung des C-Drei- u. Vierrings [R], wobei R ein ungesätt. Zentrum darstellt, auf die Bindung eines Liganden X an ein benachbartes C-Atom R $\cdot CH_2 \cdot$X beruht darauf, daß die in R herrschende Spannung einem vollständigen Ausgleich der Valenz der am Ring teilnehmenden Atome hindernd im Wege steht u. ein gewisses Valenzquantum für CH_2 zur Verfügung bleibt, so daß X um so schwächer an CH_2 gebunden wird. Dieser unvollständige Ausgleich muß offenbar vermieden werden, wenn man zum fast spannungslosen 5-Ring übergeht, u. auch beim 6-Ring wird sich nur noch ein geringer Einfluß geltend machen; übereinstimmend damit zeigt Cyclopentylmethylnorkodein nur eine ganz schwache, die Cyclohexylmethylverb. fast gar keine an Allylnorkodein erinnernde Wrkg. mehr; das gleiche ergab sich bei der Cycloheptylmethylverb. — Weiter wurde festgestellt, daß entsprechend der Überlegung, daß, je lockerer in einer Verb. R $\cdot CH_2 \cdot$X die Bindung des Liganden X ist, sie um so fester in R $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot$X sein muß, das β-Cyclopropyläthylnorkodein völlig frei von den morphinantagonist. Wrkgg. ist, wie sie für die Allyl- u. Cyclopropylmethylverb. charakterist. sind.

Versuche. Die Norkodeinderivv. wurden aus 2 Moll. Norkodein in der 4-fachen Menge Chlf. + 1 Mol. Bromid, Erwärmen im geschlossenen Gefäß, Versetzen mit $NaNO_2$, vom Nitrosokodein abfiltriert u. die tertiären Kodeine mit Soda oder NH_3 abgeschieden. — *Cyclopropylacetonitril*, C_5H_7N, aus Cyclopropylmethylbromid + KCN in sd. W.-A.; Kp. 142—144°; farblos, riecht nicht angenehm. Gibt beim Verseifen eine in W. sll. Säure, die ähnlich der Buttersäure riecht. — Das Cyanid gibt in A. + Na *β-Cyclopropyläthylamin*; *Benzoylverb.*, $C_{12}H_{15}ON$, Kp.$_{13}$ 190—200°; F. 46—47°. — Das N-β-Cyclopropyläthylbenzamid gibt bei der Dest. mit PBr_5 bei 100 mm bei 80—160° ein Gemisch von Benzonitril, einem *Dibromid* $C_5H_{10}Br_2$, bezw. einem Gemisch von isomeren Dibromiden u. *β-Cyclopropyläthylbromid*, C_5H_9Br; Kp. 129°; farblos; nicht weniger scharf als Cyclopropylmethylbromid u. wird von W. langsamer angegriffen; addiert nicht Br; D.$^{17}{}_4$ 1,3117. — *Propargylbromid*, $C_3H_3Br = CH \vdots C \cdot CH_2Br$ (bearbeitet von **L. Tauber**); aus Propargylmethylanilin + $^1/_2$ Mol. BrCN bei 0° bei der Dest. bei 65—110°; Kp. 83—88°. — *β-Bromallyläthylanilin*, $C_{11}H_{14}NBr$, aus 2 Moll. Äthylanilin + 1 Mol. β-Bromallylbromid; Kp.$_{13}$ 148°; wasserhell; gibt ein sehr hygroskop. Chlorhydrat. Gibt mit wss.-alkoh. Alkali (2 Moll.) *Propargyläthylanilin*, $C_{11}H_{13}N$; farblose Fl., Kp.$_{15}$ 119—120°. Chlorhydrat: F. 133°; sehr hygroskop. — Verlauf der Rk. mit BrCN ungefähr derselbe wie beim Propargylmethylanilin, indem sich das gebildete Propargylbromid auch an die Äthylbase unter B. einer quartären Verb. anlagert. — *Cyclopentylmethylbromid*, aus dem Cyclopentylcarbinol (aus Bromcyclopentan, Mg u. Trioxymethylen); neben dem Alkohol entsteht *Dicyclopentyl*; deshalb ist auch das Bromid, mit HBr im Rohr bei 100° erhalten, Kp.$_{15}$ 58—60°, etwas Br-ärmer. — *Cycloheptylmethylbromid*, $C_8H_{15}Br$, aus Suberon über den Suberylalkohol u. das Bromcycloheptan in Ä. + Mg u. Trioxymethylen bei Siedetemp., wobei das *Cycloheptylcarbinol*, Kp.$_{15}$ 80—90° neben *Dicycloheptyl*, entsteht, u. Erwärmen mit HBr; Kp.$_{15}$ 80—82°. — *Propargylnorkodein*, $C_{20}H_{21}O_3N = C_{16}H_{14}O(OCH_3)(OH) > N \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH$; enthält ca. 1 Mol. Krystallwasser; sintert von 95° an unter Wasserabgabe; aus CH_3OH, F. 137°;

Chlorhydrat hygroskop.; Jodmethylat zers. sich bei 172°. Gibt mit 1 Mol. Br in Chlf. nicht Anlagerung von Br an die Acetylenbindung, sondern Monosubstitution im aromat. Kern unter B. des Bromhydrats der *Monobrombase*, $C_{20}H_{20}O_3NBr$, F. 100—102°. — *Dibromallylnorkodein*, $C_{20}H_{21}O_3NBr_2$, aus Norkodein + β,γ-Dibromallylbromid; weißes Pulver, F. etwas über 60°. — *Cyclopropylmethylnorkodein*, F. ca. 65°; Chlorhydrat $C_{21}H_{26}O_3NCl$, aus A., F. 250—252° (Zers.). — Pt-Salz, ockergelbes Pulver, F. 199—200° (Zers.). — Pikrat, F. 110—115°. — *Cyclobutylmethylnorkodein*, Chlorhydrat, F. 150°, sehr hygroskop. — Pt-Salz, $C_{44}H_{56}O_6N_2Cl_6Pt$, gelbe Krystalle, F. 217° (Zers.). — *β-Cyclopropyläthylnorkodein*, Chlorhydrat $C_{22}H_{28}O_3NCl$, F. 160° (Zers.). — *Cyclopentylmethylnorkodein*, $C_{23}H_{29}O_3N$, F. 50°. — Pikrat, F. 125—128°. — Chlorhydrat, F. 171—174°. — *Cyclohexylmethylnorkodein*, $C_{24}H_{31}O_3N$, F. 55—60°. — Pikrat, F. 132—135°. — Chlorhydrat, F. 171—176°. — *Cycloheptylmethylnorkodein*, $C_{25}H_{33}O_3N$, F. 59—61°. — Pikrat, F. 139°. — *α-Phenylnorkodein*, $C_{22}H_{24}O_3NS = C_{16}H_{14}O(OCH_3)(OH)>N\cdot CH_2\cdot C_4H_3S$, F. 76°. — Chlorhydrat, zers. sich etwas unterhalb 200°; zwl. in k. W. — Pikrat, F. 145°, sintert vorher zu einem roten Öl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1081—90. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

F. Wrede, *Zur Kenntnis des Spermins*. IV. Unter Mitarbeit von **E. Strack**. (III. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **138**. 119; C. **1924**. II. 2590.) Prioritätsansprüche gegenüber DUDLEY u. ROSENHEIM (Biochemical Journ. **18**. 1263; C. **1925**. I. 1090) auf Grund der früheren Veröffentlichungen des Vfs. Zur Abscheidung von Sperminphosphat bringt man die Sperminlsg. mit H_3PO_4 auf ein p_H von 7,0, am besten bei Ggw. von etwas A. Zur quantitativen Best. wird das Phosphat in verd. HCl gel. u. das Chloraurat ($C_{10}H_{26}N_4\cdot 4HAuCl_4 + 4H_2O$) mit $AuCl_3$ gefällt. Der Spermingehalt beträgt beim menschlichen Hoden 0,003, Muskel 0,009, Gehirn 0,015, Milz 0,023, Leber 0,050, Pankreas 0,054, Sperma 0,380, Rindermuskel 0,010, Rinderhoden 0,013, Rinderprostata 0,014, Rinderpankreas (weibliche Tiere) 0,087‰, Rinderblut Spuren. Auch in Brauereihefe ließ sich die Anwesenheit von Spermin feststellen. Bei Rinderpankreas war die Ausbeute am besten. Der Spermingehalt weiblicher Tiere ist ebensogroß wie der der männlichen. Der relativ hohe Spermingehalt des Sperma deutet darauf hin, daß es die Beweglichkeit der Spermatozoen fördert. Das *freie Spermin* ist eine zerfließliche, geruchlose Krystallmasse. Unter der Einw. von $KMnO_4$ entstehen bei Ggw. von etwas HCl stark nach Sperma riechende Stoffe. In Säuren u. Alkalien ist es beständig, aus alkal. Lsg. mit W.-Dampf destillierbar. $KMnO_4$ wird in Soda durch alkal. Rk. rasch entfärbt. Fichtenspanrk. nach dem Erhitzen mit Zn-Staub positiv. 3 von den 4N-Atomen sind primär, das 4. sekundär. Bei der Einw. von fein verteiltem Cu auf die alkal. Lsg. u. Durchleiten von Luft erfolgt eine Spaltung des Spermins unter gleichzeitiger intensiver Blaufärbung der Lsg., die allmählich unter Abscheidung von CuO in hellblau übergeht. Nach 3 Tagen wurde die Lsg. destilliert. Aus dem Destillat ließ sich außer NH_3 unverändertes Spermin, eine *Base* $C_7H_{14}N_2$ u. eine *Base* $C_4H_{12}N_2$ isolieren. Die Base $C_7H_{14}N_2$ nimmt bei der Red. mit Pt + H_2 2 Atome H auf unter B. einer Base $C_7H_{16}N_2$. $C_7H_{14}N_2$, sowie $C_7H_{16}N_2$ enthalten eine Aminogruppe. Das 2. N-Atom findet sich wahrscheinlich in einem Ringsystem, ebenso die Doppelbindung. Mit Ozon erfolgt keine Spaltung. Unter der Einw. von HNO_2 entstehen 2 Körper von der Zus. C_7H_9NO (oder $C_7H_{11}NO$) u. C_6H_7NO. $C_7H_{14}N_2$ gibt Fichtenspanrk. u. besitzt einen ausgeprägten spermaähnlichen Geruch. Die Base $C_4H_{12}N_2$ enthält 2 Aminogruppen u. ist mit Putrescin nicht ident. Das Spermin ist wenig giftig u. zeigt eine dem Cholin ähnliche pharmakolog. Wrkg. Auch große Dosen — 10 mg pro Kaninchen — verändern den Blutzuckerspiegel nicht. Kleine Dosen — 0,1 mg — erzeugen eine geringe Blutdrucksteigerung. Nach größeren Dosen erfolgt Absinken des Blutdrucks, nach tödlichen Dosen — 60 mg pro kg — sinkt der Blutdruck bis 0 ab. Kleinere Dosen — 8 mg pro kg — vermindern die Pulsfrequenz wenig, größere — 20 mg — um die Hälfte. Die Atmung wird durch 8 mg verlangsamt. Nach 62 mg erfolgt irreversibler Atem-

stillstand. Die letale Dosis beträgt für die Maus 1,5 mg; 40 mg werden pro kg Kaninchen ohne Nachwrkg. vertragen.

Zur *Isolierung des Spermins* extrahiert man je 1 kg Organ mit 2 l W. bei essigsaurer Rk. u. versetzt das Filtrat mit 40 ccm Bleiessig, erwärmt auf 40°, filtriert, versetzt mit H_2SO_4 bis zur kongosauren Rk., trennt vom $PbSO_4$, bringt den H_2SO_4-Gehalt auf 5% u. fällt mit Phosphorwolframsäure. Nd. wird mit Baryt zerlegt u. die Ba-freie Lsg. mit H_3PO_4 auf $p_H = 7$ eingestellt u. mit $^1/_3$ Vol. A. versetzt, wobei Abscheidung des Sperminphosphats erfolgt. Ausbeute = 0,2 g aus 1 kg Rinderpankreas. — *Sperminphosphat*, $C_{10}H_{26}N_4 \cdot 2H_3PO_4 + 6H_2O$. Nadeln, l. in 100 Teilen h. W. Unl. in k. W., A. u. organ. Lösungsmm., fast unl., ll. in verd. Säuren u. Alkalien. Das krystallwasserfreie Salz sintert bei 224° u. schm. bei 228°. *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{26}N_4 \cdot 4HCl$. Krystallblättchen aus verd. HCl + A. Ll. in W., schm. nicht bei 250°. *Pikrat*, $C_{10}H_{26}N_4 \cdot (C_6H_3N_3O_7)_4$. Unl. in k., l. in h. W. — *Basen* $C_7H_{14}N_2$ u. $C_4H_{12}N_2$. Die alkal. Oxydationsfl. wird destilliert, wobei zuerst $C_7H_{14}N_2$, dann $C_4H_{12}N_2$, zuletzt Spermin übergeht. Die Abscheidung der Base $C_7H_{14}N_2$ erfolgt als *Chloraurat*. $C_7H_{14}N_2(HAuCl_4)_2$, lange eigelbe Nadeln, F. 182°. L. in warmem W., in k. W. fast unl., in A. wl. Die Base fällt mit Phosphorwolframsäure. *Chloroplatinat*, $C_7H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Die Krystalle färben sich bei 200° dunkel u. zers. sich bei 205°. L. in W., unl. in A. Das *Benzoyl-* u. das *m-Nitrobenzoylderiv.* der Base $C_7H_{14}N_2$ krystallisieren nicht u. bilden klare, harte Sirupe. — Aus der mit Pt + H red. Lsg. der Base $C_7H_{14}N_2$ wird die *Base* $C_7H_{16}N_2$ entweder bei alkal. Rk. übergetrieben oder als Chloraurat gefällt. *Chloraurat* $C_7H_{16}N_2(HAuCl_4)_2$. Goldgelbe Nadeln, wl. in k. W., l. in h. W., wl. in A. F. 200° bei vorherigem Sintern, Schmelzen bei 208°, bei schnellerem Erhitzen bis 220°, *m-Nitrobenzoylderiv.* krystallisiert nicht aus. Phosphorwolframat u. Chloroplatinat wl. $C_6H_7NO \cdot HAuCl_4$ scheidet sich in breiten dünnen Blättchen ab, wenn man die mit $NaNO_2$ behandelte Lsg. des Chlorhydrats von $C_7H_{14}N_2$ mit $AuCl_3$ versetzt. Beim Umkrystallisieren aus W. erfolgt Red. Wl. in k. W., F. 108°. Zers. bei 175°. Aus der Mutterlauge krystallisieren derbe, dunkle Nadeln von der Zus. $C_7H_9NO \cdot HAuCl_4$ oder $C_7H_{11}NO \cdot HAuCl_4$. F. 97—81°. Zers. bei 165°. — *Base* $C_4H_{12}N_2$. Chloroplatinat, $C_4H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Derbe, gelbe Krystalle, in W. ll., schwärzen sich bei 230°. Zers. bei 240°. Chloraurat ll., Phosphorwolframat wl. Die freie Base riecht hornartig. — Pikrolonat, $C_4H_{12}N_2(C_{10}H_8N_4O_5)_2$. Feine gelbe Nadeln, wl. in k. W., F. 265—270° unter Zers. — m-Nitrobenzoylderivat, $C_4H_{10}N_2(C_6H_4NO_2CO)_2$. Weiße, rosettenförmig vereinigte Nadeln, F. 212 bis 213°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 291—313. Greifswald, Univ.) Guggenheim.

O. Schumm, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der natürlichen Porphyrine und der Porphyratine.* Entgegen H. Fischer (Münch. med. Wchschr. **1923**. 1143; C. **1923**. III. 1286) hält Vf. daran fest, daß die Identität des von Garod (Journ. of Physiol. **13**. 598 [1892]) im n. menschlichen Harn zuerst nachgewiesenen Porphyrins mit *Koproporphyrin* erst durch seine Unterss. festgestellt worden war. Zur Isolierung wurde das Verf. von Garod so abgeändert, daß der im Harn mit Alkali erzeugte u. ausgewaschene Nd. mit HCl gel. u. der Farbstoff nach Zusatz von überschüssigem Na-Acetat in Ä. gebracht wurde, oder der Harn wurde mit bas. u. neutralem Pb-Acetat gefällt, der Nd. mit HCl gel. u. das Porphyrin nach dem Alkalinisieren u. Ansäuern mit Eg. oder nach Zugabe von Na-Acetat in Ä. gebracht, oder der Harn wurde stark mit Essigsäure angesäuert u. mit Ä. ausgeschüttelt. Das in der äth. Lsg. enthaltene Rohporphyrin wurde gewaschen, in wss. HCl übergeführt, daraus mit Na-Acetat wieder in äth. Lsg. gebracht u. dieses Verf. mehrmals wiederholt. Die chem. u. spektrochem. Eigenschaften des gereinigten Porphyrins stimmen mit denen des Koproporphyrins vollständig überein. Aus menschlicher Fistelgalle konnte nach Vorbehandlung mit A. + Ä. durch Eg. + Ä. eine geringe Menge Farbstoff isoliert werden, die sich ebenfalls als Koproporphyrin erwies. Der Nachweis von Koproporphyrin gelang auch in 50 Proben von Mekonium. Die Porphyrinerhöhung im Harn Bleikranker beruht hauptsächlich

auf der Ausscheidung von Koproporphyrin. Nur ein kleiner Bruchteil bestand aus Uroporphyrin. Zur Abtrennung des Koproporphyrins als Ester von Schmieren eignet sich am besten CCl_4. Ein in Sulfonalharn enthaltener Farbstoff erwies sich nach spektrophotometr. Unterss. als *Uroporphyrin.* Bei einem Fall von akuter Hämatoporphyrinurie war ebenfalls ein Porphyrin vorhanden, das die spektrophotometr. Eigenschaften des Uroporphyrins aufwies. Beim Menschen enthalten die einige Tage nach Einnahme von gekochtem Blut oder *α-Hämatin* entleerten Fäces wechselnde Mengen von α-Hämatin, *Kopratin*, PAPENDIECKs chlf.-l. Porphyrin u. Koproporphyrin; statt Koproporphyrin kann auch ein Gemisch aus Kopratoporphyrin mit mehr oder weniger Koproporphyrin auftreten (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **149**. 1; C. **1926**. I. 1219). Die Lsg. eines Fe-Porphyratins in 15%ig. KOH gibt auf Zusatz von konz. wss. KCN u. $NH_2 \cdot NH_2$ ein charakterist. Spektrum: *α-Hämatoporphyroidin* I 568,5, II 538,7; *Hämatoporphyrin-Nencki* I 561,0, II 531,0; *Uroporphyrin* I 560,5, II 530,7; *Koproporphyrin* I 560,1, II 530,0; *Mesoporphyrin* I 559,3, II 530,0; *Kopratoporphyrin* I 558,5, II 527,6; *Fe-Uroporphyrin* I 547,5 (ohne NaCN), mit NaCN I 560,5; *Fe-Koproporphyrin* I 545,4 (ohne NaCN), mit NaCN I 560,1. (Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 225—49. Hamburg, Univ., Eppendorfer Krankenh.) GUGGENHEIM.

W. Graßmann, *Neuere Ergebnisse und Ansichten in der Eiweißchemie.* Übersichtsreferat. (Münch. med. Wchschr. **73**. 918—21.) FRANK.

K. Alb. Vesterberg und **Ragnar Vesterberg**, *Über Betulin.* (Vgl. vorläufige Mitt. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 845; C. **1923**. I. 1459.) Nachzutragen ist: Betulin krystallisiert ausschließlich mit 1 Mol. A. (vgl. DISCHENDORFER, Monatshefte f. Chemie **44**. 123; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 3692; C. **1923**. I. 254). *Farbrk. auf Betulin*: Einige mg in Eg. geben mit hochkonz. HBr bei Erwärmen sofort, in der Kälte langsam, schöne Rotfärbung, während Cholesterin bei gleicher Behandlung schmutzig-braunrote, α- u. β-Amyrin u. Luteol nur gelbliche Lsg. geben. — *Betulinmonoacetat,* $C_{32}H_{52}O_3$, aus dem Diacetat in Bzl. mit 1 Äquivalent $^1/_{10}$-n. NaOH in A. Blätter aus A. F. 260—260,5°. Wl. in A., ll. in Bzl. — *Betulinphenylurethan*, $C_{44}H_{60}N_2O_4$, aus Betulin in Bzl. mit Phenylisocyanat. Krystalle aus Ä. oder Bzl. F. 178—180°. Bei 195—300° wird CO_2 u. Carbanilid abgespalten; aus dem Rückstand konnte der KW-stoff $C_{30}H_{46}$ noch nicht rein gewonnen werden. — *Monobrombetulindiacetat* wird aus dem Diacetat auch mit Br in $CHCl_3$ leicht erhalten, F. 193°. Alkal. Verseifung greift auch das Br an, so daß Monobrombetulin nicht erhalten wurde. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **9**. No. 27. 1—17.) ARNDT.

E. Biochemie.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Theodor Peters, *Zur Kenntnis der „falschen Keimung“.* Vorbehandlung mit 85%ig. Glycerin setzt den Prozentsatz der durch Säure hervorgerufenen „falschen Keimungen“ herab. Auch durch Alkohol abgetötete Samen zeigen „falsche Keimung“ bei Einw. von Säuren. Vorquellen in H_2O begünstigt die Erscheinung. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **44**. 263—71.) TRÉNEL.

Julius Stoklasa, *Der Kohlehydratumsatz in der Pflanzenzelle.* Zusammenfassender Vortrag (vgl. Ann. Tschechoslovak. Akad. d. Landwirtschaft **1926** 4; C. **1926**. I. 3067). Der Alkohol entsteht aus der Milchsäure. Seine B. aus $CH_3 \cdot CHO$ spielt eine nebengeordnete Rolle. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **44**. 248—62.) TRÉNEL.

W. G. Alexandrov, *Über tägliche Veränderungen des Stärkegehalts in Blättern.* Vorl. Mitt. In den Blättern, die eine ausgeprägte großzellige, die feinen Leitbündel umgebende Scheide besitzen, hat die Assimilation den gleichen Charakter. Vom Morgen bis zum Mittag konnte die Auflösung der Stärke in den Plastiden verfolgt werden. In der zweiten Tageshälfte wird die Stärke wieder schnell aufgespeichert, so daß am

Abend alle Plastiden gefüllt sind. Am schnellsten stärkefrei wird die obere Blattseite. Die Ableitung der Stärke in den feinen Leitbündeln geht im Xylem vor sich. Die unteren Blätter assimilieren langsamer als die oberen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **44**. 217—26. Lab. Garten Tiflis.) TRÉNEL.

Alessandro Lustig, *Die Bakteriennucleoproteide.* Bakterien werden mit 0,75 bis 1,0% KOH digeriert, filtriert, Filtrat nach Ansäuern oder Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ gefällt. Diese so gewonnenen Nucleoproteide sind unl. in W., l. in Alkalien, nur z. T. l. in 10% NaCl-Lsg., unl. in verd. Säuren, die sie ebenso wie $SnCl_2$, $AgNO_3$, A., Gerbsäure, $MgSO_4$ ausflocken lassen. Millonsche u. Xanthoproteinrk. +; mit KOH u. $CuSO_4$ graugrüne Fällung; nicht l. durch proteolyt. Fermente. Durch Kochen mit verd. H_2SO_3 werden Purinkörper abgespalten. N-Gehalt: 12,15%, P: 0,028—0,043% (im Mittel). Die Nucleoproteide zeigen abgesehen von der bekannten Fieber- u., Entzündungserregung spezif. tox. Eigenschaften (spezif. Antikörperbildung). Zur aktiven Immunisierung sind sie verwendbar. (Boll. dell' istit. sieroterap. Milanese **4**. 113—21. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 421. Florenz. Ref. ROSENTHAL.) OPP.

W. P. Larson, **R. D. Evans** und **Edmond Nelson**, *Der Einfluß von ricinolsaurem Natron auf Bakterientoxine und der Wert von Seifen-Toxinmischungen als Antigene.* (Vgl. Ber. ges. Physiol. **33**. 215; C. **1926**. I. 3244.) Ricinolsaures Na entgiftet Endo- u. Exotoxine, wobei es sich um Adsorptionsvorgänge handelt. Toxin-Seifengemisch ist daher ein Antigen, denn das Toxinmolekül wird nicht zerstört. Die Entgiftungseigenschaft findet sich nur bei Seifen, die in NaCl-Lsgg. klar sich lösen, durch Kollodiummembranen leicht dialysieren u. in stärkerem Maße als andere Seifen die Oberflächenspannung senken. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22**. 194 bis 196. 1924; Ber. ges. Physiol. **34**. 570. Minneapolis. Ref. SELIGMANN.) OPP.

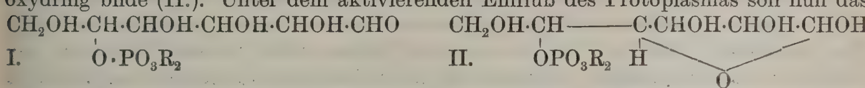
Helen-Louise Fulton, **W. H. Peterson** und **E. B. Fred**, *Die Spaltung nativer Eiweißstoffe durch Bacillus granulobacter pectinovorum und der Einfluß des Kohlenhydrateiweißverhältnisses auf die Gärungsprodukte.* Der genannte Bacillus bringt eine lebhafte Vergärung zustande bei Weizen, Ryegras, Gerste, Hafer, Reis, Bohnen u. Gemischen von Stärke mit Casein, Gehirn u. Eiern. Im Laufe dieser Gärung vollzieht sich eine ergiebige Spaltung der Eiweißstoffe, wobei 15—60% des Gesamt-N in l. Form übergehen, bestehend aus Eiweiß-, Peptid-, Amino- u. Nichtamino-N. Der Anteil des Peptid-N schwankt von 9—28%, der des Amino-N von 7—18%, verhältnismäßig hoch bei Medien, die tier. Eiweiß enthalten. — Das Verhältnis Kohlenhydrat zu Eiweiß ist von Einfluß auf die Proteolyse, die Säuerung des Gärmaterials u. die erzeugten Solventien. Die Proteolyse scheint am günstigsten bei dem Verhältnis ca. 5,5. Hohe Produktion von Solventien kann innerhalb weiter Grenzen des Verhältnisses, 5—10, stattfinden. Bei niedrigem Verhältnis ist ein hoher Anteil an *Aceton* u. niedriger an *A.* das Ergebnis, bei hohem umgekehrt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., Abt. II. **67**. 1—11. Madison [Wis.], Univ. of Wisconsin.) SPIEGEL.

Hans Moser, *Pufferstudien.* I. *Pufferungskapazität und biochemische Wirkung.* Untersucht wird die Wrkg. eines Überschusses von Puffer auf die *Gärfähigkeit der Hefe.* In einer Hefesuspension + 1% Glucose sinkt der Gärumsatz bei steigender Na_2HPO_4-Konz., bis er, gemessen am Glucoseschwund, in einer 12%ig. Lsg. nur etwa ¼ von dem einer isoosmot. Na_2HPO_4-Lsg. beträgt. Die zunehmende Verzögerung ist dadurch bedingt, daß in konz. Na_2HPO_4-Lsgg. die CO_2-B. die $[H^{\cdot}]$ immer weniger zu erhöhen vermag. (Helv. chim. Acta **9**. 414—19. Basel, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) LOHMANN.

Heinrich Zeller, *Wirkung von Arzneimitteln und Strahlen auf Hefe.* II. Mitt. *Nachweis der Wirkung von Röntgenstrahlen auf Substanzen durch Hefe.* (I. vgl. Biochem. Ztschr. **171**. 45; C. **1926**. I. 3608.) Nach der früher beschriebenen Methodik wurde der Einfluß mit Röntgenstrahlen bestrahlter Substanzen auf die Gärtätigkeit der Hefe untersucht. Bestrahlt wurde 10 Min. bis 2 Stdn. ohne Filter bei 2,5 Milliamp.,

110 Spannungshärtemesser, 153,75 Kilovolt u. 0,08 A.-E.; die Temp. der gärenden Hefe war 20—25°. Ohne Röntgeneffekt sind: NaCl, Jodsalze in kleinen Dosen, $MgSO_4$, KCNS ?, $AgNO_3$?, Na-Lactat, Na-Glycerophosphat, Na-Urat, Lecithin, Urin, Pepton-Witte. Durch die Bestrahlung wird vorübergehende Steigerung veranlaßt bei: *Hexamethylentetramin, Eidotter, KBr*; vorübergehende Hemmung bei *Jodsalzen* in großen Mengen, *Cholin, Thyreoidin*, eventuell Eidotter. Langanhaltende Hemmung wird verursacht bei: *NH_4Br, NH_4-Phosphat, KCN, $KMnO_4$, Na-Nucleat, Cholesterin* in kleinen Mengen, *Thyreoidinextrakt, Erythrocytenbrei*, altem *Lecithin*; langanhaltende Steigerung bei *$K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$, Na-Salicylat, Thyosinamin, Na-Thymonucleat, Cholesterin* in großen Mengen, *Nucleinsäure, Hämoglobin, Ferrocyankalium.* Die vorst. Unterteilung der röntgenwirksamen Substanzen hat nur einen bedingten Wert. (Biochem. Ztschr. **172**. 105—25. Königsberg, Med. Univ.-Klinik.) Lohmann.

A. J. Kluyver und **A. P. Struyk**, *Die Rolle der Phosphate bei der Spaltung der Hexosen.* Vff. nehmen an, daß in erster Linie ein Hexosemonophosphorsäureester entsteht, u. zwar unter Aufspaltung des in der d-Glucose anzunehmenden Amylenoxydringes wahrscheinlich in 5-Stellung (I.). Dieser Ester habe aber wieder Neigung zur Ringbildung, wobei unter Inanspruchnahme eines OH von 4-C-Atom sich ein Butylenoxydring bilde (II.). Unter dem aktivierenden Einfluß des Protoplasmas soll nun das



H-Atom am 4-C so aktiviert werden, daß ein Übergang an das 3-C-Atom unter gleichzeitiger Sprengung der Bindung zwischen 3 u. 4 erfolgt. Vff. legen dar, daß eine Anzahl von Postulaten, die sich aus dieser Hypothese ergeben, nach Feststellungen der neueren Literatur tatsächlich erfüllt sind. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 177—89. Delft.) Spiegel.

E_4. Tierchemie.

K. Poller und **W. Linneweh**, *Über das Vorkommen von Trimethylaminoxyd in Clupea harengus.* Es ist Vff. gelungen, in der frischen Muskelsubstanz des *Herings* erhebliche Mengen von *Trimethylaminoxyd* festzustellen. Die Muskelsubstanz wurde zerhackt, mit sd. W. extrahiert u. die Fl. nach bekannten Verff. gereinigt. Die Base wurde isoliert teils als *Chloroaurat*, $C_3H_9ON,HAuCl_4$, mkr. Oktaeder aus HCl, F. 255 bis 257°, etwas hygroskop., teils als *Pikrat*, $C_3H_9ON,C_6H_3O_7N_3$, Nadeln, F. 196—198°. Aus letzterem wurden weiter dargestellt: *Hydrochlorid*, C_3H_9ON,HCl, Zers. zwischen 204 u. 226° nach Bräunung bei ca. 185°. *Chloroplatinat*, $(C_3H_9ON)_2,H_2PtCl_6$, Zers.-Punkt 245—247°. Red. mit Zn-Staub u. NaOH ergab $N(CH_3)_3$. In gleicher Weise reduzieren Fäulnisbakterien. Daraus erklärt sich das V. so großer Mengen $N(CH_3)_3$ in der Heringslake, während frischer Hering sehr arm daran ist. Auch im Heringsrogen haben Vff. das Trimethylaminoxyd nachgewiesen. Bzgl. seiner physiol. Rolle vermuten Vff. einstweilen, daß es sich um ein Endprod. des tier. N-Stoffwechsels handelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1362—65. Würzburg, Univ.) Lindenbaum.

Oskar Kanner, *Refraktometrische Studien über den Abbau fötaler Organproteine.* Denaturiertes embryonales Lebereiweiß wird weder vom Serum Krebskranker noch anderer Kranker abgebaut, wenn ihr Allgemeinzustand gut ist, von dem Serum Kachektischer dagegen immer abgebaut, unabhängig davon, ob die Kachexie durch ein Carcinom oder eine andere Krankheit bedingt ist. (Biochem. Ztschr. **171**. 191—97. Krankenhausanstalt Rudolfstiftung.) Meier.

A. Partos, *Über ein mutmaßliches Citrylhämin.* Vf. erhielt durch Einw. von *citronensäure*haltigem Methylalkohol auf koaguliertes Blut mkr. Krystalle, die er als *Citrylhämin* ansah. (Analog entsteht bei Einw. von ameisensäurehaltigem Methylalkohol Formylhydroxyhämin.) (Biochem. Ztschr. **172**. 126.) Lohmann.

Helene Goldman, *Über ein Citrylhämin.* Unter Anlehnung an die Partossche Vorschrift (vorst. Ref.) wurde Rinderblut mit 1% Na_2SO_4 in der Wärme koaguliert, das ausgewaschene u. an der Luft getrocknete Koagulum mit abs. Methylalkohol + 7% Citronensäure extrahiert u. der filtrierte Extrakt unter Rückfluß bis zur Trübung gekocht. Die ausfallenden Krystalle wurden dadurch gereinigt, daß sie in verd. Alkali gel. u. die nach Neutralisation mit Essigsäure auftretende Fällung von Hämatin mit citronensäurehaltigem Methylalkohol von neuem behandelt wurde. Aus 1 l Blut wurden 0,4—0,7 g mikrokrystalline Nadeln erhalten; dickere Krystalle sind u. Mkr. tiefschwarz, dünnere dunkelbraun; Zers. bei 250°; unl. in W., A., Ä., Chlf., konz. HCl, l. in Methylalkohol, ll. in 3%ig. KOH u. NaOH, dagegen wl. in konz. Laugen. Die spezif. Extinktionskoeffizienten des Citrylhämins ähneln weitgehend denen des Formylhämins, während das Absorptionsmaximum des Tartarylhämins rotwärts verschoben ist. — Nach der Analyse ist in der Verb. 1 Mol. Citronensäure mit 4 Moll. Hämin zu (Monomethyl-) *Citrylhydroxyhämin* verbunden. (Biochem. Ztschr. **172**. 127—32. Budapest, Physiol.-Chem. Inst., Univ.) Lohmann.

V. Migliardi O'Riordan, *Über extrahierte färbende Substanzen der Seidenraupe.* Seide wurde mit einem sd. Gemisch aus 60 Vol. A., 30 Vol. W. u. 10 Vol. 20%ig. Na_2CO_3-Lsg. extrahiert. Filtrat enthält keine färbenden Substanzen, die der Nahrung der Raupen entstammen. Die Absorptionskoeffizienten in den verschiedenen Zonen des Spektrums differieren bei verschiedenen Arten. Die färbende Substanz des Kokons ist auch nicht ident. mit denen der Eier. (Annuario d. R. staz. bacol. sperim. di Padova **44**. 198. 202. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 328. Ref. Cori.) Opp.

L. B. Becking und **Joseph C. Chamberlin**, *Eine Mitteilung über den Brechungsexponenten des Chitins.* Brechungsindex (n_D) für Chitin von Krabben u. Insekten = 1,525 ± 0,005. Folgerungen aus diesem Wert für histolog. Präparation. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22**. 256. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 292. San Francisco, Stanford univ. Ref. Frey.) Oppenheimer.

Guy W. Clark und **Paul W. Sharp**, *Die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Oocytins.* II. (I. vgl. Clark, Journ. Biol. Chem. **35**. 253; C. **1919**. I. 382.) Es werden mehrere Modifikationen zur Darst. von Oocytinpräparaten angegeben, die „Säuremethode", im wesentlichen die bereits früher (l. c.) benutzte, gab die besten Ausbeuten u. anscheinend die reinsten Prodd. Das Oocytin wurde im Blute von Rindern, Schafen, Schwein, Hund, Pferd, Huhn u. Truthahn jeden Alters u. Geschlechtes gefunden, kommt also wahrscheinlich im Blute aller Säugetiere (!) vor. Langes Stehen des Serums (ca. 15 Monate) bei niederer Temp. (4°) beeinflußt die Ausbeute an Oocytin u. dessen Wirksamkeit in der B. von Befruchtungsmembranen nicht merklich. Alter u. Geschlecht des Tieres können Ausbeute u. Wirksamkeit des Präparates beeinflussen. In Körpertranssudaten scheint Oocytin in merklichen Mengen nicht vorzukommen. Die Membranbildung kann auch durch Thymus, Lachssperma u. Hefenucleinsäure hervorgerufen werden, doch sind diese Substanzen weit weniger wirksam als Oocytin. Die Quelle für dieses dürfte nach den Verss. an Vögeln Kernmaterial eher aus den Erythrocyten als aus den Leukocyten (Robertson) bilden. (Journ. Biol. Chem. **66**. 123—31. 1925. Berkeley, Univ. of California.) Spiegel.

Rudolf Ehrenberg, *Chemische Alternsuntersuchungen.* Unterss. an Lebern u. an Hirnteilen menschlicher Leichen u. an Tieren. Bestimmt wurden A.-Ä.-Extrakt, Gesamt-N u. P_2O_5, extrahiert u. nicht extrahiert, sowie die Verteilung des N auf die verschiedenen Formen nach der Hydrolyse. Bei den menschlichen Organen wurden erhebliche individuelle Schwankungen festgestellt, in den Leberwerten zeigte sich vielfach eine gewisse Periodizität derart, daß die mittleren Jahre ein Hoch oder Tief bieten. A.-Ä.-Extrakt hat ein Tief, Gesamt-N in der extrahierten Substanz u. Gesamt-P ein Hoch, während die Werte für Nichtlipoid-P in der 2. Lebenshälfte im ganzen höher liegen. Amid-N hat bis zur Mitte steigende, dann fallende Tendenz, Melanoidin-N

u. Monoaminosäuren im Gegensatz zu Diaminosäuren eher umgekehrt, Arginin u. Cystin gleichfalls. Für die Gehirnwerte gilt ähnliches, doch wird das Material noch als unzureichend betrachtet. — Von Mäusen zeigten senile Tiere im Gegensatz zu allen jüngeren höheren Gesamt-P als lipoidfreien P. Der lipoidfreie N fällt nach kurzem Anstieg kontinuierlich ab, steigt in der Senilität wieder an; sonst ergibt sich kein einsinniger Gang, sondern deutliche Periodik gleichsinnigen Richtungswechsels der verschiedenen Werte. Höhere Werte der Jungtiere fanden sich bei NH_3, Cystin, Lysin, niedrigere bei Arginin u. Histidin. — Bei Kaninchen zeigten die Gehirnwerte steigend A.-Ä.-Extrakt, lipoidfreien N, Melanoidine, Tryptophan-Prolingruppe, Arginin, fallend die N-Werte (Gesamt-N stärker als lipoidfreier), NH_3, Lysin, die Leber- u. Nierenwerte nur vereinzelt derartige Kontinuität (Ca u. Diaminosäuren in Leber, A.-Ä.-Extrakt in Niere), sonst wieder Richtungswechsel. (Biochem. Ztschr. **164**. 175—82. 1925. Göttingen, Univ.) SPIEGEL.

E_5. Tierphysiologie.

Fritz Poos und **Otto Risse**, *Über die Möglichkeit einer Beeinflussung der Pankreas- und Nebenniereninkretion durch Röntgenstrahlen und ihr Einfluß auf das vegetative Nervensystem.* (*Studien an der denervierten Kanincheniris.*) II. Mitt. *Über Bestrahlungsmiosis und Insulinmiosis und über die Einwirkung des Inselhormons auf die atropinisierten parasympathischen Nervenendigungen des Herzens.* Die in I. (vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **108**. 121; C. **1926**. I. 709) beschriebenen Erscheinungen werden an nebennieren- u. pankreaslosen Tieren studiert u. erkannt, daß in der Tat die Röntgenmiosis am pankreaslosen Tier ausbleibt. Es gelang ferner, mit *Insulin* einen miot. Effekt zu erzielen u. auch die atropinantagonist. Wrkg. des Insulins auf die parasympath. Nervenenden im Herzen, die schon FREY demonstrierte, zu bestätigen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **112**. 176—204. Freiburg i. Br., Univ.) OPPENHEIMER.

V. Kollert und **E. John**, *Über die Aufhebung der idiomuskulären Übererregbarkeit. Beitrag zur Wirkung von Traubenzucker und Insulin auf die Muskeltätigkeit. Dextrose* (10—20 ccm 40—50⁰/₀ intravenös) setzt die patholog. gesteigerte, idiomuskuläre Kontraktionsfähigkeit auf mechan. Reiz herab. Diese Fähigkeit der Dextrose wird durch *Insulin* verstärkt. Lävulose u. Phosphate waren weniger, NaCl ganz unwirksam. Der patholog. Zustand dürfte mit einer Störung des Kohlehydratumsatzes im Muskel verbunden sein. (Wien. Arch. f. inn. Med. **11**. 267—80. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 334—35. Wien, II. med. Univ.-Klin. Ref. RIESSER.) OPPENHEIMER.

J. A. Collazo und **I. Lewicki**, *Über den Milchsäuregehalt im Diabetikerblut und seine Schwankungen unter dem Einfluß des Insulins.* Die *Milchsäure* im Blut steigt nach Traubenzuckerzufuhr beim Diabetiker stärker u. schneller an als beim Gesunden. *Insulin* setzt sowohl bei Gesunden wie Zuckerkranken nüchtern u. nach Zuckerfütterung den Milchsäuregehalt herab, woraus gefolgert wird, daß die Insulinhypoglykämie nicht über eine vermehrte Milchsäurebildung aus Zucker zu erklären ist. (Ann. de méd. **18**. 153—65. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 372. Warschau. Ref. LIEBESCHÜTZ-PLAUT.) OPPENHEIMER.

Henry J. John, *Schwankungen im Blutzuckergehalt nach Anwendung von Insulin.* Die Insulinmenge steht in keinem festen Verhältnis zur Blutzuckersenkung. — In Ausnahmefällen steigt der Blutzucker nach Insulin, vielleicht wenn die Wrkg. mit der Hyperglykämie nach dem Essen zusammentrifft. — Wenn die erste Dosis nicht sofort den Blutzucker senkt, so tritt doch sicher immer Kumulation ein, unabhängig von der Größe der Dosis. — Die Stärke der Senkung ist nicht vorauszusehen u. nicht stärker bei hohem als bei niedrigerem Zuckerniveau. Die hypoglykäm. Symptome treten bei anfänglich hohem oder niedrigem Zuckerstand ein, ohne daß man es mit Sicherheit voraussagen kann. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 548—60. Cleveland.) MÜ.

L. Karczag, **J. J. R. Macleod** und **M. D. Orr**, *Die Anwendung der Albinoratte bei der Insulinstandardisierung. Der normale Blutzucker und das Glykogen der Leber und der Muskeln.* Die weiße Ratte scheint für die Wertbest. des Insulins geeigneter zu sein, als das Kaninchen, da der n. Blutzucker konstantere Werte aufweist, wenn die Tiere 24 Stdn. vor dem Tode ungefüttert blieben. In diesem Falle ist auch der Glykogengehalt der Leber bemerkenswert konstant, in 21 von 24 Fällen zwischen 0,24 u. 0,35⁰/₀. u. meist geringer als derjenige der Muskeln. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. V. 57—61. 1925. Univ. of Toronto.) SPIEGEL.

Ernst Friedrich Müller und **William F. Petersen**, *Über Zuckerausschüttung nach Insulin.* Die Wrkg. des Insulins besteht nicht nur in einer blutzuckersenkenden Wrkg., mit Steigerung der Kohlehydratverbrennung oder Glykogenaufbau in der Leber, sondern auch in einer adrenalinähnlichen aus der Leber Zucker ausschwemmenden Wrkg., von denen je nach Versuchsanordnung die eine oder die andere überwiegt. (Münch. med. Wchschr. **73**. 726—29. Chicago, Univ. of Illinois, College of Medicine.) M.

O. Klein, *Über die Veränderung der Blutbeschaffenheit schwerer Diabetiker nach länger dauernder Insulineinwirkung.* (Vgl. Ztschr. f. klin. Med. **102**. 229; C. **1926**. I. 2375.) Die Wrkg. des Insulins beim schweren Diabetiker verläuft in drei Phasen: zuerst Bluteindickung, Abnahme von NaCl, dann Blutverwässerung, zuletzt Rückkehr zur Norm. (Biochem. Ztschr. **171**. 177—90. Prag, Deutsche med. Univ.-Klinik.) M.

Géza Hetényi, *Der Einfluß von Säure und Alkali auf die Insulinwirkung in Kaninchenversuchen.* Perorale Säuregaben haben keinen nennenswerten Einfluß auf die Blutzuckerkurve von Kaninchen, welche mit kleinen *Insulin*dosen gespritzt wurden. Perorale Alkaligaben verlängern stark die blutzuckersenkende Wrkg. des Insulins. Bei größeren Insulindosen treten die hypoglykäm. Erscheinungen bei den alkalisierten Tieren in viel stärkerem Maße hervor. Der hypoglykäm. Komplex der Insulintiere kann durch intravenöse Säurezufuhr in kürzester Zeit aufgehoben werden. Intravenöse Alkalizufuhr hat keine sichere Wrkg. auf den hypoglykäm. Komplex. Bei Kaninchen, deren hypoglykäm. Erscheinungen durch Säure rückgängig gemacht wurden, scheint Alkalizufuhr das Auftreten innerlicher Erscheinungen zu begünstigen. (Klin. Wchschr. **5**. 800. Budapest, Pázmány Univ.) FRANK.

E. Frank, **M. Nothmann** und **A. Wagner**, *Über den Angriffspunkt des Insulins.* Verss. mit intraarterieller Injektion von Insulin, Best. des Blutzuckers in arteriellem u. venösem Blut ermöglichen den Beweis eines extrahepat. Angriffspunkts des Insulins. Unter seiner Einw. entzieht die Muskulatur dem Blut mehr Zucker. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **110**. 224—40. 1925. Breslau, Med. Klin.) OPPENHEIMER.

Giovanni Paroli, *Über Insulin beim menschlichen Embryo und in der Placenta.* Schon im Pankreas eines 5 Monate alten Foetus findet sich Insulin. Im 8. Monat erreicht es seinen n. Wert. In den Plazenten fehlt Insulin. (Riv. ital. di ginecol. **3**. 687—709. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 889. Florenz, Clin. ostetr.-ginecol.) OPP.

Kölle, *Über die Anwendung von konzentrierten Lösungen von Insulin.* Vf. berichtet über ein konz. *Insulin* (C. A. F. KAHLBAUM, Berlin), das in 1 ccm 100 Einheiten enthielt u. sich bei seiner Selbstbehandlung gut bewährte. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 536. Kassel.) FRANK.

Fr. M. Messerli, *Beitrag zum Studium des endemischen Kropfes. Experimentelle Kröpfe, bei weißen Ratten durch Ernährung mit infiziertem Wasser erzeugt.* Das den Ratten gegebene W., durch das die B. von Kröpfen hervorgerufen werden konnte, war gekocht, dann durch menschliche Fäkalstoffe geleitet. Es erhellt aus diesen Ergebnissen, daß W. das kropferzeugende Agens enthalten kann. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. I. **98**. 378—91. Lausanne, Univ.) SPIEGEL.

W. Smotrow, *Experimentelle und klinische Beobachtungen über die Veränderung einiger physikalischer und chemischer Bluteigenschaften.* Erhöhter Fibrinogengehalt im Blut nach Pankreasgangunterbindung ist durch Strukturveränderung verschiedener

Organgewebe (nicht durch Zufuhr aus der Leber) zu erklären. Fe-Blockade des Reticulo-Endothelialsystems ändert die Resultate der Pankreasunterbindung. Schilddrüsenentfernung erhöht, Milzentfernung vermindert den Serum-Thrombingehalt. Besprechung der mit den Änderungen des Fibrinogengehalts einhergehenden Erscheinungen im Blut (Gerinnungszeit, Koagulummasse, Erythrocytensenkung usw.). (Russkaja klinika **3**. 843—65. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 877—78. Ref. SMOTROV.) OPP.

F. C. Southworth jr. und **A. C. Redfield**, *Der Gastransport durch das Blut der Schildkröte.* Das Blut von Pseudemys concinna enthält nur 10—22% Erythrocyten, 6,6—10,9% O_2-Kapazität. 1 ccm Erythrocyten bindet demnach im Mittel 0,504 ccm O_2, fast genau so viel wie beim Menschen. — Die CO_2-Kapazität betrug 80—90 Vol.-%. Bei niedrigster CO_2-Spannung werden immer noch 35—50 Vol.-% CO_2 gefunden. Der Dicarbonatgehalt ist also groß. Infolge der niedrigen Erythrocytenzahl wird von den Zellen relativ wenig CO_2 gebunden. Die CO_2-Dissoziationskurve verläuft flach. — Bei 42 mm CO_2-Spannung hat das Schildkrötenblut p_H 7,54—7,42. Das direkt entnommene Aortenblut zeigte p_H 7,5 $\pm$ 1. (Journ. Gen. Physiol. **9**. 387—403. Harvard Med. School.) MÜLLER.

I. Kassirski, *Die Chloride des Blutes bei verschiedenen Zuständen der Magensekretion.* Vf. bestimmte den Chlorgehalt des Blutes während verschiedener Verdauungsstadien u. bei verschiedenen Magenkranken. Ein Zusammenhang zwischen der Magensekretion u. Schwankungen der Cl-Konz. im Blut konnte nicht festgestellt werden. (Bull. de l'Univ. de l'Asie centrale (Taschkent) **10**. 71—75. 1925.) BIK.

H. Heinelt, *Die Phosphorfraktionen des Blutes beim Gesunden und in Krankheitszuständen. Ein Beitrag zum intermediären Stoffwechsel im Mineralhaushalt.* Beim Normalen zeigt der säurelösliche P der Blutkörperchen bei calorienreicher Nahrung bis zum Abend dauernden Anstieg, Lipoid-P unverändert, im Serum zeigen anorgan. P u. Lipoid-P Steigerung nach Mahlzeit. Beim Nierenkranken sind die Nüchternwerte für säurel. P in den Blutkörperchen u. anorgan. P im Serum erhöht, keine Abhängigkeit von der Mahlzeit, Lipoid-P wie n. (Münch. med. Wchschr. **73**. 729 bis 731. Greifswald, Med. Klinik.) MEIER.

Guy E. Sackett, *Hämoglobin und Eisen im Blut.* In 100 ccm Vollblut sind bei einem Mittelwert von 5 Millionen Erythrocyten mit 100% Hb-Gehalt 16,4 g Hämoglobin (Berechnung aus den Fe-Analysen). (Journ. of labor. a. clin. med. **10**. 1018 bis 1020. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 518. Ref. BARKAN.) OPPENHEIMER.

J. Giaja und **X. Chahovitch**, *Der Blutzucker und die Fermente.* Untersucht wird die Einw. des Saftes von Helix pomatia auf Blut. Man beobachtet eine Zunahme der reduzierenden Zucker, die aber hinter der Zunahme beim Behandeln mit Säure zurückbleibt. (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 306—10. Belgrad, Univ.) HESSE.

Byron M. Hendrix und **Dea B. Calvin**, *Der Basenverlust bei der Diurese und seine Wirkung auf die Alkalireserve des Bluts.* Bei der durch *$NaNO_3$, NaCl, Na_2SO_4* u. *Harnstoff* erzeugten Diurese tritt ein die Norm übersteigender Verlust an bas. Werten durch die Niere auf, dem eine ausgesprochene Verminderung der Alkalireserve im Blut parallel geht. Erörterung der biolog. Bedeutung dieser Erscheinungen. (Journ. Biol. Chem. **65**. 197—214. 1925. Galveston, Univ. of Texas, Lab. of biol. Chem.) OPP.

Alexander Belák und **Eugen Szép**, *Der Ionenantagonismus als rein chemisches Problem. (Zugleich ein Beitrag zur Frage der Ca-Ionisation.)* Werden zu einer bestimmten Menge einer $CaCl_2$-Lsg. NaCl, $NaNO_3$, KNO_3 zugesetzt, so tritt Trübung auf Ammoniumoxalatzusatz bei größerer Menge desselben auf als in der reinen $CaCl_2$-Lsg. Zusatz von $Mg(NO_3)_2$, Zucker hat keinen Einfluß. Es wird daraus geschlossen, daß die Ca-Ionisation durch die hemmenden Zusätze zurückgedrängt wird. (Biochem. Ztschr. **171**. 22—32. Debrecen, Pharmakol. Inst. der Stefan Tisza Univ.) MEIER.

Philip S. Hench und **Martha Aldrich**, *Die Fähigkeit des eiweißfreien Blutes, Quecksilber zu binden.* Eiweißfreies n. Blut (Menge ?) kann 70—100 ccm 5%ig. $HgCl_2$-

Lsg. binden. Bei erhöhtem Rest-N oder Harnstoff im Blut steigt die Fähigkeit. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22**. 556—58. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 521. Rochester. Ref. KAPFHAMMER.) OPPENHEIMER.

Léon Blum, **M. Delaville** und **Weiner**, *Die Veränderungen im Chlorgehalt der Blutkörperchen bei verschiedenen Fällen von Nephritis.* Der Cl-Gehalt der roten Blutkörperchen ist bei der Nephritis mit „trockener Chlorretention" erhöht, bei hydrämischer herabgesetzt. (C. r. soc. de biologie **94**. 881—83. Straßburg, Med. Klinik.) MEI.

L. C. Maillard und **H. Wunschendorff**, *Eine Methode zur Enteiweißung durch Alaune.* (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 251—63. — C. **1926**. I. 2115.) LOHMANN.

Chingson Y. Ling, *Der Mechanismus der Wirkung von unspezifischen Proteinkörpern bei der Krankheitsbehandlung.* I. *Der Einfluß verschiedener Stoffe auf Temperatur und Leukocytenmenge bei gesunden Menschen und Kaninchen.* Injiziert wurden *Eigenserum*, dest. W., Peptonlsg., *Typhoidvaccin*, *Milch* u. *Crotalin.* Beschreibung der Veränderungen des Blutbildes, das keineswegs bei allen Stoffen in gleicher Weise reagiert. Temp.-Erhöhung beträgt 0,5—2,4° F. (Arch. of internat. med. **35**. 598—608. 1925; Ber. ges. Physiol. **32**. 837. 1925. Philadelphia, Dep. of bacteriol. a. immunol. grad. school of med. Ref. BORGER.) OPPENHEIMER.

R. West und **Ethel M. Benedict**, *Der Einfluß von ι-Oxystearinsäureäthylester auf die Acidosis.* Der genannte Ester setzt, an n. Individuen bei Ketosis verfüttert, diese herab. Er wird resorbiert u. wahrscheinlich im Körper teilweise oxydiert. Der Ester wirkt durch den unresorbierten Anteil etwas abführend. (Journ. Biol. Chem. **66**. 139—44. 1925. New York, Columbia Univ.; Presbyterian Hosp.) SPIEGEL.

Ackermann, *Über den Quotienten N : C einiger harnfähiger Stoffe.* Vf. stellt in einer Tabelle die %ig. Zus. bezw. den Quotienten N : C der wichtigsten N-haltigen Harnbestandteile, der meisten Aminosäuren des Eiweißmoleküls u. des Eiweißes selbst zusammen. Es ist ersichtlich, daß der Harnstoff allen andern erheblich voransteht, u. es ergibt sich, daß mit diesem, der Menge nach die übrigen N-haltigen Harnbestandteile weit überragenden Endprod. der N unter möglichster Schonung des C-Bestandes im Körper zur Abscheidung kommt. Die Grenze der Harnfähigkeit liegt ungefähr bei einem Quotienten N:C = 0,4. Über diese Grenze hinausgehen nur 4 Aminosäuren des Eiweißmoleküls, das *Arginin*, *Histidin*, *Glykokoll* u. *Ornithin*, die einzigen, welche bisher im n. Harn beobachtet wurden. (Klin. Wchschr. **5**. 848—49. Würzburg, Univ.) FRANK.

Otto Jervell, *Untersuchungen über den Übergang des Farbstoffs Uranin in die Cerebrospinalflüssigkeit bei verschiedenen pathologischen Zuständen.* (Norsk magaz. f. laegevidenskaben **86**. 757—811. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 538. Oslo, VIII. avd. komm. sykch. Ref. KALISCHER.) OPPENHEIMER.

Türkheim, *Über die Einwirkung von Säuren und Alkalien auf die Speicheldiastase.* (*Zugleich eine Kritik der Pickerillschen Lehre.*) Prüfung der Einw. von *HCl*, *Milchsäure*, *Citronensäure*, *Buttersäure* u. *$NaHCO_3$*, die in verschiedenen Konzz. (0,1—0,7% bezw. 0,2—1,8%) in den Mund genommen werden, auf Menge u. diastat. Kraft des Speichels. In einem Milchsäurereihenvers wurde der diastat. Index über die Norm erhöht, in allen anderen Verss. blieben die Werte unter dem n. Wert, gelegentlich kam es zu absoluter Hemmung. Die Angaben PICKERILLS, nach denen die diastat. Kraft des Speichels durch Fruchtsäuren um das 10-fache erhöht wird, können bei unter natürlichen Bedingungen gewonnenem Speichel nicht bestätigt werden. Häufige Säurespülungen des Mundes schädigen den Zahnschmelz nicht nachweisbar. Oberflächliche Entkalkung (= „Stumpfwerden" der Zähne) wird durch die Salze des Speichels rasch wieder ausgeglichen. (Dtsch. Mtschr. f. Zahnheilk. **43**. 744—54. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 561—62. Hamburg. Ref. SCHULZ.) OPP.

T. Vieweger, *Der Eiweißansatz bei poikilothermen Tieren.* I. u. II. Mitt. I. *Der Einfluß der Menge des aufgenommenen Eiweißes und des Körpergewichtes.* Fortsetzung

der Verss. mit Blutegeln (vgl. Trav. de l'inst. M. NENCKI **1923**. No. 30; C. **1925**. I. 1100). Im Hunger wie bei Nahrungszufuhr ist das Verhältnis Eiweiß-N: Nichteiweiß-N gleich. Die Schnelligkeit der Eiweißverdauung nimmt mit der Nahrungsmenge zu. Das Verhältnis aufgenommene: Gesamt-N-Menge bleibt dasselbe. Mit zunehmendem Körpergewicht nimmt die Schnelligkeit des Eiweißansatzes ab, die ausgeschiedene N-Menge zu.

II. *Über die Bildung des Glykogens während des Eiweißansatzes bei poikilothermen Tieren.* Während des Eiweißansatzes werden *Glykogen* in stärkerem, *Fettsäuren* in kleinerem Maße gespeichert. (Arch. intern. de physiol. **25**. 1—20. 33—44. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 348. 508. Warschau. Ref. MANCKE.) OPPENHEIMER.

Henry A. Murray jr., *Physiologische Ontogenie. A. Hühnerembryonen. VII. Die Konzentration der organischen Bestandteile und der calorische Wert als Funktion des Alters.* (Vgl. Journ. Gen. Physiol. **9**. 1; C. **1926**. I. 430.) Bei 5—19 Tage alten Hühnerembryonen schwankt die Konz. der festen Stoffe von 5—17⁰/₀. N sinkt relativ stärker als Fett. Der Wärmewert der trockenen Substanz steigt also mit zunehmendem Alter, vom 5—19. Tage, von 5,1 auf 6,1 Cal. pro g. — Der Wärmewert des ganzen Embryo steigt von 0,06 auf 28,69 cal, täglich anfangs um 0,1, zwischen 18. u. 19. Tag um 5,3 cal. Die Zunahme ist anfangs 67, zuletzt 22⁰/₀. (Journ. Gen. Physiol. **9**. 405 bis 432. Rockefeller Inst.; Physiol. Lab Cambridge.) MÜLLER.

Lidia Savazzini, *Casein bei der Ernährung weißer Ratten.* Vergleichende Unterss. mit verschiedenen Diätformen machen es wahrscheinlich, daß überreicher *Casein*zusatz zu Nahrung an Stelle von Fleisch bei den Tieren zu Gewichtsabnahmen u. der Ausbildung schwerer Anämien führt. (C. r. soc. de biologie **93**. 972. 1925. Rosario, Inst. de physiol.) OPPENHEIMER.

Josef Berberich und **Alfred Eliassow**, *Experimentelle Untersuchungen über die Heilung von Hautwunden nach Cholesterin- und Lecithinfütterung.* Artefiziell gesetzte Wunden bei mit *Cholesterin*ölgemisch u. *Lecithin*aufschwemmung gefütterten Tieren zeigten in ihren Granulationszellen eine sehr starke Fettablagerung. Die abgelagerten Lipoide werden histochem. als *Cholesterinester* angesprochen. Die Wunden der Tiere heilten schlechter als die der Kontrolltiere. (Bruns Beitr. z. klin. Chir. **134**. 561—66. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 587. Frankfurt a. M. Ref. ARNDT.) OPPENHEIMER.

Leonard G. Parsons, *Der Heilwert bestrahlten Cholesterins bei der Behandlung der Rachitis.* Es wird über einen Fall von schwerer Rachitis berichtet, bei dem eine halbjährige Lebertrankur keinen Erfolg brachte, während eine 3 Monate lange Behandlung mit bestrahltem Cholesterin die Krankheit heilte. (Brit. Medical Journal **1926**. I. 519—21. Birmingham, Kinderhospital.) HÜCKEL.

József Vándorfy, *Untersuchungen über die Chlorkonzentration des Mageninhalts.* (Orvosképzés **15**. 230—33. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 514. Ref. KARCZAG.) OPP.

S. Hirayama, I. *Der Einfluß des Phlorrhizins auf die Zuckerausscheidung in den Verdauungssäften des Hundes.* II. *Der Einfluß von Adrenalin, Äther und Pilocarpin auf die Zuckerausscheidung in den Verdauungssäften des Kaninchens.* Nach subkutaner Injektion von *Phlorrhizin* steigt der Zuckergehalt der Galle u. des Darmsafts, während der des Pankreas-, Magensaftes u. Speichels unbeeinflußt bleibt. II. Der Zuckergehalt des Speichels nimmt nach *Adrenalin* etwas zu, der der Galle wird durch *Ä.* wenig, durch Adrenalin beträchtlich, durch *Pilocarpin* sehr stark gesteigert. (Journ. of biophysics **1**. 69—70. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 345. Sendai, Tohoku imp. univ. Ref. BLOCH.) OPPENHEIMER.

John H. Northrop, *Der Widerstand von lebenden Organismen gegen Verdauung durch Pepsin oder Trypsin.* In lebende Organismen (Hefe, Fundulus, Mehlwurm, Regenwurm, Goldfisch) dringen Pepsin oder Trypsin nicht ein. Aus den Lsgg. wird beides durch tote Organismen leicht entfernt. Wenn man einer Amöbe, die noch lebt,

Trypsin einspritzt, stirbt sie u. ihre Zellen werden verdaut. (Journ. Gen. Physiol. **9**. 497—502. ROCKEFELLER Inst.) MÜLLER.

M. A. Maige, *Beobachtungen über die Stärkeverdauung in den Cotyledonenzellen verschiedener Gemüse.* Angaben über Verteilung u. Anwesenheit von *Amylase* u. *Stärke* in verschiedenen Teilen u. Zellarten der Pflanze. Studien an Pisum sativum. (C. r. soc. de biologie **94**. 697—99. Lille.) OPPENHEIMER.

Hans v. Euler und **Ragnar Nilsson**, *Beiträge zur Kenntnis biologischer Oxydoreduktionen.* Es werden Verss. über das Verh. von *Dioxyaceton* u. *Zymophosphat* im Oxydoreduktionssystem der Hefe u. des Muskels beschrieben. — Im Blut findet man eine Co-Reduktase. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **9**. Nr. 29. 1—6. Stockholm, Hochsch.) HESSE.

J. Teplow, *Über die Ablagerung intravenös eingeführter kolloider Substanzen und Suspensionen im Organismus.* Eine Suspension von *Lithiumcarmin* bezw. *Tusche* wurde in die Ohrvenen von Kaninchen eingespritzt, die Kaninchen wurden zu verschiedenen Zeiten getötet u. ihre Organe auf die Anwesenheit u. Verteilung der Farbstoffe untersucht. Die gröber disperse Tusche lagert sich in weniger zahlreichen Organen bezw. Geweben ab als das Carmin, welches das Bindegewebe diffus färbt, sich in Zähnen u. Knochen niederschlägt, später in der Leber, Milz, im Knochenmark, den Nieren u. Makrophagen der Lungen gefunden wird. (Arch. Sc. biolog. St. Pétersb. **25**. 243—60. 1925. St. Petersburg, Inst. f. exp. Med.) BIKERMAN.

W. F. Petersen und **T. P. Hughes**, *Mineralstoffwechsel der Lymphe nach Injektionen von Lävo- und Dextrosuprarenin, Pituitrin und Pilocarpin.* Die durch Einführung dieser Substanzen bedingten Veränderungen der Lymphe sind im nachfolgenden zusammengestellt:

	l- u. d-Suprarenin	Pituitrin	Pilocarpin
Vol.	anfangs vermehrt, später vermindert	vermindert	vermehrt
Protein	vermindert	unverändert	„
Fibrin	vermehrt	vermindert	„
Zucker	anfangs vermehrt, später vermindert	späte Vermehrung	vermindert
Phosphate	anfangs vermindert, später vermehrt	vermehrt	vermehrt
Ca	geringe Zunahme, meist vermindert	anfangs vermehrt, später vermindert	„
Mg	verschieden	anfangs vermehrt	unregelmäßig
Cl	unverändert, später zuweilen vermindert	späte Vermehrung	vermindert
Na	vermindert	späte Vermehrung (unregelmäßig)	„
K	vermehrt	vermehrt	vermehrt

Diese Veränderungen dürften, so weit sie die Ionen betreffen, wesentlich auf direkter Einw. auf die Zellen beruhen. (Journ. Biol. Chem. **66**. 229—46. 1925. Chicago, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

Ernst Lauda, *Zur Frage des Einflusses der Milz auf den Eisenstoffwechsel.* Unterss. über die Fe-Ablagerung in Organen entmilzter Ratten, die an einer infektiösen Anämie zugrunde gingen, u. solchen Tieren, die trotz Splenektomie nicht erkrankten. Es war zu folgern, daß die patholog. Fe-Ablagerung nicht die Folge der Milzentfernung, sondern allein die Folge der Anämie ist, u. daß die Beeinflussung des Fe-Stoffwechsels durch die Milz noch ganz ungeklärt ist. (Wien. Arch. f. inn. Med. **11**. 293—310. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 348—49. Wien, II. med. Univ.-Klin. Ref. ABELIN.) OPP.

István Biró, *Die Ausscheidung und Verteilung des Wismuts bei verschiedenen Darreichungsarten.* Bi-Best. mit bekannten Methoden nach Injektion von *Bismoluol*,

Wismutoxyd u. *Sorbismal.* Nach 24 Stdn. ist Bi im Harn nachweisbar. Ratten scheiden nach subkutaner Applikation 5—15,69%, Kaninchen nach intramuskulärer 22,12%, nach intravenöser 0,44—7,4% des Gesamt-Bi durch den Harn aus. Ferner findet sich reichlich Bi in der Leber. Mit den Faeces gehen ab nach subkutaner Darreichung 1,96—3,0%, nach intramuskulärer 11,42%, nach intravenöser 3,03—5,63%. (Magyar orvosi arch. **26**. 335—45. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 428—29. Ref. KARCZAG.) OPP.

P. Pawlow, *Über die Adsorption der Salze durch den kolloiden Körper einiger Mikroorganismen (und ihre Beziehung zu der Lebensdauer und Menge der genommenen Mikroorganismen).* Vf. bestimmte die mittlere Lebensdauer von Artemia salina bezw. Gammarus pulex in zu verdünnten oder zu konzentrierten NaCl-Lsgg. Die Lebensdauer der Artemia salina nimmt zu, wenn die „Bevölkerungsdichte" (die Zahl der Tierchen pro 1 ccm Lsg.) zunimmt; daraus wird geschlossen, daß NaCl durch die Tierchen chem. adsorbiert wird (vgl. PAWLOW, Kolloid-Ztschr. **35**. 221; C. **1925**. I. 2154). Die Lebensdauer von Gammarus ist bei geringeren NaCl-Konzz. von der Bevölkerungsdichte unabhängig; es liegt also eine Verteilungsadsorption vor; nur bei stärksten Konzz. wird die Lebensdauer durch eine Zunahme der Bevölkerungsdichte erhöht. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **2**. Wissenschaftl. Teil 47—63. Odessa, Univ.) BIKERMAN.

John P. Peters, Harold A. Bulger, Anna J. Eisenman und **Carter Lee**, *Gesamt-Säure-Basen-Gleichgewicht des Plasmas in Gesundheit und Krankheit.* I. *Säure- und Basenkonzentration im normalen Plasma.* Im Blut von Gesunden werden gleichzeitig der Gesamtbasengehalt, anorgan. Säureradikale, Dicarbonat, Cl', PO_4''' u. Eiweiß, O_2-Kapazität, Zellvolumen u. p_H bestimmt. Aus der Differenz des Gesamtbasenwertes u. der Summe der anorgan. Säuren ergab sich, da die Menge SO_4'' so gering ist, daß sie vernachlässigt werden kann, die Summe der im Blut vorhandenen organ. Säuren. N. Serum enthält 147—161 mmol monovalente Basen, davon sind durch Proteine, HCO'_3, Cl' u. PO_4''' 138—148 mmol gebunden, so daß die organ. Säuren nie mehr als 20 mmol übersteigen können. (Journ. Biol. Chem. **67**. 141—58. New Haven, Dep. of int. med of Yale Univ.) OPPENHEIMER

Anna J. Eisenman, Harold A. Bulger und **John P. Peters**, *Gesamt-Säure-Basen-Gleichgewicht des Plasmas in Gesundheit und Krankheit.* II. *Die Wirkung der CO_2-Spannung auf die Konzentration der Säuren im Plasma von sauerstoffreichem Blut.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Summe der alkalibindenden Kräfte, $HCO_3' +$ Cl' + Protein steigt im Durchschnitt um 2 mmol, wenn die CO_2-Spannung bei 38° von 30 bis 60 mm steigt; dabei steigt HCO_3' um 5, Cl' fällt um 2 mmol. Änderung des Zell- u. Plasmavol., Wechselwrkg. im Elektrolytgehalt der Zell- und Fl.-Bestandteile des Blutes, die mit den erwähnten Veränderungen im Zusammenhang stehen, werden beschrieben. (Journ. Biol. Chem. **67**. 159—64. New Haven, Dep. of int. med. of Yale Univ.) OPP.

John P. Peters, Harold A. Bulger und **Anna J. Eisenman**, *Gesamt-Säure-Basen-Gleichgewicht des Plasmas in Gesundheit und Krankheit.* III. *Unterschiede zwischen arteriellem und venösem Blut.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Annahme, daß venöses u. arterielles Blut bezgl. des Elektrolytggleichgewichts sich nur durch verschiedenen CO_2- u. O_2-Gehalt unterscheiden, ist irrig, auch W. u. Cl' differieren. Die Veränderungen sind übrigens keineswegs konstant, gehen nicht einmal immer in gleicher Richtung. Im allgemeinen ist eine durchschnittliche Zunahme von 2,5 mmol ($HCO_3' +$ Cl') vom arteriellen zum venösen Blutplasma zu verzeichnen. Die Ursachen der Änderungen bleiben noch ungeklärt. (Journ. Biol. Chem. **67**. 165—73. New Haven, Dep. of int. med. Yale Univ.) OPPENHEIMER.

John P. Peters, Harold A. Bulger, Anna J. Eisenman und **Carter Lee**, *Gesamt-Säure-Basen-Gleichgewicht des Plasmas in Gesundheit und Krankheit.* IV. *Die Wirkungen der Stauung, Übung, Hyperpnoe und Anoxämie und die Ursachen der Tetanie.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird angegeben, wie sich die einzelnen Faktoren des Elektrolyt-

gleichgewichts unter den genannten Bedingungen verhalten, wie neu hinzutretende (Milchsäure, Ketosäuren) kompensiert werden u. in das bestehende Gleichgewicht eingreifen. Die Vorgänge im Elektrolytgehalt des Blutes sind jedenfalls äußerst komplexer Natur u. sind im Grunde ihres Wesens nicht auf die Erhaltung der Konz. irgendeines Einzelfaktors oder einer Gruppe von Faktoren gerichtet, sondern lassen das Streben zu Erhaltung bestimmter Gleichgewichte erkennen. (Journ. Biol. Chem. **67**. 175—218. New Haven, Dep. of int. med. Yale Univ.) OPPENHEIMER.

John P. Peters, Harold A. Bulger, Anna J. Eisenman und **Carter Lee,** *Gesamt-Säure-Basen-Gleichgewicht des Plasmas in Gesundheit und Krankheit.* V. *Verschiedene pathologische Zustände.* (Vgl. vorst. Ref.) Veränderungen des Elektrolytgehalts bei Erbrechen, Pb-Kolik, verschiedenen Infektionen sind recht vielgestaltig. Einheitlicher sind die Störungen bei lobärer Pneumonie: niedriger Cl-Gehalt, n. Dicarbonatstand, wechselnde Mengen organ. Säuren. Überlegungen über die Ursache u. Folgen der beobachteten Erscheinungen. (Journ. Biol. Chem. **67**. 219—35. New Haven, Dep. of int. med. Yale Univ.) OPPENHEIMER.

O. Meyerhof und **K. Lohmann,** *Über Atmung und Kohlehydratumsatz tierischer Gewebe.* I. Mitt. *Milchsäurebildung und Milchsäureschwund in tierischen Geweben.* Atmung u. Kohlenhydratumsatz werden manometr. u. chem. bestimmt. Wenn der respirator. Quotient des Gewebes unter den Versuchsbedingungen bekannt ist, kann die Menge verbrauchter Milchsäure aus der Verkleinerung des respirator. Quotienten berechnet werden, indem das Alkali des durch Oxydation oder durch Synthese zu Kohlenhydrat verschwindenden Lactats CO_2 als Dicarbonat bindet. Aus der Vergrößerung des Quotienten wird nach WARBURG die gebildete Milchsäure, infolge Freisetzung von CO_2 aus dem Dicarbonat, bestimmt. Ebenso wie aus der Größe des „scheinbaren respirator. Quotienten" kann der Milchsäureschwund manometr. auch aus der Zunahme des Dicarbonatgehaltes, der durch Einkippen überschüssiger HCl aus dem Ansatzgefäß in den Atmungstrog zu ermitteln ist, gemessen werden. Ferner wurden in Gewebsschnitten von 20—30 mg Feuchtgewicht nach jedesmaliger Hydrolyse die niederen Kohlenhydrate in dem alkoh. Extrakt der Schnitte, das Glykogen im Rückstand, nach dem Zerkochen mit Alkali, nach HAGEDORN-JENSEN bestimmt. — Die Atmung der Leber von Hungerratten (ca. 1 Tag) wird durch $^1/_{50}$-n. Lactat um 50—100$^0/_0$ gesteigert, während diese Steigerung bei ernährten Ratten wegen ihres Vorrats an oxydierbaren Substanzen in der Versuchszeit (3—4 Stdn.) geringer ist oder auch ganz fehlt. Mit der Atmungssteigerung ist ein Milchsäureschwund verbunden — während ohne Lactat Milchsäure gebildet wird —, der etwa der halben Atmungsgröße entspricht. Bei Lactat + Glucose bleibt die „aerobe Glykolyse" aus. Die Atmungssteigerung der Leber in Serum beruht demnach hauptsächlich auf dessen Gehalt an Milchsäure, wenn auch der echte respirator. Quotient der Leber in Serum kleiner als in Ringerlsg. ist, nämlich 0,45—0,70 gegen 0,70—0,85. Diese Steigerung in Serum wird bei hungernden, nicht bei ernährten Ratten durch Insulin (Konz. $2 \cdot 10^{-6}$ bis $3 \cdot 10^{-5}$) häufig noch etwas größer; in Ringerlsg. blieb Insulin stets ohne Einfluß. — Die Atmung der Niere wird durch Lactat um 30—40$^0/_0$ gesteigert in Verb. mit einem starken Milchsäureverbrauch. Im Gegensatz zu Zwerchfell, Leber u. Niere, bei denen Lactat die Atmung stärker steigert als Glucose, wird die Atmung der grauen Hirnsubstanz von Lactat u. Zucker gleichmäßig erhöht. Wie bei der Niere entspricht auch beim Hirn der Milchsäureschwund etwa der gesamten Atmungsgröße. — Die glatte Muskulatur (Darm) steht im Gegensatz zu der quergestreiften Muskulatur u. ähnelt den übrigen Geweben, indem sie Glucose viel leichter als Glykogen u. Stärke zu glykolysieren vermag. Der Oxydationsquotient (verschwundene Milchsäure: oxydierte Milchsäureäquivalente) ist jedoch auch hier wie bei allen Geweben ca. 4. — Nach vergleichenden Verss. an Leber, Niere, Retina u. Erythrocyten (Kaninchen) werden *Glycerinaldehyd* u. *Dioxy-*

aceton weit langsamer zu Milchsäure gespalten als *Glucose*. — Der prinzipielle Unterschied zwischen der Milchsäurebildung in der quergestreiften Muskulatur u. den übrigen Geweben zeigt sich auch darin, daß das Milchsäure bildende Ferment des Muskels aus Trihexosan u. Dihexosan in demselben Maße wie aus Glykogen u. Stärke Milchsäure bildet, dagegen nicht aus Glucose u. Maltose, während die graue Hirnsubstanz weder Glykogen noch deren Grundkörper Tri- u. Dihexosan zu glykolysieren vermag. (Biochem. Ztschr. **171**. 381—402.) LOHMANN.

R. Takane, *Über Atmung und Kohlehydratumsatz tierischer Gewebe.* II. Mitt. *Atmung und Kohlehydratumsatz in Leber und Muskel des Warmblüters.* (I. vgl. vorst. Ref.) Zur gleichzeitigen Best. von Atmung u. Kohlenhydratverbrauch diente die ältere manometr. Methodik der Absorption der Atmungs-CO_2 durch Lauge. — Der O_2-Verbrauch von Zwerchfellschnitten von Hungerratten (2 Tage) deckt in Ringerlsg. nur zu 20—50% den Kohlenhydratschwund (vgl. MEYERHOF, LOHMANN u. MEIER, Biochem. Ztschr. **157**. 459; C. **1925**. II. 317); weitere 15% der Atmung sind auf den Schwund der spontan gebildeten Milchsäure, der Rest auf die Verbrennung von Eiweiß (ca. 10%) u. Fett zu beziehen. Bei Zusatz von $^1/_{50}$-n. Lactat wird der Kohlenhydratschwund auf Kosten der Milchsäure trotz der Erhöhung der Atmung nicht oder nur wenig verringert. Eine bilanzmäßige Synthese der Milchsäure zu Kohlenhydrat wie beim Kaltblütermuskel ist jedoch im Zwerchfell, wahrscheinlich wegen der Glykolyse an den Schnitträndern, nicht festzustellen. Eine solche Synthese, Vermehrung des Kohlehydratgehalts, konnte dagegen in durch Dialyse von Zucker befreitem, lactathaltigem Serum (inaktiviertes Pferdeserum) beobachtet werden. — Durch Insulinzusatz zu Serum steigen der respirator. Quotient, die Atmungsgröße u. der Kohlenhydratverbrauch des Zwerchsfells; der Kohlenhydratschwund entspricht hier z. T. dem gesamten O_2-Verbrauch. Der geringe Einfluß des Insulins auf die Atmung der Muskulatur scheint sekundärer Natur zu sein, indem Insulin primär die Umwandlung von Glucose, die selbst vom Muskel nicht verwertet werden kann, in das vom Muskel verwertbare Glykogen beschleunigt. — Bei der Leber von Hungerratten ist die Synthese von zugesetzter Milchsäure zu Kohlenhydrat wie in Serum auch in Ringerlsg. zu beobachten. Eine Berechnung des Oxydationsquotienten wie beim Kaltblütermuskel ist wegen der Schwankungsbreite nicht möglich. Ohne Lactatzusatz entspricht der Kohlenhydratschwund in Ringer etwa der Hälfte des O_2-Verbrauchs, in Serum 50—100%. (Biochem. Ztschr. **171**. 403—20.) LOHMANN.

O. Meyerhof und **K. Lohmann**, *Über Atmung und Kohlehydratumsatz tierischer Gewebe.* III. Mitt. *Über den Unterschied von d- und l-Milchsäure für Atmung und Kohlenhydratsynthese im Organismus.* (II. vgl. vorst. Ref.) Es wurde vergleichend die Wrkg. von *d-* u. *l-Milchsäure* (als Na-Salze) auf die Atmungsgröße, die Kohlenhydratsynthese u. den Milchsäureschwund bei Froschmuskeln u. der Leber, Niere, Hirnsubstanz u. dem Zwerchfell von Säugetieren sowie auf die Atmungsgröße u. die C-Assimilation bei der Hefe untersucht (vgl. auch MEYERHOF, LOHMANN u. MEIER, Biochem. Ztschr. **157**. 459; C. **1925**. II. 317). Als d-Lactat wurde Carcinommilchsäure oder (ebensogut) rac. Milchsäure verwendet, als l-Lactat die über die Morphinverb. hergestellte Säure. — *Zn-l-Lactat*, $Zn(C_3H_5O_2)_2 + 2 H_2O$; für $c = 6{,}00\%$ war $[\alpha]_D^{20} = +6{,}75^0$, für $c = 3{,}00\%$ $[\alpha]_D^{20} = +8{,}1^0$. — Die Steigerung der Atmungsgröße von Preßhefe durch l-Lactat erwies sich um etwa 15% geringer als die durch d-Lactat, das selbst um etwa das 8-fache steigert. Die C-Assimilation der beiden Milchsäuren (sowie die von *Na-Acetat*) wurde durch direkte Best. der Trockensubstanzzunahme der Hefe ermittelt. Gegenüber der Hefe war in den tier. Geweben der Unterschied zwischen dem Umsatz von d- u. l-Lactat sehr beträchtlich, beim Kaltblüter etwas weniger groß als beim Säugetier, bei dem nur ein ganz geringer Umsatz festgestellt wurde. Die Geschwindigkeit der Kohlenhydratsynthese aus l-Lactat durch den Sartorius von Esculenten erwies sich als $^1/_4$ von der aus d-Lactat, die Atmungs-

steigerung war bei l-Lactat nur sehr gering; auch bei l-Lactat gilt der gewöhnliche Oxydationsquotient. Der Umsatz des l-Lactats konnte bei der Rattenleber durch eine geringe Kohlenhydrateinsparung, bei der Niere durch eine etwas höhere Atmung nachgewiesen werden. Die graue Hirnsubstanz ernährter Ratten setzt dagegen kein l-Lactat um. Die anaerobe Glykolyse des Rattenhirns wird dagegen von d- u. l-Lactat gleichmäßig um die Hälfte gegenüber Glucose-Ringerlsg. gehemmt. Der Vorgang der Glykolysebeeinflussung hängt also offenbar nicht mit der physiol. Rolle der Milchsäure zusammen. (Biochem. Ztschr. **171**. 421—35. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biologie.) LOHMANN.

Monroe A. Mc Iver, Alfred C. Redfield und **Edward B. Benedict**, *Gasaustausch zwischen Blut und Lumen des Magens und Darmes.* Bei narkot. Katzen findet CO_2-Austausch zwischen Mageninnern u. Blut rein nach physikal. Gasdiffusionsgesetzen statt. CO_2 verschwindet schnell, N_2 erst nach Stdn. Stauung im Pfortadersystem bewirkt Zunahme im CO_2-Gehalt des Blutes u. daher Zunahme der Gasmenge, die in eine Darmschlinge eingeführt war. O_2, N_2, H_2, CH_4, H_2S u. CO_2 folgen in den Magendarmkanal eingeführt den Diffusionsgesetzen. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 92—111. Boston.) MÜLLER.

Douglas R. Drury und **Peyton Rous**, *Über die relative Reaktion in lebenden Säugetiergeweben.* V a. *Einfluß von in Lymphe löslichen Gewebsstoffen auf die Vitalfärbung mit einigen Phthaleinindicatoren.* (IV. vgl. POYTON ROUS, Journ. Exp. Med. **41**. 739; C. **1925**. II. 958). Durchspülung der Organe mit W. oder Lymphfl. oder Salzlsgg. u. Extraktion damit. Colorimetr. Feststellung der Rk. der Extrakte u. Vergleich mit Potentiometermessungen am gleichen Material. Beide Angaben stimmten überein. (Journ. Exp. Med. **43**. 669—86.) MÜLLER.

Douglas R. Drury und **Peyton Rous**, *Über die relative Reaktion in lebenden Säugetiergeweben.* V b. *Einfluß von in Lymphe unlöslichen Gewebsstoffen auf die Vitalfärbung mit einigen Phthaleinen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vergleich von Gewebsschnitten nach Eintauchen in gefärbter Lymphe mit der umgebenden Fl. Unterschiede fanden sich nur durch verschiedenen CO_2-Gehalt. Die Phthaleine binden sich nicht an irgendwelche Zellbestandteile. (Journ. Exp. Med. **43**. 687—701. ROCKEFELLER Inst.) MÜ.

Max Baur, *Studien über die Dünndarmperistaltik.* IV. u. V. Mitt. IV. *Die physiologische Koordination der Bewegungen von Längs- und Ringmuskulatur während der Peristaltik und ihre Änderung durch darmwirksame Pharmaka. Barium und Pilokarpin.* V. *Die physiologische Koordination der Bewegungen von Längs- und Ringmuskulatur während der Peristaltik und ihre Änderung durch darmwirksame Pharmaka. Erklärung für die Störung der zeitlichen Koordinationsverhältnisse durch Koloquinten.* Aus neuen u. den älteren Verss. (vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **109**. 22; C. **1926**. I. 1444) ging hervor, daß unter dem Einfluß von Pharmaka typ. Veränderungen in der Koordination der Bewegungen der Längs- u. Ringmuskulatur des Darms eintreten. $BaCl_2$ wirkt in schwachen Konzz. ohne Störung der Koordination wie die Erhöhung des Füllungsdrucks. In der gleichen Weise ist der Mechanismus all der Mittel aufzufassen, die wie *HgCl*, Salze u. Abführmittel, die quellende Stoffe enthalten, eine Vol.-Zunahme im Darminnern bewirken. Unter Pilocarpin kommt es zu einer Änderung im Zusammenspiel der Darmmuskulatur, zu einer Phasenänderung durch vermehrte Reizbildung. Mit größeren Konzz. von $BaCl_2$, Gutti u. Koloquinten kommt es zu Koordinationsstörungen, die in einer zu starken Tonisierung der Längsmuskulatur ihre Ursache haben. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **112**. 205—20. 221—24. Kiel, Pharmakol. Inst.) OPPENHEIMER.

St. J. Przylecki, *Über den Ursprung des Ammoniaks im Organismus der Wirbeltiere.* CATHCART, ADDIS u. BARNET fanden nach intravenöser Injektion von Harnstoff Steigerung des Blut-NH_3, was in Widerspruch steht zu den Ansichten des Vfs. (Arch. intern. de physiol. **24**. 13; C. **1925**. II. 1189), nach welchen die NH_3-Bildung

aus Harnstoff unwahrscheinlich ist. Um zu entscheiden, ob die Ursache dieser Divergenzen in der höheren Harnstoffkonz. liegt, die die genannten Autoren verwendeten, untersucht Vf. das Verh. bei verschiedenen Harnstoffkonzz. im Blut u. die Lage des Gleichgewichts bei der Harnstoffsynthese durch Leberfermente in vitro. Bei Konzz. unter 2% Harnstoff im Blut steigt NH_3 nicht an, bei 7—8% wird dagegen der 10-fache Betrag der Norm, etwa 4—6 mg-% NH_3, gefunden (Froschverss.). Harnstoff hindert die Synthese aus NH_3, ist keine NH_3-Quelle. Im Organbrei von Warmblütern geht die Harnstoffsynthese aus $(NH_4)_2CO_3$ in Ggw. nicht zu großer Harnstoffmengen mit unveränderter Geschwindigkeit weiter. Erst über 7—9% sinkt sie proportional der vergrößerten Harnstoffkonz. Über die Art der Synthesenstörung — es handelt sich nicht um eine Gleichgewichtsverschiebung — läßt sich noch nichts aussagen. (Arch. intern. de physiol. **25**. 45—56. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 347. Ref. SCHMITZ.) OPP.

St. J. Przylecki, *Die Rolle des Ammoniaks bei Abbau des Eiweißes.* (Vgl. vorst. Ref.) Verss. an Fröschen, die 1—2 Monate hungerten u. dann *l-Milchsäure*, 2—3 Stdn. später *$(NH_4)_2CO_3$, Alanin, Leucin, Tyrosin* oder *Pepton* (2—4%, N = 2—10 mg) eingespritzt bekamen. Im Urin wurde Gesamt-N, NH_3, Harnstoff u. Aminosäure-N bestimmt. 70—80% des N der eingespritzten Stoffe u. des endogenen Eiweißabbaues wird als NH_3 ausgeschieden, wenn gleichzeitig ein Überschuß von l-Milchsäure gegeben wird. Da Ammoniumsalz + Milchsäure die gleichen Resultate liefert wie die übrigen N-haltigen Prodd., wird geschlossen, daß der Harnstoff aus NH_3 synthetisiert wird, u. im Eiweißstoffwechsel durch Hydrolyse Aminosäuren entstehen, die ebenso wie die injizierten Aminosäuren desamidiert werden. (Arch. intern. de physiol. **25**. 280 bis 293. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 510. Poznan. Ref. MANCKE.) OPPENHEIMER.

P. G. Shipley, Benjamin Kramer und **John Howland**, *Untersuchungen über Kalkbildung in vitro.* Wie SHIPLEY schon gezeigt hat (vgl. Bull. of the JOHNS HOPKINS hosp. **35**. 304; C. **1925**. II. 203), erfolgt Kalkbildung an Knochen u. Knorpel in vitro ebenso wie im Organismus. In wss. Lsgg. geht sie einigermaßen schnell nur dann vor sich, wenn die Konz. der knochenbildenden Bestandteile u. die Rk. annähernd denen von n. Serum gleichen. Die B. wird durch Zusatz von Eiereiweiß verzögert, durch Hitze, Kälte u. Protoplasmagifte völlig verhindert. Der Vorgang ist sicher kein einfacher Fällungsprozeß, sondern abhängig von der Aktivität lebenden Gewebes u. nur möglich bei Überschreitung gewisser Minimalwerte von Ca u. P im Serum, vermutlich auch in der die Zellen bespülenden Fl. Sein Fehlen bei *Rachitis* kann nicht auf einer primären Unfähigkeit des Knochens oder Knorpels beruhen, vielmehr auf ungenügender Konz. der nötigen Grundstoffe in der Fl. (Biochemical Journ. **20**. 379—87. 1 Tafel. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) SPIEGEL.

Robert Robison, *Die mögliche Bedeutung von Hexosephosphorsäureestern bei der Knochenbildung. Eine Antwort an Shipley, Kramer und Howland.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Genannten gelangen auf Grund ihrer Feststellungen zur Verwerfung der vom Vf. (Biochemical Journ. **17**. 286; C. **1923**. III. 870) aufgestellten Hypothese, die dieser auch nach den vorliegenden Ergebnissen für verfechtbar hält. (Biochemical Journ. **20**. 388—91. London, LISTER Inst.) SPIEGEL.

E. J. Lesser, *Die Beeinflussung der Zuckerbildung der Froschleber durch homologe Alkohole.* III. (II. vgl. Biochem. Ztschr. **156**. 161; C. **1925**. II. 63.) In Bestätigung der früheren Verss. wird gezeigt, daß bei Durchströmung von Lebern von Winterfröschen unter Zusatz von Propylalkohol die Zuckerausscheidung auf das 2—6-fache innerhalb von 10 Min. ansteigt. (Biochem. Ztschr. **171**. 83—88. Mannheim, Städt. Krankenhaus.) MEIER.

Daniel Thomas Harris, *Die Einwirkung des Lichtes auf das Blut.* Bestrahlung des Blutes mit ultraviolettem Licht läßt dieses O_2 bei hohen O_2-Spannungen abgeben, bei niedrigen aufnehmen. Bei ca. 15 mm Spannung besteht Gasgleichgewicht, so daß beim Übergange vom Dunkeln in Licht keine deutliche Veränderung erfolgt. Die

O_2-Aufnahme ist durch das Plasma bedingt. (Biochemical Journ. **20**. 271—79. London, Univ. Coll.) SPIEGEL.

Daniel Thomas Harris, *Photooxydation des Plasmas. Eine Mitteilung über seine Sensibilisierung.* Sehr kleine Mengen gewisser sensibilisierender Stoffe können die an sich geringe Geschwindigkeit der Oxydation von Plasma im Lichte (vgl. vorst. Ref.) 50-fach erhöhen. Sehr wirksam sind *Hämatoporphyrin* u. *Chlorophyll*, in geringerem Grade viele *Farbstoffe* u. ionisiertes, nicht aber komplex gebundenes *Fe*. (Biochemical Journ. **20**. 280—87.) SPIEGEL.

Daniel Thomas Harris, *Beobachtungen über die Geschwindigkeit der Photooxydation von Proteinen und Aminosäuren.* Wie Blutplasma (vgl. vorst. Reff.) nehmen auch verschiedenste Eiweißkörper (Ausnahme *Gelatine*) O_2 auf, wenn sie ultravioletter Bestrahlung ausgesetzt werden. Die meisten *Aminosäuren* sind gegen diese Bestrahlung unempfindlich, nur *Tryptophan* u. *Tyrosin* absorbieren unter den gegebenen Umständen schnell O_2. Im Gegensatze zu dem völlig beständigen *Cystin* nimmt *Cystein* schon im Dunkeln O_2 so schnell auf, daß die durch Bestrahlung erreichbare Beschleunigung nur gering ist. (Biochemical Journ. **20**. 288—92. London, Univ. Coll.) SPIEGEL.

Alfred Szenes, *Kalktherapie mittels Calciumdicarbonat.* (Wien. med. Wchschr. **76**. 519—20. Wien, I. Universitäts-Frauenklinik.) HÜCKEL.

E. Baráth, *Experimentelle Beobachtungen über die doppelte Wirkung des Calciums auf das vegetative Nervensystem.* Nach $CaCl_2$-Lsgg. tritt eine kurz währende Periode der Vaguserregung, dann eine länger dauernde Sympathicusreizung auf (Verss. an Gesunden). (Journ. of nerv. a. ment. dis. **62**. 261—64. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 543. Budapest. Ref. GUTTMANN.) OPPENHEIMER.

Otto Meseke, *Über die Verteilung des Wismuts im tierischen Organismus nach intramuskulärer Injektion von 540 D (vet.).* Die Verss. wurden mit dem Bi-Präparat „*540 D*“ an Kaninchen ausgeführt. Untersucht wurden sämtliche Organe u. die Injektionsstelle. Bei Versuchstieren, die je 1 ccm „540 D“ = 0,007 g Bi appliziert erhalten hatten, waren die Nieren stark, Leber, Darm u. Magen in geringerem Maße Bi-haltig. Die übrigen Organe, sowie Blut, Harn u. Kot enthielten kein Bi. Mit der Resorption des Bi beginnt auch sogleich seine Ausscheidung. Mit dem Reagens von AUBRY, einer Lsg. von J-Chinin, kann Bi noch bis 0,000002 g in 1 ccm nachgewiesen werden. Bei Zusatz von Cd u. Fällung in saurer Lsg. wird Bi quantitativ ausgefällt u. Fe ausgeschaltet. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **34**. 375—76. Hannover, Tierärztl. Hochschule.) FRANK.

Joseph Lingemann, *Wirkung neuer Wismutpräparate (Heyden „564b“ und „590“) an Hunden.* Präparat „564 b“ per os verabreicht, vertrugen die Versuchstiere in Mengen bis über 2 g hinaus. Bei subcutaner Applikation dagegen wirkten die Präparate „564 b“ wie auch „590“ ungleichmäßig giftig. Als Dosis tolerata erscheint für die Hunde für „564 b“ 0,003 g bis 0,004 g pro kg Körpergewicht; „590“ 0,002 g bis 0,003 g pro kg Körpergewicht. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **34**. 313—14. Hannover, Tierärztl. Hochschule.) HÜCKEL.

P. Wickel, *Die Geschichte des Kupfers in der Medizin.* Kurzer geschichtlicher Überblick über die Pharmakologie des Cu. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **34**. 413—14. Berlin.) FRANK.

L. E. Walbum, *Metallsalztherapie.* (Vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **43**. 433; C. **1925**. II. 1878.) Die Ergebnisse fortgesetzter Verss. werden folgendermaßen zusammengefaßt: 1. Bei langsamer verlaufenden Intoxikationen scheint das Konzentrationsgebiet, in dem intravenöse *Mn*-Injektionen wirksam sind, weiter zu sein als bei schnell verlaufenden. Bei größeren Metallsalzdosen sterben die behandelten Tiere oft schneller als die Kontrolltiere, wahrscheinlich weil solche Dosen die Fähigkeit des Organismus zum Abbauen u. dadurch zum Unschädlichmachen der Toxine unterdrücken oder herabsetzen. — 2. Durch Vorbehandlung mit Injektionen

kleiner $MnCl_2$-Mengen ist es möglich, den mittels Tuberkulininjektionen bei tuberkulösen Meerschweinchen hervorgerufenen Tuberkulinshock völlig zu verhindern. — 3. Die früher erwähnten Schwankungen in der Wrkg. von *CsCl* bei sonst tödlicher *Ratininfektion* von Mäusen erklären sich daraus, daß guter Erfolg (Rettung von ca. 87%, der infizierten Tiere) nur nach vorausgehender kurzer Hungerperiode eintritt. — 4. Bei per os mit Ratinbazillen infizierten Tieren können Bacillen im Herzblut frühestens am 4. Tage nachgewiesen werden, nach der Behandlung mit CsCl auch dann nicht. — 5. Durch subcutane oder orale Behandlung von Mäusen mit CsCl in passenden Konzz. können die Tiere gegen eine 2—9 Tage später vorgenommene Infektion geschützt werden; per os ist größere Metallsalzkonz. erforderlich als subcutan. — 6. Mittels getöteter Kultur von Ratinbacillen gelingt die Immunisierung der Mäuse nicht. — 7. Ratininfizierte Mäuse können weder durch Vaccine (abgetötete Kultur), noch durch Mn allein gerettet werden; dagegen gelang dies in sämtlichen Fällen durch gleichzeitige Behandlung mit beiden Mitteln. — 8. $KMnO_4$ u. $Mn(CSN)_2$ haben in Verb. mit Vaccine dieselbe Wrkg. wie $MnCl_2$, ein *komplexes Mn-Salz* (mit einem Brenzcatechinderiv.) von v. HEYDEN war dagegen wirkungslos. — 9. Die in der Proteinkörpertherapie benutzten Präparate *Caseosan, Aolan* u. *Yatrencasein* schützen weder allein noch in Verb. mit Vaccine gegen eine tödlich verlaufende Infektion. — 10. Durch Behandlung ratininfizierter Mäuse mit einem von Kaninchen gewonnenen Ratinantiserum können die Tiere nicht geschützt werden, wohl führt aber auch hier die Kombination mit Mn zum Ziele. Es gibt also Kombination der Metallsalztherapie mit der Serum- ebenso wie mit der Vaccinetherapie.

11. Die bisherigen Verss. über Behandlung tuberkulöser Meerschweinchen mit Metallsalzen lassen vorläufig die Metalle in 3 Gruppen teilen: A. Keine oder nur verzögernde Wrkg., wobei die Tiere an typ. Tuberkulose sterben, üben *Li, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Y, Si, Ti, Zr, Th, As, Sb, Bi, Te, Cu, Ag, Au, Zn, Hg, In, Tl, Sn, Pb, Cr, U, Mn, Fe, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pr, Nd, Sa, V.* — B. Die mit den folgenden Metallen behandelten Tiere werden tuberkulös, die Krankheit läßt sich aber durch fortgesetzte Behandlung heilen: *Wo, Pt, Er.* — C. Die mit den folgenden Metallen behandelten Tiere zeigen kein Zeichen von Tuberkulose: *Ba, Al, La, Ce, Se, Cd, Mo, Ru.* (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **47**. 213—76. Kopenhagen, Statens Seruminst.) SPIEGEL.

J. D. Boyd, **H. M. Hines** und **C. E. Leese**, *Studie über die Reaktion auf langdauernde intravenöse Traubenzuckerinjektion.* Mehrstündige Injektion von Traubenzucker (4 g pro Kilo u. Stde.) bei Hunden bewirkt: Ansteigen des Blutzuckers, dann Verweilen auf einem konstanten Niveau, Wärmeproduktion um 50% erhöht bei R. Q. ca. 1., leichte Verschiebung des Blut-p_H ins Saure u. Abnahme der CO_2-Spannung. 20% des injizierten Zuckers werden im Harn ausgeschieden. Nach Aufhören schnelle Rückkehr aller Erscheinungen zur Norm. (Amer. Journ. Physiol. **74**. 656—71. 1925. Jowa City, Dep. of Physiology.) MEIER.

George R. Love und **J. B. Waddell**, *Die Einwirkung von Benzylamin auf Kreislauf, glatten Muskel und Atmung.* (Vgl. BARGER u. DALE, Journ. of Physiol. **41**. 19; C. **1911**. I. 28.) Benzylamin wirkt auf den Herzmuskel direkt depressor. Durchströmte ausgeschnittene Gefäße mit Einschluß der Lungen-, meist auch der intakten Systemarterien, werden verengt, wahrscheinlich durch direkte Einw. auf den Muskel, da der Effekt auch nach Atropin u. Mutterkorn eintritt. Magen, Darm, Uterus u. Blase werden durch kleine Gaben angeregt, durch größere gelähmt. Diese Wrkg. ist sowohl bei verschiedenen Tierarten als auch bei verschiedenen Geweben des gleichen Tieres wechselnd, am stärksten stets an der Blase. Die Atmung von Hunden unter leichter Äthernarkose wurde durch kleine Gaben angeregt, durch große herabgesetzt. Atemmangel ist die Todesursache bei gesteigerten Gaben. Wird eine große Gabe schnell injiziert, so kann der Tod durch gleichzeitiges Aussetzen des Herzens u. der

Atmung eintreten. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 248—57. 1925. Chicago, Univ of Illinois.) Spiegel.

U. N. Brahmachari und **Parimal Bikas Sen**, *Chemotherapie von Antimon verbindungen bei Kala-azar-Infektionen. 10. Weitere Beobachtungen über quantitati Untersuchungen betreffend Antimonausscheidung. Der Einfluß des basischen Radika und wiederholter Injektionen eines Antimontartrats auf die Ausscheidung von Antimon* (8. vgl. Ind. journ. of med. research **11**. 829; C. **1925**. II. 2179.) In der Leber is nach Injektion Sb-haltiger Präparate die höchste Sb-Konz. Nach 2—3 Injektione wird in den Organen ein Maximum erreicht, das gleichsam als ein Schutz gegen über mäßige Anhäufung in den Geweben angesprochen werden kann. (Ind. journ. of me research **12**. 113—26. 1924; Ber. ges. Physiol. **32**. 147—48. 1925. Ref. Ziemann.) Op

U. N. Brahmachari und **Judhistir Das**, *Chemotherapie mit Antimonverbindunge bei der Kala-azar-Infektion. 12. Einige Beobachtungen über die Konstitution vo Harnstoff-Stibamin und Stibamin.* (Vgl. vorst. Ref.) Neueren Unterss. zufolge ha das bei Aufeinanderwirken von Harnstoff u. p-Aminophenylstibinsäure entstehend Präparat (*Urea-Stibamine* genannt) die Formel: $NH_2CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Sb{\lt}^{OH}_{ONH_4}{=}O$. Durc Behandeln mit NaOH wird eine Verb. $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SbO \cdot OH \cdot ONa$ (Stil glycine-amide) erzeugt. Stibamine ist ein Polymerisationsprod. des Na-Salzes de p-Aminophenylstibinsäure, $(NH_2C_6H_4SbO_3)_3HO_3Na$. (Ind. journ. of med. researc **12**. 423—26. 1924; Ber. ges. Physiol. **32**. 148. 1925. Calcutta, Med. coll. hosp. Re Behrens.) Oppenheimer.

Upendra Nath Brahmachari und **Bibhuty Bhusan Maity**, *Chemotherapie un Antimonverbindungen bei der Kala-Azar-Infektion. 14. Beobachtungen an eine Reihe von Fällen von Kala-Azar, die 32 Stunden bis 7 Tage mit Harnstoff-Stibami behandelt waren.* (12. vgl. vorst. Ref.) (Indian journ. of med. res. **12**. 735—40. 192 Ber. ges. Physiol. **34**. 429. Ref. Behrens.) Oppenheimer.

U. N. Brahmachari und **Judhisthir Das**, *Chemotherapie und Antimonverbi dungen bei der Kala-Azar-Infektion. 15. Weitere Beobachtungen an einigen Derivate der p-Amino-phenylstibinsäure.* (14. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Darst. von *2-Chlo 1-acetylaminophenyl-4-natriumstibinat* (*Chlorostibacetein*), von *NH_4-Salz der p-Amin phenylstibinsäure* (*Ammoniumstibamin*) u. einer Verb. der letzteren mit Glucose b schrieben. (Indian journ. of med. res. **13**. 17—19. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 42 Ref. Behrens.) Oppenheimer.

U. N. Brahmachari und **Bibhuty Bhusan Maity**, *Chemotherapie und Antimo verbindungen bei der Kala-Azar-Infektion. 16. Beobachtungen an Blutkulturen v Kala-Azar-Patienten.* (15. vgl. vorst. Ref.) Nach Behandlung mit Harnstoff-Stibami hatten am 10. Behandlungstag 73% der Kalaazarfälle negative Blutkulturen. (India journ. of med. res. **13**. 21—24. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 429—30. Ref. Behrens.) Op

Upendra Nath Brahmachari, *Chemotherapie mit Antimonverbindungen bei d Kala-Azar-Infektion. 17. Weitere Einzelheiten der Herstellung von Harnstoffstibami* (16. vgl. vorst. Ref.) Darst. von *Acetyl-p-aminophenylstibinsäure* u. *p-Aminopheny stibinsäure.* (Indian journ. of med. res. **13**. 111—12. 1925; Ber. ges. Physiol. **3** 430. Ref. Behrens.) Oppenheimer.

Upendra Nath Brahmachari und **Judhisthir Das**, *Chemotherapie der Kal azar-Infektion mit Antimonverbindungen. 18. Fortgesetzte Beobachtungen an einig p-Aminophenylstibinsäurederivaten.* (17. vgl. vorst. Ref.) Geprüft wurden d Na-Salz der *N-Phenylglycinamid-p-stibinsäure*, die Glucoseverbb. von *Stibami Ammoniumstibamin, Harnstoffstibamin* u. „Stibglycinamid", wie die erste Substa kurz genannt wird. Die *Glucose*-Verbb. sind therapeut. schwächer als die einfach

Sb-Verbb. (Indian Journ. Medical Research **13**. 693—94. Calcutta, Medic. Coll. hosp.) OPPENHEIMER.

F. Hildebrand und **J. Voss**, *Über die Resorption des Cardiazols bei peroraler Verabreichung.* Das *Cardiazol* wird nicht nur aus dem subcutanen Gewebe, sondern auch vom Magen-Darmkanal aus schnell u. ausgiebig resorbiert. (Münch. med. Wchschr. **73**. 862—63. Düsseldorf, Pharmakol. Inst.) HÜCKEL.

W. J. R. Heinekamp, *Der Widerstand von Geflügel gegen Strychnin.* Die relative Immunität von Hühnern u. Tauben gegen Strychnin besteht nur für perorale Darreichung u. hängt dann auch in hohem Grade von der Beschaffenheit des Kropfinhaltes ab, indem die resorbierte Menge sich umgekehrt proportional der Menge von im Kropf vorhandener Nahrung u. direkt proportional dem Zustande ihrer Fl. erwies. Glucose setzt, wahrscheinlich durch Vermehrung des Leberglykogens, die Tiere instand, einer größeren Strychnindosis zu widerstehen. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 209—14. 1925. Chicago, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

Antonio Celata, *Über einige Tatsachen betreffs der biologischen Chininwirkung.* (Vgl. Boll. Chim. Farm. **65**. 99; C. **1926**. I. 2934.) Die Wrkg. des Pepsins wird durch Chinin in einer gewissen Menge verhindert, bei allmählicher Verminderung der Chinindosis gelangt man zu einem Punkte, wo es keinen Einfluß mehr ausübt, nie aber zu einer aktivierenden Wrkg. Der Einfluß des Chinins auf die Verdauung kann danach nicht auf größerer Aktivität in der Pepsinzone beruhen. Aus früheren Unterss. ist bekannt, daß es auch die Sekretion des Magensaftes nicht beeinflußt. Seine Einw. erstreckt sich also wahrscheinlich nur auf den mechan. Verdauungsfaktor, womit im Einklang steht, daß es nur in den durch Atonie bedingten Fällen von Dyspepsie günstige Wrkg. entfaltet. (Arch. Farmacologia sperim. **40**. 97—102. 1925. Pisa, Univ.) SPIEGEL.

A. Kusnetzow, *Die Wirkung einiger Gifte auf die Funktion der isolierten Nebenniere.* Kurzes Ref. nach Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **48**. 679; C. **1926**. I. 2014. Nachzutragen ist, daß auch *Curare* untersucht wurde: Es wirkt in höheren Konzz. erregend auf die Adrenalinsekretion, in geringeren Konzz. hemmend. (Arch. Sc. biolog. St. Pétersb. **25**. 227—36. 1925.) BIKERMAN.

G. L. Brown und **B. A. Mc Swiney**, *Reaktion von Streifen aus dem Kaninchenmagenmuskel auf Arzneimittel. Pilocarpin* erregt alle Regionen der Kaninchenmagenmuskulatur, macht in den proximalen Anteilen Dauerverkürzung, in den distalen Steigerung der Peristaltik. — *Adrenalin* wirkt je nach dem Tonus verschieden: bei Schlaffheit Erregung, bei hohem Tonus Hemmung. (Journ. of Physiol. **61**. 261—67. Manchester.) MÜLLER.

Sozo Hirayama, *Einwirkung des Pilocarpins und Atropins auf den Zuckergehalt der Galle des Kaninchens. Pilocarpin* erhöht die Red.-Kraft der Galle u. hemmt schwach die Sekretionsgeschwindigkeit. *Atropin* ist auf beides ohne Einfluß. (Tohoku journ. of exp. med. **6**. 186. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 592. Ref. HILDEBRANDT.) OPP.

Raymond-Hamet, *Über die pharmakodynamische Wirksamkeit des krystallisierten Ergotinins.* Das nach TANRET präparierte *Ergotinin* ist entgegen anders lautenden Mitteilungen älterer Autoren physiolog. wirksam. (C. r. soc. de biologie **94**. 373—76. Paris, Labor. de pharmac. de la Fac. de méd.) OPPENHEIMER.

Clinton H. Thienes, *Wirkungen von Cholesterin auf die glatte Muskulatur von Darm und Uterus. Cholesterin* $1:5 \times 10^6$ erhöht die Amplitude der Darm- u. Uteruskontraktionen. Am Darm hemmt *Apocodein*, am Uterus *Ergotoxin* die Cholesterinwrkg. *Papaverin* hebt die Erregung auf. *Nicotin* u. *Atropin* ändern an der Darmwrkg. nichts. Es handelt sich also um eine Zunahme der Muskelkontraktilität unabhängig von Nervenenden u. Ganglien. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22**. 539—41. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 586—87. S. Francisco. Ref. RISSE.) OPPENHEIMER.

Alfred Dittrich, *Klinische Erfahrungen mit dem neuen Morphiumpräparat Dilaudid. Dilaudid* ist dem Morphium in bezug auf das schnelle Eintreten u. Intensität u. Dauer der Wrkg. überlegen. Keine Nebenerscheinungen wurden beobachtet. Es ist besonders für die operative Praxis geeignet. (Münch. med. Wchschr. **73**. 863—64. Liegnitz, Schaedelsche Privatklinik.) HÜCKEL.

Emmy Vogt-Schlüter, *Über die analgetische Wirkung des Aspiphenins in der Frauenpraxis. Aspiphenin*, BAYER, ein Kombinationspräparat aus Aspirin u. Phenacetin, bewährte sich bei Behebung starker Schmerzen während der Menses. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 879. Berlin.) FRANK.

P. Seeliger, *Erfahrungen mit Tutocain, dem neuen Mittel zur örtlichen Betäubung.* Klin. Bericht über günstige Wrkg. des *Tutocains* bei örtlichen Betäubungen. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 876. Freiburg, Univ.) FRANK.

Ludwig Pincussen und **Il. N. Dimitrijevič**, *Über das Verhältnis Calcium: Magnesium im Blute bei der Narkose.* Nach der Narkose ändert sich das Verhältnis Ca : Mg im Blute recht weitgehend, diese Änderung ist aber nur dann zu konstatieren, wenn das Blut noch in der Narkose oder sehr kurz nachher entnommen wird. Einige Zeit nach beendeter Narkose ist das Verhältnis wieder auf seinen ursprünglichen Wert zurückgekehrt. Es ergibt sich einwandfrei eine Verschiebung der untersuchten Kationen zugunsten des Mg. (Klin. Wchschr. **5**. 849. Berlin, Krankenh. am Urban.) FRANK.

Kurt Fürst, *Anästheform, eine neue jodhaltige Verbindung des Anästhesins und deren Anwendung. Anästheform*, jodphenolsulfosaure Salze der Amidocarbonsäureester, besitzt außer der anästhesierenden eine antibakterielle Wrkg., F. über 100°. Es bewährte sich in Form einer 10%ig. Anästheformvaseline bei schmerzenden Wunden, Verbrennungen u. dgl. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 878—79. Frankfurt a. M., Univ.) FR.

D. R. Niyk, *Die narkotisierende Wirkung von reinem Diäthyläther.* Auf Grund von Veröffentlichungen, nach denen sorgfältig gereinigter Ä. keine narkot. Wrkg. habe, wurde eine Nachprüfung vorgenommen. *Reinster Ä.* wurde durch Dest. von Krystallätheraten verschiedener Stoffe, die selbst dabei nicht flüchtig sind, gewonnen. Dieser sogenannte *Krystallisationsäther* hat $Kp._{760}$ 34,6° u. gibt keine der für die verschiedenen Verunreinigungen vorgeschriebenen Rkk. Seine narkot. Wrkg. unterschied sich nicht von derjenigen der Handelssorten von Ä. pro anästhesia. Es wurden nun die verschiedenen Stoffe, die in unreinem Ä. vorkommen, in entsprechenden Konzz. dem reinen Ä. zugefügt, die von solchen Gemischen für Narkose notwendigen Mengen u. die letalen Konzz. im Blute ermittelt mit dem Ergebnis, daß einige dieser Stoffe wohl die erforderliche Menge Ä. verringern, daß diese aber starke Gifte sind. Als solche sind namentlich *Isoamylalkohol* u. *Methyläthylketon* zu erwähnen. Es wird auf Grund dieser Feststellungen gefordert, daß nur reinster Ä. zur Narkose verwendet werde. (Chem. Weekblad **23**. 258—60. Leiden.) SPIEGEL.

Ijuro Fujii, *Über die Wirkung der Äthernarkose auf den Adrenalingehalt der Nebennieren beim Hund.* Bestätigung der Beobachtung von ELLIOT, daß Splanchnikusdurchschneidung die Erschöpfung der Nebennieren durch Ä.-Narkose verhindern kann. (Tohoku journ. of exp. med. **5**. 566—72. 1925; Ber. ges. Physiol. **32**. 834. Ref. FROMHERZ.) OPPENHEIMER.

H. Mc Guigan, **S. J. Cohen** und **W. J. R. Heinekamp**, *Untersuchungen über Lokalanästhesie.* II. *Die Pharmakologie einiger Paraaminobenzoatverbindungen.* (Vgl. Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 479; C. **1926**. I. 2812.) Von ROGER ADAMS wurden die Chlorhydrate verschiedener *Dialkylaminoäthyl-* u. *-propylester der p-Aminobenzoesäure* zur Unters. auf anästhesierende Wrkg. überlassen. Die Alkyle der Dialkylaminogruppe waren in der Äthylreihe (**A**): **I** Methyl, **II** Äthyl, **III** n-Propyl, **IV** n-Butyl, **V** iso-Propyl, **VI** iso-Butyl, **VII** sek. Butyl; in der Propylreihe (**B**): **I** Äthyl, **II** iso-Propyl, **III** n-Propyl, **IV** n-Butyl, **V** sek. Butyl, **VI** iso-Butyl. Unter diesen Bezeichnungen wird die Unters. dieser Präparate nach verschiedenen Methoden in den

nachst. Reff. behandelt. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 173—74. 1925. Chicago, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

S. J. Cohen, *Anästhetischer Wert. bestimmt durch Einträufeln der Droge in den Bindehautsack des Kaninchenauges.* (Vgl. vorst. Ref.) In äquimolekularen Lsgg. angewandt, zeigten die vorher genannten Präparate Ansteigen der anästhet. Wrkg. mit der Länge der n. C-Kette u. dem Mol.-Gew. Außer **A IV** sind sie weniger giftig als Cocain, nur wenig giftiger als Procain. Besondere Beachtung verdienen **A V** u. **VII** u. **B II** u. **IV**, während **A VI** u. **B VI** zu starke Reizwrkgg. ausüben. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 174—76. 1925.) SPIEGEL.

L. W. Schulz, *Die Standardisierung der Lokalanästhetica durch ihre Anwendung auf den Nervus sciaticus des Frosches.* Diese Methode, bei welcher der Nerv in das Anästheticum getaucht wird in einer Weise, die der prakt. Anwendung der Anästhetica sehr nahekommt, gestattet sowohl die sensor. als die motor. Lähmung zu verfolgen. Die mit verschiedenen Mitteln gemachten Erfahrungen gestatten den Schluß, daß die Absorption des Mittels offenbar keine Rolle spielt, die sensor. Wrkg. vor der motor. eintritt, beide Wrkgg. in der hauptsächlich untersuchten Reihe (vgl. vorst. Reff.) mit dem Mol.-Gew. der substituierenden Radikale zunehmen. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 176—79. 1925.) SPIEGEL.

O. V. Pawlisch, *Das Verhältnis zwischen der Lähmungszeit der sensorischen und motorischen Fasern eines Nerven durch verschiedene Lokalanästhetica, bestimmt durch ihre Wirkung auf den Nervus sciaticus des Frosches.* Dieses Verhältnis (vgl. vorst. Ref.) wird hier näher untersucht sowohl für die vorerwähnten Dialkylaminoalkyl-p-aminobenzoesäureester als auch für einige andere Stoffe. *Cocain*, *β-Eucain*, *Butyn* u. *Novocain* lähmen wie die erstgenannten zuerst die sensor. Fasern, *Apothesin* aber die motor. Die selektive Wrkg. auf die sensor. Fasern, die nicht einer oberflächlicheren Lagerung derselben zuzuschreiben ist, besteht auch gegenüber Hitze u. Trockenheit. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 180—82. 1925.) SPIEGEL.

W. J. R. Heinekamp, *Untersuchungen über Lokalanästhesie.* III. *Die Pharmakologie einiger Paraaminobenzoatverbindungen. Türcks Reflexmethode bei der Bestimmung der Lokalanästhesie.* (Vgl. vorst. Reff.) Die Unterss. mittels dieser Methode an den vorher erwähnten Homologen zeigen, daß sie sich nicht zur Standardisierung eignet, da das so ermittelte Wertverhältnis beträchtlich von dem nach verläßlicheren Methoden erhaltenen abweicht. Die Regel, daß die Wrkg. mit dem Mol.-Gew. steigt, konnte in großen Zügen auch hier bestätigt werden. Einige Verbb. konnten ihrer Reizwrkg. wegen nach diesem Verf. nicht exakt geprüft werden. Es zeigt nur die Fähigkeit zur Erzeugung von Oberflächenanästhesie an, so daß einige bei Injektion sehr wirksame Lokalanästhetica hierbei versagten. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 289—92. 1925. Chicago, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

G. W. Moxon und **O. V. Pawlisch**, *Die Standardisierung einiger neuer Lokalanästhetica nach der Pittingerschen Methode.* Diese Methode hat sich an den in vorst. Reff. behandelten Mitteln als verhältnismäßig einfache u. exakte Methode erwiesen. Sie zeigt **A 3** u. **B 4** als besonders beachtliche Lokalanästhetica, wirksamer als Procain bei nur wenig stärkerer Giftwrkg. (Mitteilungen IV. u. V. vgl. MEEKER u. MC GUIGAN u. BROUGH, Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 468. 479; C. **1926**. I. 2812.) (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 292—94. Chicago, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

Wilhelm Blume, *Vergleichende Untersuchungen über die erregbarkeitssteigernde und lähmende Wirkung einiger Narkotica am peripheren Nervenstamm, am Skelettmuskel und am motorischen Nervenende des Frosches.* A., Ä. u. Chlf. steigert die Erregbarkeit des Nervenstammes u. des Muskels in bestimmten Konzz. Heptylalkohol setzt sie stets herab. Die Erregbarkeit der Nervenenden wird nur durch A. u. Ä. gesteigert, durch Chlf. u. Heptylalkohol vermindert. Die Dauer der Erregbarkeitsveränderungen durch die einzelnen Substanzen ist recht verschieden. Best. der wirk-

samen Grenzkonzz. für die genannten Mittel. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **110**. 46—65. 1925. Bonn, Pharmak. Inst.) OPPENHEIMER.

Jean Régnier und **Robert David**, *Die Bedeutung der Oberflächenspannung bei der Verstärkung der Anästhesien durch Alkalinisierung der Cocainchlorhydratlösungen.* (C. r. soc. de biologie **93**. 936—38. 1925. — C. **1926**. I. 2378.) OPPENHEIMER.

A. Rühl, *Noktal als Schlafmittel im Wochenbett. Noktal* hat sich bei Wöchnerinnen als Schlafmittel in einer Menge von 0,2 g pro dosi bewährt, auch bei voraufgegangener Operation u. bei Fieber. (Münch. med. Wchschr. **73**. 863. Nürnberg, Städt. Wöchnerinnenheim.) HÜCKEL.

M. H. J. Adels, *Behandlung der Ischias mit Novocaineinspritzungen.* Vf. beschreibt eingehend diese Art der Behandlung, die gute Erfolge zeitigte. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **70**. I. 2082. Breukelen.) SPIEGEL.

Karl Müllern, *Über „Bilagit“, ein neues Gallensäurepräparat.* Vf. berichtet über Erfolge mit *„Bilagit“*, einem intern zu verabreichenden Cholagogum. (Wien. med. Wchschr. **76**. 529. Wien, Internes Heeresambulatorium.) HÜCKEL.

F. Schwarz, *Erfahrungen mit Triphal.* Vf. konnte mit *Triphal* (Höchst) keine erkennbaren Erfolge bei Behandlung der Psoriasis beobachten. Dagegen traten wiederholt sehr unangenehme Nebenwrkgg. ein. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 535. Bonn.) FR.

Henny Alexander, *Zur biologisch chemischen Behandlung des vaginalen Fluors.* Vf. berichtet über gute Erfolge der Behandlung des vaginalen Fluors mit *Tampovagan nutritivum* (Milchzucker, Glykogen u. 0,3% Gärungsmilchsäure), durch das eine Daueranreicherung der Vaginalschleimhaut mit Milchsäure erreicht wird. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 704. Berlin, Krankenhaus der jüd. Gemeinde.) HÜCKEL.

Lucke, *Die Behandlung der weiblichen Gonorrhoe mit quellungsfähigen, silberhaltigen Kolloiden.* (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 704—05.) HÜCKEL.

R. Götze, *Die Behandlung der Streptokokkenmastitis der Rinder durch intramammäre Infusion von Uberasan und Rivanol.* Der *Uberasan*behandlung gebührt der Vorzug vor dem *Rivanol*; das erstere Präparat hat offenbar in der bakterienschädigenden Konz. (Rivanol 1: 1000, Uberasan 20: 1000) viel weniger stark gewebsreizende Eigenschaften als das letztere. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **34**. 305—09. Leipzig, Institut für Tierzucht.) HÜCKEL.

Robert Burow, *Thiosanol. Thiosanol,* ein aus dem Ichthyol gewonnenes Präparat, stellt eine dunkle, ölig-balsam. Fl. dar, die sich bei Entzündungszuständen verschiedenster Art bewährte. (Münch. med. Wchschr. **73**. 914—15. Innsbruck.) FRANK.

A. Buschke, Erich Langer und **L. Schayer**, *Die Epilation bei Haarpilzerkrankungen mittels Thallium.* Zum Zwecke der Epilation bei Mikrosporie bezw. Trichophytie verwendeten Vf. mit gutem Erfolge *Thalliumacetat,* per os gegeben. In einem Falle erwies sich die Kombination mit einer Röntgenbestrahlung als äußerst wirksam. (Münch. med. Wchschr. **73**. 815—18. Berlin, Rudolf-Virchow Krankenhaus, Wittenauer Heilstätten der Stadt Berlin.) FRANK.

Otto Specht, *Experimentelle Untersuchungen über die Ausscheidung verschiedener Desinfektionsmittel durch die Galle und den Einfluß derselben auf das Bakterienwachstum in Galle, Blasenwand und Leber.* Bei Verwendung der bekanntesten Gallendesinfektionsmittel, wie *KJ, Salicylsäure, Urotropin, Trypaflavin, Choleval* u. *Natr. dehydrocholicum,* konnte experimentell am Menschen kein einwandfreier Einfluß auf das Bakterienwachstum in Galle, Leber u. Blasenwand festgestellt werden. Nach Ansicht des Vf. ist heute eine einwandfreie Desinfektion der Galle u. Gallenwege mit den üblichen Mitteln nicht möglich. Es ist denkbar, daß einzelne der erwähnten Medikamente im Sinne einer Reizkörpertherapie wirken. (Münch. med. Wchschr. **73**. 809—12. Gießen, Univ.) FRANK.

Karl Hajós, *Über die Behandlung der Anämie mit Benzol.* Gegen Anämie wurde mit Erfolg Benzol, per os täglich 1,0—1,5 g, gegeben, am besten in *Geloduratkapseln.* (Therapie d. Gegenwart **67**. 185—86. Budapest, Univ.) FRANK.

Lene Grumach, *Experimentelle Studien über Embial.* Klin. Bericht über ein Öl-l. Bi-Präparat zur intramuskulären Injektion, das unter dem Namen *Embial, Bi 540,* (Herst. MERCK, Darmstadt) im Handel ist. Es stellt eine klare, durchsichtige, homogene Fl. dar, die zum Unterschied von den bisher üblichen, sich stark absetzenden 10⁰/₀ig. Bi-Emulsionen in Öl eine sehr exakte u. bequeme Dosierung gestattet. Geprüft wurde das 7⁰/₀ig. Embial. Die klin. Wrkg. war durchaus gut, keineswegs aber kräftiger als die der bekannten 10⁰/₀ig. Emulsionen. In mehreren Fällen waren die Injektionen schmerzhaft. Vf. warnt vor übertriebenen Erwartungen bzgl. der Wirksamkeit des Embial. (Münch. med. Wchschr. **73**. 524—25. Königsberg, Univ.) FR.

John A. Fordyce, Isadore Rosen und **C. N. Myers**, *Quantitative Syphilisstudien von klinischem und biologischem Standpunkt aus.* XV. *Ausscheidung von Arsen durch die Nieren nach intravenöser Zufuhr von Salvarsan, Neosalvarsan, Silbersalvarsan und Tryparsamid.* (XI. vgl. Am. journ. of syph. **8**. 193; C. **1925**. II. 951.) Es wird kurvenmäßig die As-Ausscheidung der genannten Stoffe verfolgt u. charakterist. Unterschiede bzgl. des Maximums der As-Ausscheidung, des Zeitpunktes u. der Dauer gefunden. (Am. journ. of syph. **8**. 619—703. 1924; Ber. ges. Physiol. **33**. 474. 1925. New York, Dep. of dermat. a. syph. a. dep. of biol. chem, Columbia univ. Ref. WOLFF.) OPPENHEIMER.

M. Oppenheim, *Spirocid (Stovarsol) bei Syphilis. Stovarsol* ist in allen Fällen, in denen *Neosalvarsan* aus irgend einem Grunde nicht gegeben werden kann, in entsprechender Dosis zu verabreichen. Seine Wrkg., obwohl intern gegeben, steht nur um weniges hinter der des Neosalvarsans zurück. Wird eine luet. Infektion befürchtet, so ist es als Prophylaktikum zu geben, wobei die Kontrolle sich auf mindestens 1 Jahr erstrecken muß. Bei der Säuglingslues steht Stovarsol als Spezifikum an erster Stelle. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 627—31.) FRANK.

René Hazard, *Wirkung des Pseudopelletierins auf den Vagus.* Die Vaguserregbarkeit wird entsprechend der Dosengröße herabgesetzt. (C. r. soc. de biologie **94**. 382—83. Paris, Labor. de pharmac. et mat. méd. de la Fac. de méd.) OPPENHEIMER.

H. Simonnet und **G. Tanret**, *Ergotininwirkung auf den Meerschweinchenuterus.* Besprechung der typ. Sekalewrkg. des als Ergotinin isolierten Alkaloids am Uterus des Meerschweinchens an der Hand von Kurven. Das Ergebnis berechtigt zu der Annahme, daß Ergotinin eines der ursprünglichen wirksamen Substanzen von Sekale ist. (Bull. Sciences Pharmacol. **33**. 129—37.) OPPENHEIMER.

Hans Guggenheimer, *Neuere klinische Erfahrungen mit Campher und Campherersatzpräparaten.* (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 837—39. Berlin, Univ.) FRANK.

E. Kaufmann, *Wirkungs- und Anwendungsweise des Cymarins. Cymarin,* hergestellt aus den Wurzeln von Apocynum cannabinum u. androseimifolium (Herst. BAYER u. Co., Elberfeld) ist eine krystallin., stark bitter schmeckende Substanz, die sich bei Behandlungen von Herzkrankheiten, wie Klappenfehlern u. Myocarditis, bewährte. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 824—28. Köln, Univ.) FRANK.

Paul Mayer, *Erfahrungen mit Adalin, zugleich ein Beitrag zur Therapie der essentiellen Hypertonie.* Vf. verwendete bei vielen Patienten mit essentieller Hypertonie mit gutem Erfolge *Adalin.* (Therapie d. Gegenwart **67**. 153—55. Karlsbad.) FK.

W. Feldberg, Hahn und **Schilf**, *Über die gefäßerweiternde Wirkung des Adrenalins und des Sympathicusreizes; zugleich ein Beitrag zur Frage der Gift- bezw. Nervenwirkung an der Zelle.* Studium der quantitativen Beziehungen bei der Wirkungsäußerung von $BaCl_2$, von *Adrenalin* u. Sympathicusreizung bezw. deren Umkehr am Froschgefäßpräparat. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **210**. 697—707. 1925. Berlin, Physiol. Inst. Tierat. Abt.) OPPENHEIMER.

K. K. Chen, *Die Wirkung von Ephedrin auf den experimentellen Shock und au[f] Blutungen.* (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **26**. 83—95. 1925. Peking, Unio[n] Med. Coll., Labor. of Pharm. — C. **1926**. I. 1844.) OPPENHEIMER.

Philip Eggleton, *Die Wirkung reiner Phosphatide auf das durchströmte Froschherz* Im Gegensatze zu Ergebnissen früherer Forscher, die mit weniger reinen Präparaten gearbeitet hatten, fand Vf. mit hochgereinigten, besonders von in W. l. Verunreinigungen befreiten Präparaten von *Lecithin* u. *Cephalin* keine Reizwrkg. auf das Herz. (Bio chemical Journ. **20**. 395—99. London, Univ. Coll.) SPIEGEL.

Goodrich B. Rhodes, *Mit Magnesiumhydroxyd behandelter Dorschlebertran be[i] der Behandlung chirurgischer Tuberkulose.* Im Verlaufe ausgedehnter Verss. ergab sich daß das beste Agens zur Heilung geschlossener tuberkulöser Abszesse ein schweres nur langsam resorbierbares Öl sein müsse. Am geeignetsten erschien Lebertran. Dieser ist aber ohne Vorbehandlung zu sauer, um ohne Schädigung vertragen zu werden. Durch Kochen mit der gleichen Menge Magnesiamilch u. nachfolgendes Zentrifugieren wurde er anscheinend unverändert, aber von alkal. Rk. gegen Methylrot u. alkoh. Phenol phthalein gewonnen, u. in dieser Form wird er von n. Gewebe anstandslos vertragen Er gab bei verschiedenen tuberkulösen Abszessen gleichmäßig gute Erfolge. Diese dürften mit der von KUGELMASS u. MC QUARRIE (Science **60**. 272; C. **1925**. I. 539 entdeckten u. vom Vf. bestätigten Emanation von Strahlen durch Lebertran zusammen hängen. Über deren Natur — für die Annahme, daß es ultraviolette Strahlen seien bieten die bisherigen Arbeiten keinen exakten Beweis — wurden einige orientierende Verss. (gemeinsam mit **Gowdy**) angestellt. Die Strahlen sind danach wahrscheinlich nicht einheitlich, sondern von verschiedener Wellenlänge, gehen nicht durch Glas oder geschmolzenen Quarz, wohl aber in geringem Grade durch Papier u. wirken schwach ionisierend. Die ionisierende Kraft des Lebertrans wird durch Bestrahlung mit der Quarz-Hg-Lampe nicht verstärkt. Die Intensität der Wrkg. auf die photograph. Platte hängt von der M. des Öls, nicht von seiner Oberfläche ab. Die Behandlung mit $Mg(OH)_2$ führt eine geringe Schwächung der Emanation herbei. — Daß der Effekt des Lebertrans auf die photograph. Platte auf Dämpfen beruhe (vgl. KUGELMASS u. MC QUARRIE Science **62**. 87; C. **1925**. II. 1692), wurde durch besondere Verss. widerlegt. (Journ Lab. Clin. Medicine **11**. 227—30. 1925. Cincinnati [Ohio], Univ. of Cincinnati.) SPIE[GEL.]

C. G. L. Wolf und **J. R. C. Canney**, *Die Behandlung von Ileus mit Cholin. Cholin* intravenös injiziert, bewährte sich bei der Behandlung von Ileus. (Lancet **210**. 707—08 Cambridge, Addenbrookes Hospital.) FRANK.

Theo Morell, *Über Lipojodin. Lipojodin* (Herst.: Chem. Fabrik CIBA, Basel) der *Äthylester der Dijodbrassidinsäure*, enthält 41% J u. wird in Tabletten zu 0,3 g entsprechend 0,12 g J, in den Handel gebracht. Wegen seiner guten Verträglichkeit u. des Fehlens von Jodismus kann es als vollwertiger Ersatz der Jodalkalien be zeichnet werden. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 535—36. Berlin.) FRANK.

Robert Nußbaum, *Phocajod als Heufiebermittel. Phocajod* (Herst.: Chem Fabrik HUGO STENBERG, Dresden) ist ein P-J-Ca-Hormoplettin in Verbindung mit Campher. Es wird als Prophylaktikum u. Therapeutikum bei Heufieber emp fohlen. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 880. Leipzig.) FRANK.

Thielmann, *Zwei günstige Heilerfolge mit Joddermasan.* Klin. Bericht. (Dtsch med. Wchschr. **52**. 880. Berlin.) FRANK.

Adolf Fries, *Über Atophan und Atophanyl.* (Wien. med. Wchschr. **76**. 501—0[2] Linz, Österr. Landesfrauenklinik.) HÜCKEL.

D. Klinkert, *Gelbsucht als Folge langanhaltenden Atophangebrauchs.* Das Atopha[n] war nicht in abnorm großen Gaben, aber 2 Monate hintereinander gebraucht worden (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **70**. I. 2080—81. Rotterdam.) SPIEGEL.

E. W. Schwartze, *Gossypol und Baumwollsaatmehlvergiftung.* Zusammenfassende Bericht nebst Bibliographie über den heutigen Stand der Angelegenheit. Es ist siche[r]

daß Gossypol oder seine Zers.-Prodd. giftig wirken können. Ganz ungelöst ist die Frage nach den anderen für Vergiftung in Betracht kommenden Faktoren u. wie sie auszuschalten sei. (Journ. Oil Fat Ind. **3**. 173—78. Washington, Bureau of Chemistry.) HELLER.

H. Selter, *Zur Ätiologie der Haffkrankheit.* Die im Sommer 1925 durchgeführten Unterss. über den Arsengehalt des Haffschlammes, Haffwassers, der Haffluft u. der Aale haben den Beweis erbracht, daß die Haffkrankheit sicherlich nicht durch flüchtige As-Verbb. entstanden ist u. überhaupt nicht als Arsenvergiftung aufgefaßt werden kann. Am meisten Wahrscheinlichkeit hat die Annahme gewonnen, daß die Haffkrankheit durch den Genuß von Aalen, die in bestimmten Teilen des Frischen Haffs gefangen waren, entstanden ist. Welcher Art das Gift ist, ob es in dem Muskel oder in dem Blut der Aale vorkommt, ob es organ. oder anorgan. Natur ist, ist noch unbekannt. (Münch. med. Wchschr. **73**. 681—84. Königsberg, Hygien. Inst.) HÜCKEL.

M. Rakusin, *Magnesiumhydroxyd als Gegengift gegen Sublimat.* $Mg(OH)_2$ ist ein schwächeres Adsorbens für $HgCl_2$ als Holzkohle, soll also auch ein schwächeres Gegengift sein. (Journ. f. exper. Biologie u. Med. [russ.] Nr. **4**. 52—54. Sep.) BKM.

Kataro Hayashi, *Die experimentelle toxische Anämie auf Phenylhydrazinhydrochlorid beim Meerschweinchen und deren Einfluß auf das Neugeborene.* (C. r. soc. de biologie **94**. 653—54. Paris, Labor. d'histophysiol. du Coll. de France.) OPP.

G. Billard, *Das „anagatoxische" Vermögen des Sparteinsulfats auf das Gift der Vipera aspis (vipère d'Auvergne).* *Sparteinsulfat* schützt Meerschweinchen vor der tödlichen Dosis des genannten Schlangengiftes. (C. r. soc. de biologie **94**. 650—52.) OPP.

Hermann Pfeiffer, *Die Eiweißzerfallsvergiftungen.* Übersicht über die geschichtliche Entw. des Begriffs, der Entstehung der verschiedenen Arten der Eiweißzerfallsvergiftungen u. deren Bekämpfung. (Krkhtforsch. **1**. 407—44. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 462. Graz, Inst. f. allg. u. exp. Pathol. Ref. PFEIFFER.) OPPENHEIMER.

F. Arloing, **L. Langeron** und **B. Spassitch**, I. *Widerstand der in verschiedenen Stadien der Digestivanaphylaxie befindlichen Meerschweinchen gegen die Strychninintoxikation. (Veränderungen der allgemeinen antitoxischen Funktion und besonders der antitoxischen Funktion der Leber.)* II. *Veränderungen der allgemeinen Abwehrfunktionen und der speziellen antitoxischen Funktion der Leber in der Strychninvergiftung unter verschiedenen Einflüssen während der frischen, chronischen Digestivanaphylaxie des Meerschweinchens.* I. Es wird festgestellt, daß die tödliche Dose Strychnin sowohl bei parenteraler wie peroraler Beibringung bei Meerschweinchen, die über bestimmte Zeitabschnitte täglich Pferdeserum oder Pepton oder Milch per os erhielten u. bei Injektion der betreffenden Substanz anaphylakt. reagierten, wesentlich höher lag als in der Norm. Diese Beobachtung läßt sich allerdings nur im Frühstadium (40 Tage Eiweißsensibilisierung) zeigen u. erlischt in den späteren Stadien (4 Monate). Ähnliche Ergebnisse wie mit Strychnin wurden mit Tetrachloräthan erzielt. II. Diese erhöhte Strychninfestigkeit kann durch P-Öl, Crotonöl, hepatotox. Sera, Leberextrakte, die Tage bis Wochen gegeben werden, wieder zum Verschwinden gebracht, oder in das Gegenteil umgedreht werden. Hunger, Galle, Nierenextrakt beeinflussen die erworbene Widerstandsfähigkeit nicht. (C. r. soc. de biologie **94**. 47—49. 49—50.) OPPENHEIMER.

Felix Fuchs, *Über die Giftwirkung hypertonischer Lösungen und ihre experimentelle Beeinflussung.* Die schädliche Wrkg. intravenös injizierter hyperton. NaCl-Lsg. ist vom Füllungszustand des Dünndarms u. der oralen Dickdarmhälfte abhängig. Wird einem Kaninchen im Hungerzustande, also einem Tiere mit herabgesetzter Empfindlichkeit gegen hyperton. NaCl-Lsg., eine Indigokarminlsg. subkutan injiziert, so tritt eine wesentliche Steigerung der genannten Empfindlichkeit ein. Ebenso verhielt sich Kongorot. Beide Substanzen sind in wss. Lsg. typ. kolloide Farbstoffe. Diese erwähnte Steigerung der Empfindlichkeit tritt nicht ein, wenn eine nicht kolloidale Farbstofflsg., wie Methylenblaulsg., benutzt wird. Die sensibilisierende Wrkg. der

der NaCl-Injektion vorhergehenden Farbstoffeinverleibung scheint an die kolloide Natur der betreffenden Substanzen gebunden zu sein. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 546—49. Wien, Univ.) FRANK.

O. Lüning und **W. Bartels**, *Über die Giftigkeit der weißen Bohnen.* Fütterungsverss. an Mäusen u. Meerschweinchen, die die starke Giftigkeit des in den Bohnen enthaltenen *Phasins* dartun. Durch Kochen, auch bereits bei der Zubereitung der Bohnen in der Kochkiste wird das Phasin genügend unwirksam. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 220—28. Braunschweig, Techn. Hochsch.) GROSZFELD.

Josef Bakucz, *Beiträge zur Kenntnis der entgiftenden Wirkung des Traubenzuckers bei Guanidinvergiftung.* (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **110**. 121—18. 1925. Debrecen, Univ. Kind.-Klin. — C. **1926**. I. 1846.) OPPENHEIMER.

Wm. de B. Mac Nider, *Eine vorläufige Mitteilung über den toxischen Effekt gewisser alkoholischer Getränke für die Niere normaler Hunde und solcher mit einer natürlichen Nephropathie. A.* hat bei n. Hunden keine Nierenwrkg., bei nephropath. Tieren machen sich bei Aufnahme reinen A. leichtere Zeichen der besonderen Nierenempfindlichkeit bemerkbar. Alkoh. Destillate aus Korn u. Zucker oder Melasse bereiten bereits am nierengesunden Tier funktionelle Störungen u. sind für die nephropath. Niere ein schweres Gift, das eine starke Albuminurie u. Cylinderausschwemmung hervorruft. Entsprechende histolog. Veränderungen sind nachgewiesen. Die Toxizität der alkoh. Getränke kann nicht auf dem A. sondern muß auf irgendwelchem noch unbekannten Substanzen beruhen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **26**. 97—104. 1925. Lab. of Pharmac. Univ. of North Carolina.) OPPENHEIMER.

X. Chahovitch, *Wirkungsmechanismus des Zinksulfats auf die Blutzuckerglykolyse in vitro.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **94**. 229; C. **1926**. I. 2806.) Wird in einer Mischung von defibriniertem Blut u. $ZnSO_4$, das die Glykolyse hemmt, ein Teil des Bluts durch frische Blutkörperchen ersetzt, dann wird die Glykolyse aktiviert. Vermehrung des $ZnSO_4$ in einem Ausmaß, daß die Gerinnung verhindert wird, führt auch zu einer Glykolysenhemmung. (C. r. soc. de biologie **94**. 691—92. Belgrad, Inst. de physiol. de la Fac. des sciences.) OPPENHEIMER.

Kurt Matzdorff, *Zur Nirvanolbehandlung der Chorea. Ein Fall von Nirvanolvergiftung.* Klin. Bericht über schwere Vergiftungserscheinungen bei einem Kinde nach Zuführung von *Nirvanol* gegen Chorea minor. Es erfolgte Temp.-Anstieg u. Benommenheit bis zur stupurösen Somnolenz. Nach Aussetzen des Mittels gingen die Erscheinungen schnell zurück. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 528—29. Breslau, Israelit. Krankenh.) FRANK.

Gerhard Elkeles, *Über Paratyphus und Fleischvergiftung. Experimentelle Untersuchungen zum Kulturbild und zur Pathogenität mit besonderer Berücksichtigung der Kieler Lehre.* Aus Übersicht der Literatur u. den eigenen Beobachtungen u. Verss. gelangt Vff. dazu, daß die Ansicht der Kieler Schule, wonach der Typus der Erkrankung von der Art des isolierten Erregers abhängt, als Regel gelten kann, aber nicht ausnahmslos, da auch abweichende u. gekreuzte Krankheitsbilder vorkommen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **98**. 326—54. Charlottenburg-Westend, Unters.-Anst. f. ansteckende Krankh.) SPIEGEL.

Giuseppe Borgatti, *Über die biologische Bedeutung des Cholesterins.* Cholesterinbestst. im Blut u. der Leber bei chron. Vergiftungen mit *A.*, CH_3OH, *Aceton*, *Chlf.* (Policlinico sez. med. **32**. 477—88. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 373—74. Bologna. Ref. SCHMITZ.) OPPENHEIMER.

de Crinis, *Histopathologische Veränderungen des Zentralnervensystems bei endogenen und exogenen Vergiftungen.* Coma diabeticum, *Lysol-*, *P-* u. $HgCl_2$-Vergiftung zeigen die gleichen histopatholog. Veränderungen im Zentralnervensystem. (Verh. d. dtsch. Ges. f. inn. Med. **1925**. 247—48. Ber. ges. Physiol. **34**. 540. Ref. DE CRINIS.) OPP.

Vincenzo de Stefano, *Über die Anwendung von Ammoniumfluoriddämpfen als erstickendes Kriegsgas.* NH_4F erweist sich für Frösche tödlich, für Säugetiere nur wenig giftig. HF wird wie die anderen Halogenverbb. von porösen Stoffen gebunden, vom NH_4F aber nur die saure Komponente, während das NH_3 hindurchgeht u. sich noch für die Frösche tödlich zeigen kann. (Arch. Farmacologia sperim. **41**. 16—30. Roma, Univ.) Spiegel.

Carlos Heuser, *Lipjodol bei der Diagnose der Schwangerschaft.* Injektion von Lipjodol in den Uterus mit folgender Durchleuchtung. (Lancet **209**. 1111—12. 1925. Buenos Aires.) Hückel.

G. Analyse. Laboratorium.

E. Schilow, *Eine neue Anwendung des Niveauapparates.* (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 66—67. 1925. — C. **1926**. I. 2385.) Bikerman.

F. A. Stenbuck, *Ein einfacher Vorschlag zur Beschleunigung der Filtration durch Berkefeldfilter.* Die Kerze ist in ein oben u. unten durch Kappen verschraubbares (Dichtung durch Gummiringe) Metallrohr derart eingeschlossen, daß ihr Stiel durch eine Bohrung in der unteren Kappe hindurch zum Saugapp. führt, während durch einen in die obere Kappe eingesetzten Rohransatz Druckluft eingeleitet werden kann. Die zu filtrierende Fl. wird in das Rohr eingefüllt, ein lose über die Kerze gehendes Probierrohr ebenfalls mit der Fl. gefüllt u. über die Kerze gestülpt, so daß deren ganze Oberfläche immer bedeckt bleibt, so lange überhaupt noch Fl. im Mantel ist. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 189—90. 1925. New York City, Mount Sinai Hosp.) Spiegel.

L. M. Merritt, *Ein Laboratoriumsmuffelofen.* (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 324 bis 25. Columbus Ohio, Barnebey-Cheney Eng. Co.) Salmang.

Alb. Mühlhaus, *Dialysieren, Filtrieren, Kolieren. Die Porenweite der Trennungsflächen.* Berechnung der lichten Maschenöffnung der feinsten im Handel befindlichen, für Laboratoriumszwecke geeigneten Seiden- u. Metallgazen ergeben, daß nur die allerfeinsten Seidengazen für analyt. Filtrationen in Betracht kommen. Die Schottschen Filterplatten aus gesintertem Glas umfassen einen Porengrößenbereich von ca. 4 bis 150 μ, sind also sowohl als Filter als auch als Kolierflächen verwendbar. (Kolloid-Ztschr. **39**. 37—40. Berlin, Staatl. Versuchs- u. Forschungsanstalt für Getreideverarbeitung u. Futterveredlung.) Krüger.

Ludvig Ramberg, *Eine Thermostatanordnung für Temperaturen unter Zimmertemperatur.* (Vgl. Svensk Kem. Tidskr. **36**. 101; C. **1924**. II. 1115.) Im Thermostaten befindet sich ein Thermoregulator u. eine Kühlschlange, durch die mittels einer Zirkulationspumpe Kühlwasser gepumpt wird. Diese wird durch einen Motor betrieben, der seinerseits durch ein mit dem Thermoregulator verbundenes Relais in Tätigkeit gesetzt wird. Die mit dieser Anordnung erhaltene Temperaturkonstanz beträgt $\pm 0{,}01^0$. (Svensk Kem. Tidskr. **38**. 93—94.) Hantke.

H. J. Steingroever, *Ein neuer Katalysierapparat.* (Vgl. La Parfumerie Moderne **18**. 84; C. **1925**. II. 417.) Nachzutragen ist: Der App. kann bezogen werden von der A m a G. m. b. H., Spandau-H., Rauchstr. 43. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **46**. 338—39.) Heller.

George M. Karns, *Ein modifizierter Typus eines Gasvolumenmessers zur Bestimmung von Dichten fester Körper.* Vf. beschreibt ein einfaches Instrument zur Best. der *D.* fester Körper aus dem Luftvol., das sie verdrängen, das sich aus dem gemessenen Druck ergibt. Der App. ist im Original gezeichnet u. seine Calibrierung u. die Meßmethode genau beschrieben. Die damit bei Pulvern oder Krystallen erreichte Genauigkeit beträgt $99{,}5^0/_0$, wenn das Vol. der untersuchten Probe kleiner als 0,2 ccm ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1176—78. Urbana [Ill.], Univ.) Josephy.

Juan A. Sánchez, *Eine neue Mikromethode zur Bestimmung von Molekulargewichten aus der Dampfdichte.* Die beschriebene *Mikromethode zur Best. von Mol.-Geww.* beruht auf der bekannten Hoffmannschen. Eine gewogene Menge der Substanz wird in einem Röhrchen in ein verkürztes Quecksilberbarometer gebracht u. dieses mittels Dampf erhitzt. An der kalibrierten Röhre wird dann das Volumen der verdampften Substanz gemessen u. mit den üblichen Korrektionen versehen. Die Methode gibt mit Mengen von 0,02 g annähernd genaue Resultate, wie an verschiedenen Beispielen gezeigt wird. (Anales Asoc. Quim. Argentina **13**. 478—90. 1925. Buenos Aires.) Hantke.

H. Marcelet, *Das Fluoroscop.* Es wird ein sehr empfindlicher App. zur Best. von *Fluoresceinspuren* beschrieben. Eine 1100-kerzige auf einer Seite versilberte elektr. Lampe ist in einem Projektionsapp. angebracht. An Stelle des Objektivs ist eine einfache bikonvexe Linse kurzer Brennweite verwendet, die die senkrecht auffallenden Lichtstrahlen auf zwei im Winkel von 90° aufeinander stehenden Spiegeln auftreffen lassen. Einige Millimeter von den Spiegeln entfernt befinden sich 2 kurze breite Röhrchen für die zu untersuchenden Lsgg. Das Ganze ist in einen innen geschwärzten Kasten eingeschlossen. Die von der Lampe ausgesandten Strahlen werden von der versilberten Oberfläche reflektiert, gehen durch die Linse, treffen auf die Kante der rechtwinklig aufgestellten Spiegel. Die Lichtstrahlen werden dadurch in 2 Bündel geteilt, die in den Röhren reflektiert werden. Vertikal zum dunkeln Hintergrund des Kastens betrachtet u. verglichen, läßt sich die geringste Fluorescenz leicht feststellen. (Chimie et Industrie **15**. 528. Ann. des Falsifications **19**. 296—98. Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 803—04.) Jung.

T. J. Woyno, *Über die Bestimmung des Winkels der optischen Achsen bei der Fedorowschen Methode.* (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 284—90. Warschau, Mineralog. Inst. d. Techn. Hochschule.) Enszlin.

I. M. Kolthoff, *Die jodometrische Titration von Säuren.* (Vgl. Pharm. Weekblad **57**. 53; C. **1920**. II. 343.) Auch schwache Säuren, die eine größere Dissoziationskonstante als 10^{-6} haben, lassen sich jodometr. titrieren, wenn man zu 10—25 ccm der Lsg. 1 g KJ, 5 ccm 3%ig. KJO_3-Lsg. u. an einen Überschuß an $Na_2S_2O_3$ zufügt u. nach 15 bis 30 Min. (p_H dann ca. 7) diesen Überschuß mit J-Lsg. zurücktitriert. (Chem. Weekblad **23**. 260—61. Utrecht, Univ.) Spiegel.

C. L. Alsberg, **E. P. Griffing** und **J. Field, 2 nd**, *Darstellung von Stärkelösung für jodometrische Titrationen.* (Vgl. Alsberg u. Perry, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. **22**. 60 [1924].) Vff. haben gefunden, daß in einer Kieselmühle gemahlene Stärke in k. W. weitgehend dispergiert werden kann. Aus diesen kolloidalen Lsgg. können wasserklare, wss. Lsgg., die monatelang haltbar sind, erhalten werden. Weizenstärke wurde 122 Stdn. gemahlen, Kartoffelstärke 70 Stdn. Die Stärke wurde langsam unter elektr. Rühren in dest. W. gegeben u. noch eine Stde. lang gerührt. Dann wird die Fl. 1/2 Stde. lang zentrifugiert (2000 Umdrehungen pro Min.) u. die überstehende Lsg. abdekantiert. Die Oberfläche der Lsg. wird mit Toluol bedeckt gehalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1299—1300. Stanford Univ. [Cal.]) Josephy.

William L. Burdick, *Die Wirkung von Luft in dem Jones-Reduktor.* Nach Angaben von Traube (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 1471 [1893]) bildet sich bei der langsamen Oxydation von Zn H_2O_2. Daher ist in der Literatur vor dem Eintreten von Luft in den Jones-Reduktor gewarnt worden, da sonst bei der Titration mit $KMnO_4$ Fehler entstehen könnten. Vf. zeigt jedoch, daß unter den gewöhnlichen Analysenbedingungen im Jones-Reduktor, in dem nascierender H das Reduktionsmittel ist, kein H_2O_2 gebildet wird. Durch den Eintritt von Luft werden die Ergebnisse also nicht gefälscht. Außerdem zeigt Vf. noch, daß zu der red. Eisenlsg. zugesetztes H_2O_2 das Fe wieder oxydiert, aber nicht mit dem $KMnO_4$ reagiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1179—81. Stanford Univ. [Cal.].) Josephy.

H. L. Lochte, *Eine neue Mikromethode zur Bestimmung des Kohlenstoffs in organischen Verbindungen.* Die von Wilde u. Lochte (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 440; C. **1925**. I. 1767) angegebene Methode eignet sich auch für Substanzmengen von 10—30 mg. Stahl mußte wegen erheblicher Korrosionen durch Monelmetall ersetzt werden, das bei Chlorgehalt der zu analysierenden Verb. aber auch zu stark angegriffen wird, um die Methode für Chlorverbb. empfehlen zu können. N u. S störten nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1301—05. Austin [Texas], Univ.) Ha.

Ernst Eigenberger, *Kolloidadsorption zur quantitativen Analyse, speziell zur quantitativen Mikroschwefelbestimmung in organischen Substanzen nach F. Pregl.* Äußerst fein verteiltes $BaSO_4$, wie es z. B. bei der mikroanalyt. Best. des S-Gehaltes organ. Verbb. gefällt wird, kann in eine bequem sammelbare Form gebracht werden, wenn man den fein verteilten Nd., der durch Zusatz von $BaCl_2$ erhalten wurde, durch Hinzufügen einiger ccm des wss.-alkoh. Sols von Celluloid, dessen Darst. in der Abhandlung eingehend beschrieben wird, zu Boden reißt. Für die Filtration des Nd. wird an Stelle des teuren Mikro-Neubauer-Pt-Tiegels ein von der staatlichen Porzellanmanufaktur in Charlottenburg hergestellter Mikrofiltriertiegel empfohlen. Die zahlreichen Einzelangaben über die Ausführung des Verf. lassen sich im Auszug nicht wiedergeben. (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 220—31. Prag, Deutsche techn. Hochsch.) Böttger.

L. Berl, *Eine neue analytische Bestimmungsmethode für NH_3, H_2S, CO_2.* Man setzt zu der zu untersuchenden Luftprobe 0,1-n. HCl hinzu, dann etwas 0,1-n. Jodlsg., dann einen Überschuß von $Na_2S_2O_3$, schließlich 0,1-n. NaOH. Die entstandene Lsg. enthält nun NH_4Cl, $Na_2S_2O_3$, $Na_2S_4O_6$, NaCl, NaJ, Na_2CO_3 u. NaOH. Sie wird mit 0,1-n. HCl titriert, erst in Ggw. von Phenolphthalein, dann in Ggw. von Methylorange, um die Carbonate zu bestimmen, schließlich mit Jod, um den Überschuß des Thiosulfats zu ermitteln. Aus der durch die Probe verbrauchten Jodmenge läßt sich die H_2S-Menge der Probe finden ($H_2S + 2J = 2HJ + S$), die Carbonate stammen aus der CO_2 der Luft. NH_3 der Probe ergibt sich, wenn man die zur Probe zugesetzte HCl, aus dem Jod entstandene HJ- u. die zugesetzte NaOH-Menge kennt. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **2**. 596—97.) Bikerman.

Elemente und anorganische Verbindungen.

O. Arrhenius und **H. Riehm**, *Sedimetrische Analysenmethode.* Die quantitative Best. durch Messung des Niederschlagvolums stößt durch den je nach den Fällungsbedingungen verschiedenartigen Krystallhabitus des gefällten Stoffs auf gewisse Schwierigkeiten. Es wurden die bei verschiedenen Fällungsbedingungen erhaltenen Ndd. von $BaSO_4$, CaC_2O_4, $MgNH_4PO_4$, $(NH_4)_3[PO_4 \cdot 12MoO_3]$ u. $(KNa)_3[Co(NO_2)_6]$ mkr. untersucht. Eine Best. durch Messung des Vol. des Nd. ist nur bei regelmäßigem Krystallhabitus oder bei regelmäßigen Krystalltrümmern nach dem Zentrifugieren möglich. Die Best. von $Mg^{\cdot\cdot}$, PO_4''' u. $K^{\cdot}$ ist allgemein anwendbar, die von SO_4'' u. $Ca^{\cdot\cdot}$ nur in bestimmten Fällen, wenn sich die Konzz. an diesen Ionen nicht sehr ändern. Bei SO_4'' darf die Konz. nur zwischen $^1/_{13}$- u. $^1/_{20}$-n., bei $Ca^{\cdot\cdot}$ zwischen $^1/_{200}$- u. $^1/_{450}$-n. schwanken. (Medd. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst. **6**. No. 14. 1—69. Sep.) Enszlin.

H. Herbst, *Wasserbestimmungsapparat für Öle, Nahrungsmittel usw.* Der im Original abgebildete App. dient zur *W.-Best. in Ölen, Nahrungsmitteln* u. anderen Stoffen nach der Methode von Marcusson u. zeichnet sich durch seine einfache Bauweise aus. Er besteht aus einem Rückflußtrichter mit Meßrohr u. dem Siedekölbchen. Der App. arbeitet automat., indem das überflüssige Siedemittel wieder in den Siedekolben zurückfließt. Der App. wird von der Firma H. Fahrenholz, Jena, Talstraße in den Handel gebracht. (Chem.-Ztg. **50**. 383. Jena.) Jung.

Atkin und **Hugonin**, *Offizielle Methode für die Schwefelnatriumanalyse.* Etwa 2 g *Na_2S* enthaltendes Durchschnittsmuster wird in 500 ccm k. W. gel., 200 ccm davon

mit 3—4 g $Ca(OH)_2$ geklärt u. rasch filtriert. 25 ccm dieser Lsgg. werden mit 25 ccm einer $^1/_2$-n. NH_4OH-Lsg., die per Liter 12,5 g NH_4Cl enthält, vermengt u. mit *m*/20-$ZnSO_4$ titriert, der Endpunkt durch Tüpfeln auf Pb-Acetatpapier festgestellt. (Bollet. Industria delle Pelli **3**. 298—99. 1925.) Gerngross.

W. D. Treadwell und **A. Köhl**, *Ein Beitrag zur analytischen Bestimmung des Fluorions.* II. (I. vgl. Helv. chim. Acta **8**. 500; C. **1926**. I. 733.) Der Einfluß der Größe der kolloiden Teilchen auf die Löslichkeit wird zu berechnen versucht. Zur Best. des F^- wird folgende Arbeitsvorschrift angegeben. Die möglichst konz. neutrale Fluoridlsg. wird mit dem gleichen Vol. A. versetzt, mit NaCl gesätt. u. soviel Ä. zugesetzt, daß die Ätherschicht sich deutlich abhebt. Nach Zusatz von 1 ccm KCNS-Lsg. (1 g auf 5 ccm W.) wird mit Fe^{III}-Salz titriert. Die Titration kann auch elektrometr. verfolgt werden. NaCl kann durch KCl ersetzt sein. Gallertige SiO_2 ist ohne Einfluß auf die elektrometr. Titration, während die Anwesenheit von Silicofluoriden die Titrationskurven verflacht. (Helv. chim. acta **9**. 470—85. Zürich, Techn. Hochschule.) Enszlin.

Emil J. Fischer, *Das Verhalten aliphatischer Aminbasen und einiger cyclischer basischer Stickstoffkerne zu Metallsalzlösungen.* Vf. hat es unternommen, die Literaturangaben über die metallsalzfällenden Eigenschaften von Aminbasen nachzukontrollieren u. zu erweitern. Folgende Basen wurden eingehend untersucht: *Methyl-, Dimethyl-* u. *Trimethylamin, Äthyl-, Diäthyl-* u. *Triäthylamin, n-Propylamin, n-Dipropylamin, Isoamylamin, Isohexylamin, n-Heptylamin, Allylamin, Äthylendiamin, Propylendiaminhydrat, Tetramethylmethylendiamin, Trimethyltrimethylentriamin, Hexamethylentetramin, Methylhydrazin, Tetramethylammoniumhydroxyd, Tetraäthylammoniumhydroxyd, Tetrapropylammoniumhydroxyd, Cholin, Neurin, Äthanolamin, Benzylamin, α-Pikolin, symm. Kollidin, Piperazin, Piperidin, Nicotin, Imidazol, Benzimidazol, 3,5-Dimethylpyrazol, Antipyrin* u. *Urazol* sowie *Trimethylsulfiniumhydroxyd.* Das Verh. dieser Basen gegen *Ag-, Hg-, Pb-, Tl-, Cu-, Bi-, Cd-, Sn-, Sb-, Fe-, Al-, Cr-, Ni-, Co-, Mn-, Zn-, In-, U-, Ti-, Ce-, La-, Er-, Y-, Be-, Th-, Mg-, Pt-,* u. *Pd*-Salze ist in 6 umfangreichen Tabellen beschrieben. Die erhaltenen Ndd. sind bei vielen Metallsalzen nicht die Hydroxyde der Metalle, sondern Additionsprodd. oder komplizierte Komplexverbb. Vf. glaubt, daß sich auf das Verh. vieler Metallsalze gegen die erwähnten Basen vielleicht eine ganze Reihe von neuen Trennungsmethoden gründen läßt. Als empfindliches *Co*-Reagens wird das *Imidazol* empfohlen, das mit Spuren Co-Salz eine lebhaft violettblaue Fällung gibt. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **4**. 171—187. 1925. Siemensstadt, Wernerwerk.) Raecke.

J. B. Ostermeier, *Über die Untersuchung der Verteilung radioaktiver Substanzen in Tiefbohrungen.* Es werden *Methoden* beschrieben, die gestatten, die *Zerfallsprodd. des Ra* in der Bodenluft u. in Bohrproben *quantitativ zu erfassen.* Besonders bei Öl- u. Gasbohrungen können nach Durchteufen einer undurchlässigen Schicht die längs der Bohrung entnommenen Untersuchungsproben Anhaltspunkte über die Aussicht auf Fündigwerden der Bohrung geben. (Ztschr. f. techn. Physik **7**. 196—98.) Sitt.

Georges Denigès, *Mikrokrystalloskopie.* Vf. bespricht die geschichtliche Entw. der *Mikrokrystalloskopie,* ihre Ausführungsarten u. Anwendungsmöglichkeiten u. gibt eine Übersicht über die Gewinnungsarten von Mikrokrystallen. (Mikrochemie **4**. 1—13. Bordeaux, Univ.) Busch.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

F. Mach, *Zur Bestimmung des Nicotins nach Ulex.* Zu der vom Vf. gemeinsam mit Sindlinger veröffentlichten Arbeit (Ztschr. f. anal. Ch. **67**. 369; C. **1926**. I. 2609) wird nachgetragen, daß zufolge einer brieflichen Mitteilung auch im chem. Laboratorium von Dr. Hermann Ulex in Hamburg die Methode Ulex zur Unters. des Tabaksextraktes auf Nicotin als nicht mehr den Anforderungen genügend er-

achtet wird, die an eine einwandfreie Best. dieser Base zu stellen sind. (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 174—75.) Böttger.

Arthur H. Smith, **George R. Cowgill** und **Hilda M. Croll**, *Eine Notiz über die Technik der Vitamin-B-Untersuchung.* Bei Unterss. auf Vitamin B ist es dringend notwendig, daß die Käfige regelmäßig von den Exkrementen der Tiere gereinigt werden, um das Kotfressen zu verhindern; denn gerade die Faeces enthalten reichliche Mengen von Vitamin B. (Journ. Biol. Chem. **66**. 15—21. 1925. New Haven, Yale Univ.) Hi.-Ka.

M. Petrunkin, *Über die Chlorbestimmung im Blut nach der Methode von van Slyke.* (Vgl. van Slyke, Journ. Biol. Chem. **58**. 523; C. **1924**. I. 2896.) Vf. untersuchte das Pferdeblut u. fand 2,6—3,0 g Cl in 1 l; die Fehlergrenze betrug ca. 3%. (Arch. Sc. biolog. St. Pétersb. **25**. 279—86. 1925. St. Petersburg, Inst. f. exp. Med.) Bikerm.

Guy Sefton Lund und **Charles George Lewis Wolf**, *Die Glucose im Blut.* Vergleichende Bestst. an den gleichen Blutproben mit der Reduktionsmethode von Hagedorn u. Jensen (Biochem. Ztschr. **135**. 46; C. **1923**. IV. 354), der neuen Reduktionsmethode von Benedict (Journ. Biol. Chem. **64**. 207; C. **1925**. II. 843) u. der Gärmethode unter Benutzung des Barcroftschen Manometers. Das Verhältnis zwischen den Ergebnissen der ersten beiden Verff. ist bei Tierblut wechselnd, 74—122%, bei nichtdiabet. Menschenblut vielleicht für das Benedictsche etwas höher, bei Diabetikerblut im ganzen etwas niedriger. Die Gärung ergibt stets niedrigere Werte, u. zwar geht die Differenz bis zu 50% in einigen Fällen mit niedriger reduzierender Substanz u. im Durchschnitt auf 40—30%, indessen mit erheblichen Schwankungen, für die sich keine Regel ermitteln ließ. (Biochemical Journ. **20**. 259—62. Cambridge, Addenbrookes Hosp.) Spiegel.

Henry Francis Holden, *Die Bestimmung der Glucose in biologischem Material.* Es wurden die Reduktionsmethoden von Wood-Ost u. von Hagedorn u. Jensen verwendet, um den Einfluß anderer reduzierender Substanzen auf die Cu-Werte zu ermitteln. Es wurde gefunden, daß bei Best. mittels Cu-Red. in einer Aminosäuren enthaltenden Fl. die Werte zu hoch ausfallen können, auch wenn die anwesenden Aminosäuren für sich die Cu-Lsg. nicht reduzieren. Der dadurch bedingte Fehler, anscheinend auf einer mit der Oxydation der Glucose gekuppelten Oxydation der Aminosäuren beruhend, kann 10—15% betragen. Das Verf. von Hagedorn u. Jensen wird durch Ggw. der meisten Aminosäuren in mäßigen Mengen nicht beeinflußt. Beide genannten Methoden geben, auf das konz. Filtrat aus Blut von Kaninchen während hypoglykäm. Insulinkrämpfe angewendet, große Differenzen im angeblichen Glucosegehalt, verschuldet durch unbekannte reduzierende Stoffe; bei n. Blutfiltraten zeigen sie bessere Übereinstimmung. (Biochemical Journ. **20**. 263—70. Cambridge, Biochem. Lab.) Spi.

Alexander Mandelstamm, *Eine vereinfachte Technik der Pyramidonprobe zum Nachweis innerer Blutungen.* Die Pyramidonprobe zum Nachweis innerer Blutungen wird wesentlich vereinfacht durch Verwendung von Citratplasma. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 830. Leningrad, Reichsinstitut f. ärztl. Fortbildung.) Frank.

John William Trevan und **Henrietta Winifred Bainbridge**, *Die Bestimmung des Calciums im Blutserum.* In einem kleinen Zentrifugenröhrchen aus widerstandsfähigem Glase mit kegelförmig zulaufendem Boden wurden 2 ccm gesätt. NH_4-Oxalatlsg. mit 1 ccm Serum versetzt, mit feinem Glasstäbchen kräftig umgerührt, nach 2 bis 3 Stdn. zentrifugiert, nach Entfernung der Fl. mehrmals unter jedesmaligem Abzentrifugieren einige Minuten mit je 2 ccm NH_4-Oxalatlsg. behandelt. Nach Trocknen des Röhrchens u. Durchziehen durch eine Bunsenflamme zur Entfernung des verbliebenen NH_4-Oxalats wird der Rückstand durch Glühen in $CaCO_3$ verwandelt, dieses in einer gemessenen Menge $^1/_{100}$-n. HCl oder besser H_3PO_4 gel. u. der Überschuß unter Anwendung einer feinen Capillarpipette u. von Bromphenolblau als Indicator zurücktitriert. (Biochemical Journ. **20**. 423—26. Langley Court, Beckenham [Kent], Wellcome Physiol. Res. Labb.) Spiegel.

Perry J. Manheims und **Adolph Bernhard**, *Untersuchungen über die Reaktion des kolloidalen Goldes unter Anwendung von durch eine elektrische Methode hergestelltem Golde.* Das nach einem Verf. von Bernhard auf elektr. Wege hergestellte kolloidale Gold verhielt sich bei Unterss. von Rückenmarkfll. in Krankheitsfällen verschiedener Art ebenso wie auf chem. Wege hergestelltes. Ggw. von Blut oder Blutserum in solchen Fll. beeinflußt die Red. des Goldsols, die Rückenmarksfl. sollte daher stets mittels der Benzidinprobe auf Blut geprüft werden. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 235—41. 1925. New York, Lenox Hill Hosp.) Spiegel.

Hideo Wada, *Über Veränderungen des Restquotienten C : N im zuckerhaltigen alkalischen Harn infolge von Zersetzungsvorgängen.* Beim Stehenlassen alkal. zuckerhaltigen Harns bei Zimmertemp. wird ein Teil des Zuckers in nicht reduzierende Substanzen umgewandelt, was eine Erhöhung des Rest-C vortäuschen würde. Durch Gefrierenlassen des Harns kann dies vermieden werden. (Biochem. Ztschr. **171**. 210 bis 216. Berlin, Patholog. Institut.) Meier.

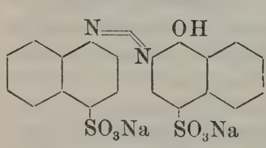
J. T. Wearn und **A. N. Richards**, *Quantitative Bestimmung geringster Mengen von Harnstoff.* Die Grundzüge des benutzten Verf. sind bekannte: Zers. der Harnstofflsg. durch Erhitzen mit Säure auf 150°, gleichzeitige Neßlerisierung der Hydrolysenfl. u. einer $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. bekannten Gehaltes unter ident. Bedingungen u. Vergleich der Farbintensitäten nach der Methode von Dale u. Evans (Journ. of Physiol. **54**. 167; C. **1921**. IV. 400). Die besonderen Vorsichtsmaßnahmen, um bei N-Mengen in der Größenordnung von 0,0005 mg die Best. mit einem wahrscheinlichen Fehler von nur 10% durchzuführen, müssen im Original nachgelesen werden. (Journ. Biol. Chem. **66**. 275—80. 1925. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) Spiegel.

Jorge Magnin, *Über die Zerstörung der organischen Materie durch Perhydrol.* Betreffend Priorität der Verwendung von *Perhydrol* zur Zerstörung der organ. Materie in der Toxikologie. (Anales Asoc. Quim. Argentina **13**. 507—08. 1925.) Hantke.

Ernst Deußen, *Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Zinns in toxikologischen Fällen.* Vf. fand, daß bei der Best. des Sn in Pflanzensubstanzen (Teeblätter u. Erbswurst) bei der üblichen Zerstörung mittels HCl u. $KClO_3$ ungefähr die Hälfte des Sn, wahrscheinlich durch Adsorption von der nicht zerstörten Cellulose festgehalten wird. Vf. empfiehlt daher die organ. Substanz entweder mit Soda u. Salpeter zu schmelzen, oder entsprechend dem Vorschlage von Wirthle u. K. B. Lehmann die Masse durch Erhitzen mit wenig konz. H_2SO_4 in eine trockene Kohle zu verwandeln u. diese dann mit Soda u. Salpeter zu veraschen. Die aufgeweichte Schmelze wird mit CO_2 gesätt., das SnO_2 abfiltriert, geglüht u. gewogen. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **264**. 360—62. Labor. für angew. Chemie u. Pharmazie der Univ. Leipzig.) Rojahn.

F. Schoofs, *Die Vergiftungsfälle durch Pilze.* Zusammenfassender Vortrag. Statistik der Vergiftungsfälle, Besprechung der verschiedenen Arten der Giftpilze, *chemischer Nachweis der Giftstoffe*, Erkennung der Giftpilze. (Journ. Pharm. de Belgique **8**. 389—92. Université de Liège.) Rojahn.

Rudolf Fenstermann, *Die Funktionsprüfung der Leber mit Azorubin S.* Das *Azorubin S* (nebenst.) ist ein für die Chromodiagnostik der Leber gut geeigneter Farbstoff, der normalerweise hauptsächlich in der Galle, bei Leberblockierung jedoch entsprechend vermehrt im Harn erscheint. Es wird eine einfache, klin. gut verwertbare Methode angegeben. (Münch. med. Wchschr. **73**. 859—62. Hamburg, St. Georgs-Krankenhaus.) Hückel.



E. Spaeth, *Über den indischen Hanfextrakt und seinen Nachweis in forensischen Fällen.* Vf. berichtet über Verss., in der Leiche einer wahrscheinlich mit *Extractum Cannabis* Ermordeten diesen nachzuweisen. Die Ä.-Ausschüttelung der nach dem

üblichen Gange vorbereiteten sauren Lsg. ergab einen Rückstand, dessen Lsg. nach wiederholter Reinigung mit Quecksilberjodidjodkali sofort zwar keine Fällung, aber sehr bald J-Ausscheidung gab. Extr. Cannabis verhält sich ebenso. Andere Rkk. waren nicht zu erhalten. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **66**. 292—93. Erlangen.) ROJAHN.

W. E. Hilgers und **T. Wohlfeil**, *Calciumchlorid als Konservierungsmittel der Hammelbluterythrocyten.* Eine Lsg. von 0,1% $CaCl_2$ u. 0,85% NaCl garantiert besser als alle bisher bekannten Konservierungsfll. bei geeigneter Wahl der Blutarten neben Erhaltung der Erythrocytenzahl in der Volumeneinheit eine prakt. vollkommene Resistenz gegen iso- u. hypoton. Lsgg., damit eine relativ gute Löslichkeit in der *Wassermannschen Rk.* ohne verschleiernde Nachlsgg. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **47**. 337—46. Königsberg i. Pr., Univ.) SPIEGEL.

W. Möhrke, *Über einen Metallexsiccator zur Anaerobenzüchtung.* Auf eine dünnwandige Messingschale mit Ansatzrohr u. Hahn wird mittels Gummiringes eine Glasplatte aufgedichtet. Auf dem Boden befindet sich ein Blechstreifen in Form eines Kreuzes, auf den die Kulturschale gestellt wird. Pyrogallol-KOH-Mischung kann unmittelbar auf den Boden gebracht werden, ohne daß das Metall angegriffen wird. Der App. ist von PAUL ALTMANN, Berlin NW, Luisenstr. 47, zu beziehen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. I. **98**. 427—32. Königsberg, Univ.) SPIEGEL.

C. V. Netz, *Die Bestimmung des Ölgehaltes von Pfefferminzspiritus.* Vf. prüft die von CHARLES H. LA WALL u. LE ROY FORMAN angegebene Methode bzgl. des Lösungsfehlers nach u. findet, daß dieser nur 0,1% beträgt. Ausführung der Best.: In ein Cassia-Kölbchen von 125 ccm mit graduiertem Hals werden 25 ccm des Spiritus, w. W., 5 ccm verd. HCl u. schließlich 80° w. W. bis zur Marke gegeben. Durch vorsichtiges Aufstoßen u. 15 Min. Erwärmen auf 80° erreicht man glatte Trennung. Nach 12 Stdn. Stehen bei Zimmertemp. wird abgelesen. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 278—79.) ROJAHN.

Harry S. Keelan, *Eine einfache Prüfung zur Unterscheidung von „starken" und „schwachen" Proteinsilberverbindungen.* Vf. stellt das Vorhandensein von dissoziiertem Ag (starke Ag-Verb., „strong type") in kolloidalen u. Eiweiß-Ag-Verbb. dadurch fest, daß er 1 g hiervon in 10 ccm dest. W. löst, 6 g entwässertes $MgSO_4$ zufügt, 3—5 Min. bis zur Koagulation schüttelt, filtriert u. das nun farblose Filtrat mit 2—3 Tropfen konz. HCl auf Ag-Ion prüft. Die Filtrate der schwachen Präparate („mild type") zeigen keine Trübung oder Fällung. In einem aliquoten Teil des Filtrates kann das Ag außerdem rhodanometr. bestimmt werden. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 277—78. Brooklyn, Laborat. E. R. SQUIBB u. Sohn.) ROJAHN.

C. de Lind van Wyngaarden, *Untersuchungen über die Wirkungsstärke von Digitalispräparaten.* I. Mitt. *Die Wertbestimmung an der Katze.* Eingehende Beschreibung der Methode u. Definition der Katzendosen. (Vgl. Ber. ges. Physiol. **32**. 910; C. **1926**. I. 2813.) (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **112**. 252—60. Utrecht, Pharmak. Inst.) OPPENHEIMER.

Siegmund Bari, *Vergleichende Alkaloidbestimmungen in Chinatinkturen verschiedner Herstellungsart.* Bei der Nachprüfung der nach dem gewöhnlichen Macerations-, Digestions- u. Perkolationsverf. hergestellten Chinatinkturen fand Vf., daß diese Verf. teils wegen ungenügender Extraktion der Alkaloide, teils weil zu viel Ballaststoffe mit ausgezogen werden, oder weil bald durch Ausscheidungen eine Wertminderung eintritt, mehr oder weniger unbrauchbar sind. Er erhielt jedoch haltbare Tinkturen mit 1,183% Alkaloiden durch Perkolation von 50 g Rinde (6,46% Alkaloide) zunächst mit 250 g 70%ig. A., dem 0,5% HCl zugesetzt war u. weiterer Perkolation bis zum Gesamtgewicht von 250 g mit reinem 70%ig. A. Die Hälfte der HCl wurde durch tropfenweisen Zusatz von 0,76 g 91%ig. NaOH-Lsg. neutralisiert, wobei keine Ausscheidung erfolgte. Analyse der Tinktur ergab folgende Werte: D. 0,9018, Alkaloidgehalt 1,183% (nach 5 Monaten noch 1,17%), Trockenrückstand 6,2%. Die aus-

gepreßte Rinde enthielt nur noch 0,5% Alkaloide, 92% waren also extrahiert. Der geringe HCl-Gehalt von 0,25% dürfte nicht stören. Vf. gibt Vorschrift zur Darst. von *Tinct. Chinae comp.* aus obiger Tinktur u. tabellar. Übersicht über die Unters.-Befunde von 20 nach verschiedenen Verf. hergestellten u. 5—12 Monate gelagerter Tinkturen. (Pharm. Ztg. **71**. 622—24. Szegedin, Pharmazeut. Inst. der Kgl. ungar. Franz-Josephs-Univ. u. der Univ.-Apotheke.) Rojahn.

F. Wratschko, *Wie berechnet man den Alkoholgehalt einer Tinktur?* Vf. gibt eine Reihe von Formeln u. Tabellen an, mit deren Hilfe man, wenn D. u. Trockenrückstand einer Tinktur bekannt ist, die D. des zur Herst. der Tinktur benutzten A. berechnen kann. (Pharm. Presse **31**. 147—50.) Rojahn.

Deutsch-Luxemburgische Bergwerks- und Hütten Akt.-Ges. und **Otto Kroll**, Dortmund, *Einrichtung zum Prüfen der Härte fester Körper*, insbesondere von Metallen, dad. gek., daß eine Kugel, die als Fallkörper in an sich bekannter Weise an möglichst masseloser Aufhängung pendelnd schwingt oder längs einer Rinne geleitet ist, aus einer elast., im Vergleich zur M. des Prüfungskörpers vernachlässigbaren M. von Stahl, Hartgummi, Elfenbein o. dgl. besteht, deren Führung so eingerichtet ist, daß die Kugel von der Seite her im rechten Winkel gegen die Fläche des Prüfkörpers schwingen oder rollen u. derart anzuschlagen vermag, daß die Weite des zweckmäßig auf einer Skala ablesbaren Rückpralls oder auch die Anzahl der Rückprallungen ein Maß für die Härte abgibt. — Die Vorr. ist leicht u. handlich u. kann in jedem Betriebe verwendet werden. (**D. R. P. 428 746** Kl. 42k vom 21/2. 1924, ausg. 12/5. 1926.) Kühl.

Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Heinz Grüss**, Berlin-Staaken), *Bestimmung der Bestandteile eines Gasgemisches von mindestens drei Gasen unter Ausnutzung der verschiedenen Temperaturabhängigkeiten irgendeiner physikalischen Eigenschaft der Gase des Gemisches*, dad. gek., daß das Gasgemisch auf eine Temp. gebracht wird, bei welcher die der Messung unterliegende physikal. Eigenschaft, z. B. die Wärmeleitfähigkeit oder innere Reibung des Gemisches sämtlicher Komponenten mit Ausnahme der zu bestimmenden mit derselben physikal. Eigenschaft eines Vergleichsgases oder der Vergleichsluft übereinstimmt u. dann der Unterschied zwischen dem Restgas des Gasgemisches u. dem Vergleichsgas in an sich bekannter Weise, z. B. durch eine Wheatstonesche Brücke, zur Anzeige gebracht wird. — Die Seitenwiderstände der Brücke liegen in Gaskammern, welche zu je zweien von dem Gasgemisch in dem Vergleichsgas durchströmt werden, wobei die von demselben Gas bespülten u. dem Heiz- u. Meßstrom durchströmten Widerstände in beiden zu vergleichenden Gasen unter sich gleich ausgebildet sind. (**D. R. P. 425 518** Kl. 421 vom 1/7. 1924, ausg. 20/2. 1926.) Kühling.

Carl A. Hartung, Berlin, *Einrichtung zur selbsttätigen Gasgewichtsanalyse.* (**D. R. P. 429 295** Kl. 421 vom 8/5. 1923, ausg. 21/5. 1926. — C. **1925**. II. 1201.) Küh.

Willy Nellissen, Bielefeld, *Vorrichtung zum Anzeigen des Gehaltes der Luft an schädlichen Gasen mit einer in einem nach außen abgeschlossenen Raum angeordneten Diffusionszelle*, die gemeinsam mit dem sie umgebenden Raum nach jeder Messung durch einen Frischluftstrom von den Gasrückständen der vorausgegangenen Messung befreit wird, insbesondere zum selbsttätig fortlaufenden Registrieren der Meßergebnisse, gek. durch ein drehbar gelagertes Steuerorgan, von dem bei einer Umdrehung nacheinander alle zur Steuerung des zu prüfenden Luftstroms u. des zur Spülung dienenden Frischluftstroms erforderlichen Steuervorgänge, wie erstens Anzeigen u. Registrieren durch Verb. der Grubenluft mit der Diffusionszelle, zweitens Ausspülen der Diffusionszelle durch Druckluft u. drittens Druckausgleichung ausgel. werden. — Durch ein Sperrwerk kann die Bewegung des Steuerorgans verlangsamt werden. (**D. R. P. 428 425** Kl. 74b vom 9/12. 1924, ausg. 1/5. 1926.) Kühling.

H. Angewandte Chemie.

III. Elektrotechnik.

Colin G. Fink und **Li Chi Pan**, *Unlösliche Anoden für die Elektrolyse von Kochsalzlösungen.* Die bislang im Diaphragmaverf. der NaCl-Elektrolyse gebräuchlichen Anoden zeigen erhebliche Mängel. Der meist übliche *Graphit* wird vom Anolyten angegriffen. Seine Partikel verschmieren das Diaphragma, wodurch die Badspannung heraufgesetzt wird. Die Nachteile des *Platins* liegen in hohen Anlagekosten, hoher Cl_2-Überspannung u. großer Stromdichte, die ungünstige Energieausnutzung zur Folge hat. *Magnetit* (Griesheimverf.) besitzt zwar längere Lebensdauer, jedoch ein schlechtes Leitvermögen u. hohe Cl_2-Überspannung bei niedriger O_2-Überspannung; daher wird die unerwünschte Chloratbildung begünstigt, zudem sind die Magnetit-Elektroden sehr bröcklig. Vff. suchen nach einem Anodenmaterial, dem alle diese Mängel fehlen. Sie wenden sich hierbei in erster Linie den Metallen zu, die unl. Chloride bilden in der Erwartung, so eine Schutzhaut auf der Anode zu erhalten. Die in Betracht kommenden Metalle Ag, Hg u. Pb erwiesen sich einzeln als zu sehr der Korrosion unterworfen,wohl vor allem infolge der relativ hohen Löslichkeit ihrer in W. swl. Chloride in NaCl-Lsg. Dagegen bringt geringer Zusatz von Ag zum Pb — u. umgekehrt — die anod. Korrosion zum Stillstand. Es wird dieser Befund auf die Ausbildung einer Schutzschicht zurückgeführt, die nicht — wie bei den Einzelmetallen — aus Chloriden, sondern aus einem Gemisch der Oxyde von Pb u. Ag, vorwiegend aus PbO_2, besteht. Die anderen Kombinationen versagen. Bei Pb-Hg z. B. bildet sich nur eine stromsperrende Chloridschicht; Einführung von Hg in die Pb-Ag-Legierung verleiht der Superoxydhaut porösen Charakter u. nimmt ihr daher die Schutzwrkg. Auch ein Zusatz von Mn wirkt unvorteilhaft auf die Ausbildung der Schutzschicht u. macht die Anode bröcklig. Die somit allein in Betracht kommende Legierungsreihe Pb-Ag wird systemat. durchgeprüft. Die Schutzwrkg. beginnt bei einem Ag-Gehalt von 2,15 Gew.-%. Unterhalb dieses Wertes existieren keine die PbO_2-Bildung katalysierende Ag-Krystalle, sondern nur eine homogene feste Lsg. Die optimale Zus. liegt bei 61 Gew.-% = 75 Atom-% Ag u. 39 bezw. 25% Pb. Die Schutzschicht wird am besten bei anod. Vorbehandlung in verd. NaCl-Lsg. (5%) bei mäßiger Stromdichte (1,6 Amp./qdm) u. mäßigen Tempp. (von 20° langsam bis auf 65° steigend) ausgebildet. Ihre Formierung im $KMnO_4$ oder Na_2CrO_4-Bad erwies sich als unvorteilhaft wegen unzureichender mechan. Widerstandsfähigkeit. Eine rasche Zerstörung dieser Pb-Ag-Anoden ist nur bei abnorm hoher Stromdichte, ferner durch Belassen im Bad bei geöffnetem Stromkreis oder auf mechan. Wege zu befürchten. Im übrigen ist der Betrag der anod. Korrosion weitgehend unabhängig von der Stromdichte u. bei 10 Amp./qdm geringer als bei 1,6. Er steigt hingegen schnell mit der Temp. u. der Konz. der NaCl-Lsg. Er sinkt stark ab durch die Ggw. von gel. Pb im Anolyten. Demgemäß geben Vff. als beste Arbeitsbedingungen an: mäßige NaCl-Konz. im Anolyten, jedoch starke im Katholyten, eine Stromdichte von 10 Amp.-qdm, eine Temp. des Katholyten von 70° u. des Anolyten von 30°, welch letztere Temp. bei Sättigung des Anolyten mit Pb getrost überstiegen werden darf. Sie entwerfen eine Anlage, die diesen Arbeitsbedingungen entspricht. Ihr Raumbedarf beträgt nur die Hälfte einer modernen Zylinderzelle gleicher Kapazität. Die Anlagekosten sind zwar höher, die Betriebskosten jedoch wesentlich geringer. (Trans. Amer. Electr. Soc. **49**. 46 S. Sep.) HEIMANN.

H. Danneel, *Vervollkommnungen für die elektrolytische Natriumgewinnung.* Nach einem französ. Patent von PAUL LEON HULIN soll das Verschmieren der Kathode durch zeitweises Umpolarisieren der Kathode verhindert werden; wozu eine Hilfskathode eingeschaltet wird. (Chem. Apparatur **13**. 90—91.) NEIDHARDT.

E. de Loisy, *Die Theorie der elektrischen Lichtbogenöfen nach den neuesten Arbeiten.*

Nach einer Wiedergabe des übersetzten Berichtes von E. RIECKE: Arbeitsweise von Lichtbogen-Elektroöfen (Bericht des Stahlwerksausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute Nr. 102, 1925) kommt Vf. zu einer Kritik dieses Berichtes, in der er das Diagramm von RIECKE als sicher u. zuverlässig bezeichnet, um dann auf die Spannungs- u. Arbeitsverhältnisse, den metallurg. Wirkungsgrad u. die Bedeutung der Verminderung der Widerstands- u. Induktionsverluste einzugehen. (Rev. de Métallurgie **23**. 253—68.) KALPERS.

C. L. Hippensteel, *Eine neue mechanische Prüfmethode für Gummiisolation.* Vf. gibt einen App. an, mit dem man bestimmt ,unter welchem Druck bei einem gummiisolierten Draht die Isolation reißt. Der App. zeichnet selbsttätig die Druckkurve auf; gleichzeitig wird die Dicke der Isolation gemessen. Vf. hält die Methode für zweckmäßig u. ausbaufähig, weil bei gummiisolierten Telefondrähten die Hauptgefahrenquelle das Durchdrücken des Leiters durch die Isolation ist. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 409—07.) EVERS.

O. Reinwaldt und **A. Liefländer**, *Über die Eigenschaften einheimischer Trockenelemente.* Die Vff. zeigen, daß die estländ. Trockenelemente mit den ausländischen in Wettbewerb treten können. (Mitt. Staatl. Materialprüfamt Revaler Polytechnikum **1925**. 80—90. [Estnisch.].) W. WOLFF.

Anschütz & Co., Neumühlen b. Kiel, *Elektrisches Widerstandsmaterial,* 1. bestehend aus Hart- oder Weichkautschuk mit einem Zusatz von fein gepulvertem Graphit. — 2. Leit- u. Widerstandsmaterial nach Anspruch 1, bestehend aus verschiedenen Schichten von größerer oder geringerer Leitfähigkeit. — Der Graphit wird vor dem Vulkanisieren zugesetzt. Er läßt sich gleichmäßig im Kautschuk verteilen. (**D. R. P. 428 875** Kl. 21c vom 14/9. 1922, ausg. 12/5. 1926.) KÜHLING.

Compagnie Française pour L'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Seine, Frankreich, *Isoliermittel.* Man tränkt Papier von einer bestimmten Porosität mit einem geschmolzenen Kunstharz, preßt u. härtet; man kann hiernach Röhren, Zylinder usw. von hoher elektr. Isolierfähigkeit herstellen. (**F. P. 602 428** vom 29/11. 1924, ausg. 18/3. 1926.) FRANZ.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin (Erfinder: **Hans Schumann,** Charlottenburg), *Nach dem Elektrodenprinzip beheizter Elektrodampfkessel,* dad. gek., daß als Baustoff für die Isolierkörper, die den Weg des elektr. Stromes in der Widerstandsfl. vergrößern, gegebenenfalls auch die Flüssigkeitsbewegung beeinflussen, Kunstharz, insbesondere ein Kondensationsprod. aus $C_6H_5 \cdot OH$ u. CH_2O benutzt wird, das durch Anwendung von Wärme u. Druck unzersetzbar, unschmelzbar u. unverbrennbar gemacht ist. — Es werden Betriebsstörungen vermieden. (**D. R. P. 428 766** Kl. 21h vom 3/4. 1925, ausg. 8/5. 1926.) KÜHLING.

Maria Arnone und **Vincenzo Arnone**, Italien, *Bogenlichtkohle für lichttherapeutische Zwecke.* Eine Mischung von Graphit, Retortenkohle, Lampenruß, pflanzlicher Kohle, Ca, Mg, Sr, Fe, seltenen Erden, F, SiO_2 u. Spuren von Al, Na u. K (offenbar sollen nicht die Metalle u. freies F, sondern Verbb. verwendet werden; d. Ref.) wird fein gepulvert, mit Bzl. zu einem dicken Brei verrührt, dieser sehr gut homogenisiert, unter 200 Atm. Druck zu Stäben gepreßt, geglüht u. mit Gummi überzogen. Die mit den Kohlen erzeugten Lichtbogen sollen reich an ultravioletten Strahlen sein. (**F. P. 603 094** vom 11/9. 1925, ausg. 8/4. 1926.) KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken (Erfinder: **Antonius de Graaff**), Eindhoven, Holland, *Herstellung von bei gewöhnlicher Temperatur biegsamen Wolframstäben.* In üblicher Weise hergestellte Wolframstäbe werden einem mechan. Arbeitsverf., Hämmern, Walzen o. dgl. u. anschließend einer elektrolyt. oder chem. Behandlung unterworfen. (**Holl. P. 13 713** vom 21/11. 1922, ausg. 15/2. 1926.) KÜ.

Chemische Fabrik Johannisthal G. m. b. H., Rudow, und **Dr. Scheller**, Charlottenburg, *Aufarbeitung von verbrauchten galvanischen Elementen*, insbesondere der sogenannten Puppen von Leclanchéelementen, dad. gek., daß diese, gegebenenfalls unter Zugabe von Reduktionsmitteln zur Überführung des Manganoxyds in MnO unter Luftabschluß geglüht, abgekühlt von dem metall. Zinkregulus getrennt, durch Behandlung mit verd. Säure vom Graphit geschieden u. zu hochoxyd. Manganverbb. regeneriert werden. — Das Mn wird quantitativ wiedergewonnen. (**D. R. P. 428267** Kl. 21b vom 11/5. 1922, ausg. 29/4. 1926.) Kühling.

Feliciano Fessia, Venedig, *Wiedergewinnung von Materialien alter Bleimasseakkumulatoren* zwecks Wiedernutzbarmachung bei der Erzeugung neuer Akkumulatoren, dad. gek., daß die Gitter der Negativplatten nach Umkehrung ihrer Polarität u. Befreiung von der Füllmasse unmittelbar für die Herst. neuer Platten verwendet werden u. die akt. MM. der positiven u. der unformierten negativen Platten durch eine reduzierende, in geeigneter Weise gefeuerte Heißbehandlung wieder nutzbar gemacht werden, der sie in geeigneten Öfen unterworfen werden, um Mischungen von PbO mit $PbSO_4$ zu gewinnen, die von neuem für die Kasten von positiven u. negativen Platten verwendbar sind. — Außer großer Wirtschaftlichkeit bietet das Verf. den Vorteil der Beseitigung fremder Metalle, besonders des Fe. (**D. R. P. 428 365** Kl. 21b vom 27/2. 1923, ausg. 30/4. 1926. It. Prior. 27/2. 1922.) Kühling.

Marjan Markiewicz, Warschau, *Als Trockensammler zu benutzende elektrische Trockenzelle.* (**D. R. P. 428 917** Kl. 21b vom 22/6. 1924, ausg. 14/5. 1926. — C. **1925**. II. 2080.) Kühling.

Phönix Röntgenröhrenfabriken A.-G., Rudolstadt i. Thür., *Spitzenkathode für Röntgenröhren* mit selbständiger Entladung im Hochvakuum, dad. gek., daß sie ganz oder an den wirksamen Teilen aus *Ir* besteht. — Es wird das Auftreten zu weicher Strahlen von geringer Durchdringungsfähigkeit vermieden. (**D. R. P. 429 334** Kl. 21g vom 3/6. 1924, ausg. 25/5. 1926.) Kühling.

V. Anorganische Industrie.

Neljudin, *Zur Frage der Ausnutzung des Bisulfats.* Vf. konnte die Ansicht von Mayr u. Blam (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 589; C. **1925**. II. 1085) bestätigen, wonach die H_2SO_4 in techn. HCl vorkommt, weil das $KHSO_4$ $K_2S_2O_7$ enthält. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **2**. 496—98.) Bikerman.

W. Maljarewski, *Abkühlung der nitrosen Gase und Darstellung des Natriumnitrits aus Stickoxyden.* Man kühlt die bei der Kontaktoxydation des NH_3 entstehenden nitrosen Gase (hauptsächlich NO) in metall. Kühlern, die dabei Schaden nehmen. Vf. schlägt vor, sie in Skrubbern, durch entgegengesetzten Flüssigkeitsstrom abzukühlen. Wird als Fl. konz. NaOH verwendet, ist ihre Temp. nicht unter 40° u. die Temp. der einströmenden Gase nicht unter 100°, so kann in den Skrubbern bis 80% der nitrosen Gase in der Form von $NaNO_2$ kondensiert werden. Das gewonnene Prod. besteht zu 99,5% aus $NaNO_2$. Wenn die Nitritherst. nicht erwünscht ist, so führt man dem Katalysator ein so ammoniakreiches Gasgemisch zu, daß dessen O_2 auf die Oxydation von NH_3 verbraucht wird u. die abgehenden Gase nur sehr wenig O_2 enthalten. Dann ist die Rk. $2NO + O = N_2O_3$ unmöglich u. NO geht durch die NaOH unverändert durch. Seine Temp. sinkt beim Passieren des Skrubbers auf ca. 50—60°. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **2**. 478—82.) Bikerman.

N. Tanzow und **M. Silikin**, *Ein neues Verfahren zum Schlämmen von Gemischen poröser und dichter Mineralteilchen und seine Anwendung auf die Anreicherung von Phosphoritmehl aus Smolensk.* Der gemahlene *Phosphorit* stellt ein Gemisch aus porösen Phosphorit- u. dichten Sand-(Quarz)teilchen dar. Befeuchtet man ihn mit schwacher Sodalsg., so werden Phosphoritteilchen durchgetränkt, die Quarzteilchen nur oberflächlich benetzt. Bei nun folgender Aufschwemmung in verd. HCl entstehen

im Innern von Phosphoritteilchen CO_2-Bläschen, die dieselben nach oben treiben, während die an Quarzteilchen gebildeten Bläschen sich davon unbehindert losreißen. — In Verss. der Vff. waren die Na_2CO_3-Lsg. u. die HCl 2%ig. Das Mehl wurde nach dem Abgießen der Sodalsg. nur schwach angetrocknet. Das Schütteln mit der HCl dauerte 15 Min. Nach dem Absetzen bilden sich zwei Schichten, deren obere aufgeschwemmt u. entfernt werden kann, ohne die untere zu verletzen. Die obere Schicht enthält 23—30% P_2O_5 (je nach der Feinheit des Mahlens); von dem im Phosphoriterz vorhandenen P_2O_5 sind in der oberen Schicht 39—62% enthalten. Bei der gewöhnlichen Levigation geht in die obere Schicht nur ca. 15% des vorhandenen P_2O_5 über u. besteht sie nur zu 23% aus P_2O_5. — Das Verf. kann natürlich auch auf andere Gemenge poröser u. dichter Körnchen angewandt werden. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 53—56. 1925. Smolensk, Univ.) Bikerman.

B. Panteleimonow, *Gewinnung des Magnesiumoxyds aus der Rape von Salzseen.* Die $MgCl_2$ u. $MgSO_4$ enthaltende Lsg. wird zuerst mit $CaCl_2$-Lsg. behandelt. Dadurch wird das Sulfat ins Chlorid übergeführt: $MgSO_4 + CaCl_2 = CaSO_4 + MgCl_2$. Das Filtrat wird mit frisch gebranntem Kalk umgesetzt:

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + Mg(OH)_2.$$

Die neu entstandene $CaCl_2$-Lsg. wird wieder zur Fällung des Magnesiumsulfats einer neuen Probe benutzt. Der $Mg(OH)_2$-Nd. enthält noch $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ usw. Durch Aufschwemmung u. Abheberung im dest. W. kann der Ca-Gehalt herabgesetzt werden, während in einem mit Brunnenwasser gewaschenen Prod. noch ca. 3% Ca bleiben, weil das Brunennwasser der Gegenden (Krim), wo sich die Salzseen befinden, sehr hart ist. Immerhin ist das Prod. noch reiner als das aus Magnesit gewonnene u. kann in der Kautschuk-, Kabel- u. metallurg. Industrie verwertet werden. Zur Herst. von Sorelzement (mit $MgCl_2$) kann es nur unter besonderen Bedingungen benutzt werden. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 50—53. 1925.) Bikerman.

Société Anonyme „Le Salvoxyl", Le Bourget, Frankreich, *Entwicklungsapparat für Sauerstoff und andere Gase* aus einem Alkali- oder Erdalkalioxyd u. überschüssigem H_2O_2, 1. bestehend aus einem Entwicklungsgefäß einer Filtrier- u. Abmeßvorr., sowie einer Verteilungsvorr. — 6 weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen dieses App. (**D. R. P. 429 040** Kl. 12i vom 20/9. 1925, ausg. 17/5. 1926. F. Prior. 23/5. 1925.) Kausch.

Eberhard Legeler, Premnitz, Kr. Westhavelland, *Kontinuierliche Abscheidung von Schwefel aus Schwefellösungen*, dad. gek., daß man die S-Lsg. in ein allseitig beheiztes Gefäß einbringt u. in diesem Gefäß auf eine auf die Siedetemp. des Lösemittels, mindestens aber auf die Schmelztemp. des S geheizte Vorr. tropfen läßt. (**D. R. P. 428 859** Kl. 12i vom 7/7. 1925, ausg. 14/5. 1926.) Kausch.

Grasselli Chemical Co., V. St. A., *Schwefelbrenner*, bestehend aus einer Drehtrommel, die mit einem Verbrennungsraum in Verb. steht u. eine Luftzuführungsvorr. aufweist, welche von einer luftdicht schließenden Hülle umgeben ist. (**F. P. 604 357** vom 7/10. 1925, ausg. 3/5. 1926.) Kausch.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken Actien-Gesellschaft, Deutschland, *Zersetzung von Gips.* Man mischt den Gips mit SiO_2 oder an solcher reichen Stoffen u. erhitzt das Gemisch in einem inerten Gasstrom in Ggw. von Wasserdampf auf etwa 1100° in einer oxydierenden Atm. (**F. P. 604 699** vom 30/9. 1925, ausg. 11/5. 1926. D. Prior. 2/12. 1924.) Kausch.

Bouw-Maatschappij Arina, Niederländisch-Indien, *Gewinnung von Jod in Form von Jodiden aus Kohle, die Jod adsorbiert hat.* Man behandelt die Kohle zuerst mit einer Alkalisulfitlsg. u. wäscht sie dann mit W. aus. (**F. P. 604 989** vom 23/10. 1925, ausg. 17/5. 1926. Holl. Prior. 16/4. 1925.) Kausch.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Deutschland, *Phosphorsäure.* Man kondensiert die von der Verbrennung des P herrührenden P_2O_5-Dämpfe mit h. W. oder h. H_3PO_4-Lsg. (**F. P. 604 956** vom 22/10. 1925, ausg. 17/5. 1926. D. Prior. 23/10. 1924.) KAUSCH.

Camille Deguide, Enghien, Seine et Oise, Frankr., *Reinigen von Barytsilicaten,* die einen Überschuß an SiO_2 u. gegebenenfalls an Al_2O_3 aufweisen, dad. gek., daß die zu reinigende, unter W. zerkleinerte M. der Einw. von CO_2 unterworfen wird, die die mit dem Ba verbundene SiO_2 u. gegebenenfalls Al_2O_3 als gallertartige SiO_2 u. Al_2O_3 in Freiheit setzt, die dann von dem $BaCO_3$ oder dem Gemisch von $BaCO_3$ u. Ba-Silicaten in bekannter Weise, z. B. in Form l. Alkalisilicate u. -aluminate, getrennt werden. (**D. R. P. 429 169** Kl. 12i vom 9/4. 1925, ausg. 20/5. 1926.) KAUSCH.

Soc. d'Électro-Chimie, d'Électro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, Frankreich, *Gewinnung reiner Alkalimetalle.* Die Hydrate, Fluoride, Cyanide, Carbonate, Nitrate oder Sulfate der Alkalien werden mit Fe, vorzugsweise reduziertem Fe, gemischt u. die Mischung im möglichst hohen Vakuum über die Schmelztemp. der Alkaliverb. erhitzt, wobei in einer Ausbeute von 70—80% reines Alkalimetall abdest. Alkalichloride, -bromide u. -jodide sind wegen der Flüchtigkeit der entstehenden Eisenverbb. nicht geeignet. (**F. P. 603 825** vom 27/12. 1924, ausg. 23/4. 1926.) KÜHLING.

Marcell Allinger, Frankreich, *Überführung roher Kalisalze o. dgl. in Kaliumhydroxyd und Verwendung des dabei abfallenden Calciumsulfats zur Herstellung von Ammoniumsulfat.* Kainit oder Sylvenit oder Gemische von Alkalisulfaten werden in konz. Lsg. mit Oxalsäure versetzt; worauf das gefällte Calciumoxalat mit $Ca(OH)_2$ behandelt wird. Die Oxalsäure wird mit H_2SO_4 regeneriert. Das $CaSO_4$ wird mit NH_3 u. CO_2 in $(NH_4)_2SO_4$ übergeführt. (**F. P. 604 702** vom 1/10. 1925, ausg. 12/5. 1926.) KA.

Solvay Process Co., New York, übert. von: **Herbert Edwin Cocksedge**, Hartford, England, *Natriumverbindung.* Man erhitzt W. enthaltendes $NaHCO_3$ so hoch u. so lange, daß CO_2 entweicht, aber nicht das gesamte $NaHCO_3$ in Na_2CO_3 übergeht. Das erhaltene Prod. hat die Zus.: $Na_2CO_3 \cdot 3NaHCO_3$. Es dient zu *Wasch- und Reinigungszwecken.* (**A. P. 1 583 660** vom 30/10. 1922, ausg. 4/5. 1926.) KAUSCH.

Solvay Process Co., New York, übert. von: **Herbert Edwin Cocksedge**, Hartford, Engl., *Natriumverbindung.* Man erhitzt Na_2CO_3 in Ggw. von CO_2 u. W. auf etwa 100° u. erhält die Verb.: $Na_2CO_3 \cdot 3NaHCO_3$. (**A. P. 1 583 661** vom 9/11. 1923, ausg. 4/5. 1926.) KAUSCH.

Solvay Process Co., Solvay, N. Y., übert. von: **Carl Sundstrom** und **George N. Terziev**, Syracuse, N. Y., *Natriumverbindungen.* Man erhitzt $NaHCO_3$ in einer dauernd Wasserdampf aufweisenden Atm. u. erhält dabei $Na_2CO_3 \cdot 3NaHCO_3$. (**A. P. 1 583 662** vom 8/11. 1923, ausg. 4/5. 1926.) KAUSCH.

Solvay Process Co., Solvay, N. Y., übert. von: **Carl Sundstrom** und **George N. Terziev**, Syracuse, N. Y., *Natriumcarbonat.* $NaHCO_3$ wird durch eine auf 100° erhitzte Zone solange geführt, bis sich die Verb. $Na_2CO_3 \cdot 3NaHCO_3$ in hauptsächlicher Menge gebildet hat. Hierauf wird das Prod. durch eine heißere Zone geführt, in der sich dann die genannte Verb. in Na_2CO_3 umwandelt. (**A. P. 1 583 663** vom 19/11. 1923, ausg. 4/5. 1926.) KAUSCH.

Maschinenbau-Anstalt und Dampfkesselfabrik A.-G. Darmstadt, vorm. Venuleth & Ellenberger, Göhrig & Leuchs und **Adolf Steinbrückner**, Bamberg, *Brennen von Gips,* u. ähnlichen Gütern in einer innen beheizten Drehtrommel, 1. dad. gek., daß die aus fl. Brennstoff erzeugten Heizgase mit einer der Trommeldrehung entgegengesetzten schraubenförmigen Drehung eingeblasen werden. — 2. Vorr. zur Ausübung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß der Drehtrommel eine kegelig erweiterte Zünd- u. Verbrennungskammer vorgeschaltet ist, deren Innenwandung mit schraubenförmig verlaufenden Rippen besetzt ist. — Das Verf. soll sehr wirtschaftlich arbeiten. (**D. R. P. 428 576** Kl. 80c vom 21/6. 1924, ausg. 7/5. 1926.) KÜHLING.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Festes Calciumnitrat.* Man bringt eine konz. $Ca(NO_3)_2$-Lsg. auf 200° erhitzte Trommeln auf. (**F. P. 604 116** vom 3/10. 1925, ausg. 29/4. 1926. D. Prior. 4/12. 1924.) KAUSCH.

G. Polysius, Eisengießerei und Maschinenfabrik und **Fritz Frenzel**, *Verfahren zum ununterbrochenen Reinigen fester Stoffe, insbesondere von Bauxit, mittels Schmelzens im elektrischen Ofen,* 1. dad. gek., daß der obere Teil des zunächst in einem Hauptofen vorgeschmolzenen Gutes in einen Hilfsofen gekippt u. sodann in diesem einer Nachschmelzung unterworfen wird. — 2. gek. durch die Anwendung von Gleichstrom beim Nachschmelzen. — 3. gek. durch einen mit einer Auslaufschnauze versehenen fahrbaren Hauptofen, welcher auf einem Kipphebel ruht. (**D. R. P. 429 440** Kl. 12m vom 3/4. 1924, ausg. 26/5. 1926.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Hobart M. Kraner, *Verwendung von Eutektika als Glasuren.* Vf. schlägt vor, die Eutektika der einfachen Metallsilicate als keram. Glasuren zu verwenden. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 319—24. East Pittsburgh Pa., Westinghouse Electric and Mfg. Co.) SALMANG.

Frank E. E. Germann, *Keramische Farben der Indianer des Südwestens.* Man gebrauchte einen stark eingedickten Pflanzensaft, der sowohl schwarz wie rot in verschiedenen Schattierungen durch seinen Eisenoxydgehalt ergab. Die Farben lassen sich meist durch HCl ablösen. Mn war darin nur in geringen Mengen vorhanden. (Science **63**. 480—82. Boulder Colorado, Univ.) SALMANG.

K. Endell und **W. Steger**, *Über die Temperaturempfindlichkeit der feuerfesten Steine in der Glasindustrie.* Vff. definieren die Temp.-Empfindlichkeit feuerfester Steine gleich dem Quotienten aus dem Wärmeausdehnungskoeffizienten durch das maximale Torsionsvermögen bei 500—600°. Die Wärmeausdehnung von Silicasteinen, Wannenblöcken, deren Ausdehnungskoeffizienten u. der Wärmedurchgang durch einen SiO_2-reichen Wannenblock wurden ermittelt. Zwecks Feststellung der Splitterung wurden 3 Steine in einem Gasofen einseitig auf 850° erhitzt u. dann in W. getaucht. Dieses Verf. wurde so lange wiederholt, bis der Steine zerbrach. Quarzhaltige Steine rissen schon nach 1—3 Abschreckungen, die besten hielten über 15 aus. Temp.-empfindlich sind die Steine nur unterhalb 600°. (Glastechn. Berichte **4**. 43—57.) SALM.

Edwin P. Arthur und **A. Ernest Mac Gee**, *Theorie der Korrosion von Wannenblöcken.* Wannenblöcke werden besonders an ihrer Unterseite u. der Glasoberfläche angegriffen. Neben den bekannten Theorien stellt Vf. folgende auf: Die B. von Gasblasen (CO_2 usw.) u. Dampfblasen (Alkalien usw.) an der unteren Fläche der Blöcke wirkt anfressend. (Glass Industry **7**. 107—09. Columbus, Univ.) SALMANG.

H. W. Howes, *Entwerfen von Glaswannen. Eine Kritik.* (Journ. Soc. Glass. Technology **10**. 66—73. Kinghorn, Kinghorn Bottle Co.) SALMANG.

Héctor Bolognini, *Einige Probleme der Glasindustrie.* Behandelt Öfen u. Maschinen, wie sie in der Glasindustrie verwandt werden. (Anales Asoc. Quim. Argentina **13**. 316—36. 1925.) HANTKE.

Francis Buckley, *Glashütten am Tyne im 18. Jahrhundert.* (Journ. Soc. Glass. Technology **10**. 26—52. Tunstead, Greenfield, Yorkshire.) SALMANG.

W. E. S. Turner, *Die Zusammensetzung von Glas zur Verarbeitung mittels automatischer Glasformmaschinen.* Geringe Mengen beigemischter Oxyde ermöglichen es, den Kalkgehalt von 8 auf 9% zu steigern. (Journ. Soc. Glass Technology **10**. 80—95. Sheffield Univ.) SALMANG.

T. E. Kirch, *Verdichtete Luft in der Glashütte.* (Glass Industry **7**. 109—12. Reading, Ohio, NIVISON-WEISKOPF Co.) SALMANG.

W. E. S. Turner, *Die Verwendung von Sillimanit in der Glashüttenpraxis.* Aus Sillimanit hergestellte feuerfeste MM. haben eine vielfach längere Lebensdauer als

Schamotte-MM. zur Herst. von Häfen, Wannenblöcken, Schiffchen usw. (Glass Industry **7**. 113.) Salmang.

W. Angus Mc Intyre, *Einige Versuche über die Entwicklung von Sillimanitsteinen für die Glaserzeugung.* Durch Lagern der Sillimanit-Tonmischung während 6 Wochen u. Wässerung bei trockenem Wetter wird die Bindung inniger u. die M. leichter verarbeitbar. Eisenreiche Bindetone binden den Sillimanit besser ab wie reine Tone. Steine aus verschiedenen Mengen von Sillimanit u. Ton verschiedener Herkunft wurden auf den Angriff durch geschmolzenes Glas untersucht. (Journ. Soc. Glass. Technology **10**. 73—80.) Salmang.

E. M. Firth, **F. W. Hodkin**, **Michael Parkin** und **W. E. S. Turner**, *Die Rolle des Arseniks in Soda-Kalkgläsern.* Teil I. In bedeckten Glashäfen wird Arsenik in Mengen von 1% des zugesetzten Sandes beim Einschmelzen zurückgehalten. Bei 2,5% Arsenik werden noch 60% davon zurückgehalten. 40—70% des zurückbleibenden Arseniks war zu Arsensäure oxydiert worden. Die Einschmelzgeschwindigkeit wird durch Ggw. von Arsenik nicht gefördert. Größere Mengen bedingen sogar eine höhere Schmelztemp. In Soda-Kalk-Glasflüssen wird durch Ggw. von mehr als 0,2% Arsenik, auf 100 Sand berechnet, oft ein kieselsäurereicher Schaum erzeugt. In Mengen bis zu 1% der Sandmenge zugesetzt, äußert Arsenik keinen günstigen Einfluß auf die Läuterung des Glases. Es beseitigt die grüne Eisenfärbung in dem Maße, wie es zugesetzt wird. 15—25% Arsenik, auf 100 Sand berechnet, erzeugen opake Gläser. (Journ. Soc. Glass. Technology **10**. 3—20. Sheffield Univ.) Salmang.

Michael Parkin und **W. E. S. Turner**, *Die Entglasung von Soda-Kalkglas, das erhebliche Mengen von arseniger Säure enthält.* Gläser mit 10 Arsenik auf 100 Sand entglasten bei 575—600°, mit 20—25 Teilen Arsenik entglasten sie oberflächlich bei 700°. Bei 800° wurde das Glas völlig undurchsichtig. Die Tempp. wurden durch unmittelbare Beobachtung u. durch therm. Analyse ermittelt. (Journ. Soc. Glass. Technology **10**. 20—26. Sheffield Univ.) Salmang.

E. Jakson, *Das technologische Verhalten estländischer Tone.* I. Es werden 16 estnische Tone nach den Standardmethoden der Amer. Keram. Gesellschaft untersucht u. die Resultate in Tabellen zusammengestellt. (Mitt. Staatl. Materialprüfamt Revaler Polytechnikum **1925**. 25—31. [Estnisch.].) W. Wolff.

O. Maddison, *Einige Worte über die Fortschritte auf dem Gebiete der Qualitätssteigerung einheimischer Zemente.* II. Die estländ. Zementfabriken sind nach dem Kriege dazu übergegangen, einheimisches Brennmaterial — Ölschiefer — zu verwenden. Um die durch Verunreinigung mit der Ölschieferasche verursachte Herabsetzung des hydraul. Moduls u. damit der Festigkeit zu kompensieren, ist größere Mahlfeinheit erforderlich. — Ein Vergleich mit ausländ. Zementen zeigt die Gleichwertigkeit des estländ. Materials. (Mitt. Staatl. Materialprüfamt Revaler Polytechnikum **1925**. 31—40. [Estnisch.].) W. Wolff.

Tutomu Maeda und **Sigeru Yamane**, *Die Zusammensetzung von Magnesiumoxychloridzement.* (*Untersuchung über Magnesiumoxychloridzement, insbesondere über Abbinden und Erhärten.* I.) Vff. studieren zur Aufklärung der Zus. des Magnesiumoxychloridzements das System MgO-$MgCl_2$-H_2O bei 50°. Zur Best. dieses Gleichgewichts beschreiben sie einen neuen App. zur Messung der Löslichkeit u. teilen eine Verbesserung der elektr. Regulierung des Thermostaten mit. Bei dem erwähnten System finden sich bei 25—50° als feste Phasen $MgO \cdot H_2O$, $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 12H_2O$ u. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Die Hauptzahlen sind für das System bei 50°:

Feste Phasen	% $MgCl_2$ in Lösung
$MgO \cdot H_2O$, $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 12H_2O$	14,01
$3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 12H_2O$, $MgCl_2 \cdot C_6H_2O$	37,00

Außer diesem stabilen Gleichgewicht gibt es noch ein instabiles Gleichgewicht für $MgO \cdot H_2O$ wenigstens bei Lsg. von 14,01—20,95% Magnesiumchlorid, u. für $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 12H_2O$ auch wenigstens bei Lsgg. von 12,45—14,01% Magnesiumchlorid. Nur für den Gleichgewichtspunkt werden drei Fälle der Zus. des Magnesiumoxychloridzements diskutiert; für einen davon werden Formeln zur Berechnung der Zus. gegeben. Die Zus. des gewöhnlichen Zements ist somit $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 12H_2O$, $MgO \cdot H_2O$ u. Lsg. Die Menge des Doppelsalzes ist vergleichsweise konstant, u. zwar etwa 57,8—61,8%, während die Mengen der anderen Bestandteile schwanken. Bei einem Falle erreicht die Menge der Lsg. 34,1%. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **4**. 85—101.) G. HAAS.

Tutomu Maeda, *Zähigkeitsänderung bei der Reaktion zwischen Magnesiumoxyd und einer wässerigen Magnesiumchloridlösung und eine neue Anschauung über das Abbinden der Zemente.* (*Untersuchung über Magnesiumoxychloridzement, insbesondere über Abbinden und Erhärten.* II.) (I. vgl. vorst. Ref.) Zur Aufklärung des Mechanismus des Abbindens der Zemente u. Stucke dient Magnesiumoxychloridzement als Versuchsmaterial. Die Zähigkeitsänderung bei der genannten Rk. wird mit dem Ostwaldschen Viscosimeter gemessen. Folgende Einflüsse werden studiert: 1. der Menge des Magnesiumoxyds, 2. der Versuchstemp., 3. der Konz. der wss. Magnesiumchloridlsg., 4. der Erhitzungstemp. des MgO., 5. der Behandlung des MgO u. 6. der zugesetzten Stoffe. Außer der Versuchstemp. beeinflussen Größe u. Beschaffenheit der Oberfläche des MgO die Ergebnisse der Messungen. Meist tritt anfangs eine Periode auf, in der sich die Zähigkeit nicht ändert, danach wächst die Zähigkeit stark wie eine autokatalyt. Rk. Dieses Ergebnis wird erklärt durch Übersättigung an MgO in der Lsg. u. Krystallisation des Oxychlorids, die von einer kolloidalen Hydratation begleitet wird. Daraus wird für den Vorgang des Abbindens des Magnesiumoxychloridzements u. vielleicht der Zemente u. Stucke überhaupt folgende Erklärung gegeben. Ein fester Teil ist mit einem fl. Teil gemischt: alsdann erfolgt Übersättigung des festen Teils in den fl., worauf ein neuer fester Teil in Form sehr kleiner Stückchen mit großer Oberfläche auskrystallisiert. Kolloidale Hydratation tritt um die große Oberfläche herum auf. Diese verhindert das Wachsen der Stückchen, u. ein ungesätt. Starkfeld spielt eine Rolle. Einige der bisherigen Hauptanschauungen über Abbinden u. Erhärten der Zemente u. Stucke werden krit. besprochen u. ihre Fehler erklärt. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **4**. 102—128.) G. HAAS.

Leonard Francis Sheerar, *Der Einfluß der Ofenatmosphäre auf den Erweichungsversuch für feuerfeste Stoffe.* In reduzierender Atmosphäre wird in einem feuerfesten Stein bei gleichem Eisengehalt die Erweichung früher eintreten wie in oxydierender. Bei gleichbleibender Atmosphäre wächst die Wärmedehnung mit steigendem Eisengehalt während der Anheizzeit, die Erweichung tritt aber unter denselben Bedingungen früher ein. Das Eisen war hier in Form von Pyrit zugegen. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 279—90. Bur. of Mines.) SALMANG.

C. W. Parmelee und **A. E. R. Westman**, *Eine Untersuchung über Einsatzsteine für Carburiertürme.* (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 290—98.) SALMANG.

W. J. Mc Caughey und **H. C. Harrison**, *Gleichgewichtsbetrachtungen über Disthen-Tonsteine.* (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 271—79.) SALMANG.

M. L. Freed, *Eine Untersuchung von Mullitsteinen, die gebrannten Disthen enthalten, und ihre industrielle Anwendung.* Solche Steine beginnen erst bei 1450° u. höher zu erweichen, sind gegen Verschlackung sehr beständig u. haben auch sonst gute feuerfeste Eigenschaften. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 249—57. Bur. of Standards.) SALM.

H. C. Harrison, *Disthen-Tonsteine.* I. 20% Ton sind mindestens nötig, um einen guten Verband zu geben. MgO in kleinen Mengen begünstigt die B. eines krystallinen Verbandes zwischen den zers. Disthenkörnern u. dem Bindeton. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 257—71. Bur. of Mines.) SALMANG.

J. Arnould, *Ein hydraulischer feuerfester Mörtel.* 1 Teil Tonerdezement u. 2 Teile unterhalb 1070° gebrannter Bauxit werden sehr fein gemischt u. mit Schamottebrocken versetzt, so daß 1—3 Teile Brocken auf 3 Teile Zementgemisch kommen. Die abgebundene u. erhärtete M. erweicht bei 1350—1400° u. schm. bei 1600°. Auch die übrigen Eigenschaften sind befriedigend. (Chimie et Industrie **15**. 184—88.) SALM.

Fritz Friedrichs, *Eine einfache Methode zur Erkennung chemisch minderwertiger Gläser.* Ein Stückchen des zu untersuchenden Glases am besten in Form eines Röhrchens wird mit sd. W. erhitzt, nach 12 Stdn. herausgenommen u. im Tiegel schnell bis zum beginnenden Erweichen erhitzt. Die Oberfläche minderwertiger Gläser ist dann mit einem Netz feiner Linien überzogen, die als Trockenrisse der vorher gequollenen Oberfläche anzusprechen sind. Gute Gläser bleiben bei dieser Behandlung unverändert. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 611. Stützerbach.) JUNG.

M. L. Hartmann, **O. B. Westmont** und **S. F. Morgan**, *Die Bestimmung des gesamten und des Porenvolumens von feuerfesten Steinen.* Die Schnellbest. des Gesamtvol. kann sehr genau mit einer neuen Sandmethode (ZrO_2) durchgeführt werden. Der Porenraum kann genau mit einem App. zur Messung der Gasausdehnung mit angeschlossenem U-Rohr ermittelt werden. Bei Benutzung dieser 2 Methoden beträgt der Fehler der Porositätsbest. weniger als 0,1%. Vergleichende Verss. mit der W.-Absorptionsmethode geben Übereinstimmung innerhalb 1%. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 298—311. Niagara Falls N. Y., Carborundum Co.) SALMANG.

A. E. R. Westman, *Die Quecksilberwage. Ein Apparat zur Bestimmung des Gesamtvolumens von Steinen.* (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 311—19. Urbana, Ill., Univ.) SALMANG.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H. (Erfinder: **Franz Skaupy** und **Adolf Fehse**), Berlin, *Einbrennen von Glasuren und Emaillen auf Glas-, Metall- oder keramischen Gegenständen,* insbesondere Glühlampenkolben, 1. dad. gek., daß an dem längs verschiebbar geführten u. drehbaren Träger des Werkstücks ein letzteres umschließender Heizmantel befestigt ist. — 2. Vorr. nach Anspruch 1, dahin abgeändert, daß der Heizmantel für sich konachsial zum Werkstückhalter drehbar u. gegebenenfalls auch längs verschiebbar gelagert ist. — Zur Durchführung des Einbrennens braucht man keinen Heizofen u. kann das Einbrennen leicht in dem Augenblick unterbrechen, wo das Verschmelzen der einzelnen Glasurbelagteile eben stattgefunden hat. (**D. R. P. 428 452** Kl. 32b vom 28/5. 1924, ausg. 4/5. 1926.) KÜHL.

Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen (Erfinder: **Heinz Nachod**), Berlin, *Leicht schmelzbare Gläser und Emaillen* nach Patent 420716, 1. gek. durch einen Gehalt an SiO_2 von mehr als 0,4 Mol.-Gew. u. einen Gehalt an B_2O_3 von weniger als 0,45 Mol.-Gew. auf je 1 Mol.-Gew. an PbO. — 2. Gläser u. Emaillen nach Anspruch 1, dad. gek., daß die Alkalioxyde, nämlich K_2O u. Na_2O ganz oder zum größten Teil durch den Ausdehnungskoeffizienten herabsetzende andere Oxyde, z. B. ZnO, MgO, CaO, BaO u. Li_2O ersetzt sind, so daß sich folgende in Mol.-Geww. ausgedrückte Verhältnisse der glasbildenden Oxyde ergeben: 1PbO(Bi_2O_3), 0,23—0,35 B_2O_3, 0,04 bis 0,15 ZnO (Al_2O_3, CaO, MgO, BaO), 0,04—0,15 Li_2O (Na_2O, K_2O), 0—0,1 färbende Oxyde, 0,3—0,6 SiO_2. — Die Erzeugnisse können längere Zeit h. Dämpfen ausgesetzt werden, ohne an Glanz zu verlieren. (**D. R. P. 429 055** Kl. 32b vom 6/5. 1924, ausg. 22/5. 1926. **Zus. zu D. R. P. 420716; C. 1926. I. 1014.**) KÜHLING.

Umbert Toluzzo, Frankreich, *Glasbehandlung.* Vollständig verflüssigtes Glas wird mit Weinstein, Korkpulver, Kleie o. dgl. verrührt u. die entstandene schaumige M. in Formen gegossen u. gepreßt. (**F. P. 603 520** vom 24/9. 1925, ausg. 17/4. 1926.) KÜH.

Emil Busch, A.-G., Optische Industrie, Rathenow, *Brillenglas zum Schutz gegen Blendung durch sichtbare und ultraviolette Strahlen,* 1. dad. gek., daß es durch Lasieren gefärbt ist. — 2. dad. gek., daß das Glas nur stellenweise gefärbt ist. — Man

färbt z. B. durch Überziehen mit einer Mischung aus Chlorsilber u. Ton u. darauf folgendes Einbrennen gelb, wobei man den Helligkeitsgrad der Färbung beliebig regeln u. beispielsweise nur den oberen Rand färben kann, durch den zumeist die schädlichen oder blendenden Strahlen ins Auge dringen. (**D. R. P. 424 811** Kl. 42h vom 10/1. 1925, ausg. 2/2. 1926.) KÜHLING.

General Abrasive Co., Inc., Niagara Falls, N. Y., übert. von: **Harold Anthony Richmond**, Porter, und **Robert Macdonald, jr.**, Niagara Falls, *Künstliches tonerdehaltiges Schleifmittel.* Natürlicher Corund oder anderer Al_2O_3-haltiges Material wird unter Zusatz von Erdalkalien o. dgl. im elektr. Ofen erhitzt, wobei die Temp. etwa 150° niedriger ist, als ohne diesen Zusatz. (**A. P. 1 583 179** vom 9/8. 1924, ausg. 4/5. 1926.) KAUSCH.

Fred M. Ekert, Laubendorf b. Nürnberg, *Herstellung von schwer schmelzenden Porzellanmassen.* (**D. R. P. 429 437** Kl. 80b vom 29/6. 1923, ausg. 26/5. 1926. — C. **1926**. I. 1014.) KÜHLING.

Thomas Rigby, London, *Herstellung von Zement nach dem Naßverfahren.* (**D. R. P. 428 430** Kl. 80b vom 8/12. 1922, ausg. 4/5. 1926. E. Prior. 16/9. 1922. — C. **1924**. I. 2734.) KÜHLING.

Clifford R. Nichols, Detroit, Michigan, V. St. A., *Imprägnieren von Gegenständen aus Zement.* Man kleidet das Innere einer drehbaren Form, z. B. ein zylindr. Gefäß, mit einem schmelzbaren Stoff aus, wie Paraffin, Wachs, dann bringt man unter Drehen der Form die Zementmischung ein, nach dem Trocknen leitet man Dampf ein, hierbei wird das geschmolzene Paraffin in die Zementmasse gedrückt, man kann auf diese Weise gegen Säuren u. Alkalien widerstandsfähige Zementröhren usw. herstellen. (**A. P. 1573568** vom 23/11. 1925, ausg. 16/2. 1926.) FRANZ.

Emile Schaal, Frankreich, *Herstellung von künstlichem Schiefer.* Es werden gleiche Teile von Zement, geglühtem MgO, Teer von bituminösen Schiefern, Ruß, Steinkohlenteer, Firnis u. Zellstoff bezw. Papier oder Holzbrei gemischt, in Plattenform gegossen u. gepreßt. (**F. P. 603 346** vom 31/8. 1925, ausg. 13/4. 1926.) KÜHLING.

C. D. Burney, Westminster, *Mineralisieren von organischen Stoffen.* Organ. Stoffe, wie Sägemehl, Kork, Hanf, Zellstoffbrei usw. werden mit Metallsalzlsgg. getränkt u. dann durch Alkalien, Alkalicarbonate, -phosphate, -oxalate, -aluminate oder CO_2 gefällt, die Metallverbb. können auch durch Erwärmen, Einfluß der Luft oder durch die Einw. der Cellulose gefällt werden; man fällt $FeCl_2$ mit Na-Carbonat, $ZnCl_2$ mit Na_2CO_3, Na-Phosphat, -hydrat, -aluminat oder Kalk, Al-Acetat mit NH_3-Gas oder durch Erwärmen, Na-Aluminat durch CO_2, Kalkwasser durch $FeCl_2$, Na-Aluminat, Oxalsäure oder CO_2; falls die mineralisierte Faser mit Zement vermischt werden soll, genügt der Kalkgehalt als Fällungsmittel; das Prod. kann zur Herst. von holz- u. steinähnlichen MM. verwendet werden. (**E. P. 244 178** vom 12/9. 1924, ausg. 7/1. 1926.) FRANZ.

National Lime Association, Washington, übert. von: **Frank C. Mathers**, Bloomington, Indiana, *Behandeln von Kalk.* Man löscht CaO mit wenig W. zu einem trocknen Hydrat u. behandelt dieses sodann mit einer wss. Lsg., die eine kleine Menge eines das Absetzen des Kalks fördernden Beschleunigers (Erdalkalichlorid) enthält. (**A. P. 1 583 759** vom 22/8. 1922, ausg. 4/5. 1926.) KAUSCH.

Franz Rippl, Stettin, *Herstellung harter und fester, aber poröser, vornehmlich für Bausteine geeigneter Schlacken* aus noch verbrennbare Stoffe enthaltenden Rohschlacken durch Behandeln in einem Ofen o. dgl., dad. gek., daß die Rohschlacken unter dauernder, örtlich tunlichst gleichmäßig verteilter Durchleitung von Preßluft durch die ganze M. nur bis zur Sinterung oder beginnenden Schmelzung erwärmt werden u. dann die Erwärmung dieses Teiles abgebrochen wird. — Die Verbrennung oder die B. fl. homogener Schlacken erleichternde Zuschläge können gemacht werden. (**D. R. P. 428 224** Kl. 80b vom 28/11. 1920, ausg. 29/4. 1926.) KÜHLING.

Robert Schoenhoefer, Braunschweig, *Rohstoffe für die Herstellung künstlicher Steine u. dgl.* CaO oder Magnesiakalk, SiO_2 u. Ton, auch eisenschüssigen Ton, enthaltende, nicht abbindende Stoffe, wie Aschen, Schlacken, vulkan. Gesteine u. dgl. werden in feuchtem Zustand einer mahlenden, knetenden, stampfenden, rollenden o. dgl. mechan. Behandlung, z. B. in Stampfmühlen, unterworfen, wobei sie gegebenenfalls unter Entw. von Wärme, Abgabe von Gasen, wie H_2S, NH_3 o. dgl., Farbänderung usw., in MM. übergehen, welche mit W. abbinden u. zu Steinen usw. verarbeitet werden können. (Vgl. auch C. **1926**. I. 1473.) (**Aust. P. 20 380** vom 5/11. 1924, ausg. 26/11. 1925.) KÜHLING.

Korksteinfabrik A.-G. vorm. Kleiner & Bokmayr, Wien, *Herstellung von Kunststeinen.* In gespanntem Wasserdampf zu härtende Kunststeine werden mit einer Deckmasse überzogen, welche ebenfalls in Wasserdampf härtbar ist. Zweckmäßig besteht die M. aus einem hydraul. Bindemittel, einem wasserabweisenden Stoff, wie Montanwachs, Ceresit o. dgl. u. gegebenenfalls einem Farb- oder Füllstoff. Enthält die Grundmasse Kieselgur, so setzt man auch der Deckmasse Kieselgur zu. (**Oe. P. 103 101** vom 27/4. 1922, ausg. 26/4. 1926.) KÜHLING.

Arthur Fernand Fabre, Frankreich, *Bindemittel für Steine jeder Art.* Mischungen von gepulvertem Gips u. natürlichem oder künstlichem Puzzolan, an dessen Stelle auch Sand treten kann, werden mit Lsgg. von NaOH, KOH oder $Ba(OH)_2$ versetzt. Es bilden sich Doppelsulfate von Ca u. Na, K oder Ba u. Kalk- oder Barytsilicate. Das Abbinden erfolgt mit großer Geschwindigkeit. (**F. P. 603 549** vom 4/8. 1925, ausg. 17/4. 1926.) KÜHLING.

„Prodor" Fabrique de Produits Organiques S. A. und **Marcel Lévy**, Genf, *Herstellung von Straßenbelägen*, dad. gek., daß man auf eine harte Grundlage aus einem *Beton*, der aus steinigem u. feinkörnigem Material mit Hilfe von solchen Bindemitteln, wie Hartpech o. dgl., hergestellt worden ist, die schmelzbar sind, aber nach dem Abbinden der Betonmasse bei gewöhnlicher Temp. fest bleiben u. nicht in der Sonnenwärme halbfl. werden, eine nur dünne, geschmeidige, elast. Schicht aus Asphalt, Teer, Pech o. dgl. gießt, die sich fest mit der Unterlage verbindet, jedoch nicht vollständig in diese hineindringt. — Der neue Straßenbelag macht die Mitbenutzung von Zement entbehrlich. (**D. R. P. 428 432** Kl. 80b vom 25/1. 1922, ausg. 4/5. 1926. Schwz. Prior. 28/12. 1921.) KÜHLING.

Isaac Naylor, San Francisco, California, V. St. A., *Plastische Masse.* Man vermischt faserige Abfallstoffe, wie Pflanzenstengel, Abfallpapier usw. nach dem Trocknen u. Zerkleinern mit einer Wasserglaslsg. von etwa 20° Bé, hierauf verdampft man so viel von dem W., bis die zurückbleibende Fl. eine D. von 40° Bé hat, die Mischung wird dann in einer Knetvorr. bis zur Gleichförmigkeit bearbeitet, die erhaltene plast. M. wird geformt u. die Formlinge in einer w. CO_2-haltigen Atmosphäre getrocknet, die Gegenstände werden hierauf in eine Wasserglaslsg. u. dann in eine Lsg. von $NaHCO_3$ gebracht; die Mischung kann als *Holzersatz* zur Herst. von Behältern, Fußbodenbelag, Wandbekleidung usw. dienen. (**A. P. 1 573 734** vom 23/10. 1923, ausg. 16/2. 1926.) FR.

Julien Joseph Novel, Frankreich, *Mittel zur Erhaltung von Straßen.* Teer wird in einem wasserlöslichen Lösungsm. gel., die Lsg. so weit als möglich mit W. verd. u. die Mischung auf den Straßen zerstäubt, zweckmäßig mittels Zerstäuber, die an jedem Automobil anzubringen sind. (**F. P. 603 546** vom 3/8. 1925, ausg. 17/4. 1926.) KÜHLING.

B. Roos & Co., Berlin, übert. von: **Konrad Müller**, Lüneburg, *Herstellung von Formpulver.* Durch Vermahlen von feuerfestem, unglasiertem Ton erhaltenes Pulver wird mit $^1/_2$% Wachs vermischt u. zwar bei einer Temp., welche etwas über dem F. des Wachses liegt. (**A. P. 1 582 343** vom 21/11. 1924, ausg. 27/4. 1926.) OEL.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Hermann Kaserer, *Über neue Handelsdüngemittel und deren zweckmäßige Anwendung.* Übersicht. (Fortschr. d. Landwirtschaft **1**. 314—19.) TRÉNEL.

Gerlach und **Seidel**, *Über die Stickstoffdüngung der Lupinen.* N-Düngung zu gelben u. blauen Lupinen brachte keinen Mehrertrag; doch wurde der Gehalt an *Alkaloiden* erhöht. (Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **55**. 196—97.) TRÉNEL.

E. Blanck und **F. Scheffer**, *Weitere Versuche mit „Asahi-Promoloid“.* (Vergl. Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **54**. 345; C. **1925**. II. 2084.) Verss. mit Radieschen, Erbsen u. Hafer ergaben nur bei Radieschen einen Mehrertrag außerhalb der Fehlergrenzen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. **5**. 214—17. Göttingen, Univ.) TRÉNEL.

O. Lemmermann und **H. Wiessmann**, *Untersuchungen über das Phosphorsäurebedürfnis der deutschen Kulturböden.* Im Mittel der drei Versuchsjahre haben 25% der Böden deutlich, 13% schwach u. 60% nicht auf P_2O_5-Düngung angesprochen. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung. Abt. B. **5**. 220—30.) TRÉNEL.

Thomas W. Turner, *Die Einwirkung von steigenden Stickstoffgaben auf das Wachstumsverhältnis der Stengel und Wurzeln bei Flachs.* Die Stengel von Flachs sind im Gegensatz zu Mais u. Gerste nicht imstande — von einer gewissen unteren Grenze ab —, steigende Mengen von Nitraten auszunutzen. (Soil Science **21**. 303—06. Norm. and Agricult. Inst. Hampton.) TRÉNEL.

Louis Haumont, *Allgemeine Grundsätze als Grundlage einer Zusatzdüngung.* Vf. gibt in einem Vortrag einen zusammenfassenden Überblick über den Wert der Kalidüngung. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **92**. 193—212.) BRAUNS.

R. C. Collison und **H. J. Conn**, *Die Einwirkung von Stroh auf das Pflanzenwachstum.* An Vegetationsverss. in Ton-, Sandboden u. in Wasserkulturen zeigt sich der ungünstige Einfluß des Strohs oder seines Extraktes bereits, ehe die Pflanze fähig ist, die Nährstoffe aufzunehmen. Daraus schließt Vf., daß im Stroh ein giftiges Agenz enthalten ist, das die Pflanze unmittelbar nach der Keimung schädigt. Im Strohextrakt wurde *Salicylsäure, Dioxystearinsäure* u. *Vanillin* nachgewiesen. New York State Agricult. Experiment Station. Techn. Bulletin **114**. 30 Seiten. 1925.) TRÉN.

W. P. Kelley und **S. M. Brown**, *Ionenaustausch in Beziehung zur Bodenacidität.* Die Bodenacidität wird durch saure Silicate hervorgerufen, d. s. solche Aluminosilicate, deren Basen durch H-Ionen ersetzt sind. Je saurer der Boden, um so geringer werden die austauschfähigen Basen. (Soil Science **21**. 289—302. Agric. Exp. Stat. California.) TRÉNEL.

J. M. Fife, *Die Einwirkung von Schwefel auf die Mikroflora des Bodens.* Die ammonifizierende Kraft des Bodens wird durch Schwefel um 50—100% verstärkt; die nitrifizierenden Bakterien reagierten nicht eindeutig; auf die Azofikation blieb der S während der kurzen Beobachtungszeit ohne Einfluß. In Böden mit hohem organ. Gehalt wurde die Bakterienzahl erhöht, in solchen mit kleinem Gehalt dagegen vermindert. (Soil Science **21**. 245—52. Agric. Exp. Stat. Utah.) TRÉNEL.

James Henry Stallings, *Die Form des Leguminosenstickstoffs, der durch Nichtleguminosen assimiliert wird, wenn diese in Gemeinschaft mit Leguminosen wachsen.* Vf. bestimmt in Sojabohnen u. Weizen — auf zwei verschiedenen Böden u. N-freiem Sand allein u. in Gemeinschaft gezogen — Total-N, NH_4, NO, NO_2, Aminosäuren in Böden u. den Pflanzenteilen. Da NH_4 die einzige wasserl. N-Form war, die in allen Fällen in Boden u. Pflanzenteilen nachgewiesen wurde, so schreibt Vf. die günstige Einw. der Knöllchenbakterien auf Nichtleguminosen der Anwesenheit von NH_4 zu. (Soil Science **21**. 253—76. Agric. a. Mech. Coll. Texas.) TRÉNEL.

M. Jegorow und **F. Mackow**, *Verwendungs- und Wirkungsbedingungen der Phosphate auf der Schwarzerde.* III. *Dynamik von CaO und Fe_2O_3 + Al_2O_3 des Bodens*

und die sie beeinflussenden Bedingungen. Es wurde die Feuchtigkeit, die Porosität, der wasserlösliche Anteil, der Gehalt an CaO u. Sesquioxyden des Bodens (Schwarzerde) zu verschiedenen Jahres- u. Tageszeiten u. in verschiedenen Tiefen untersucht. Die Porosität, d. h. das Verhältnis des Vol. der eingeschlossenen Luft zum Gesamtvol., beträgt 49—55%. Der wasserlösliche Anteil in der höchsten Schicht (0—2 cm) ist um so größer, je feuchter die Schicht, in der tiefsten Schicht (15—20 cm) ist um so geringer, je feuchter die Schicht. Der Gehalt an $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ nimmt ab, wenn der CaO-Gehalt zunimmt. Das Maximum des wasserlöslichen Ca fällt für die obere Schicht auf die heißesten Stunden, für die tiefste Schicht auf die Abendstunden. Die Temperaturerhöhung (17—34°) verringert die Konz. des Ca im wss. Auszug aus feuchter Schwarzerde; die Feuchtigkeitszunahme erhöht dieselbe. (Journ. Chimique de l'Ukraine **2**. Techn. Teil. 7—37. Charkow, Landw. Versuchsst.) BIKERMAN.

M. Jegorow, *Kalkphosphorit von Isüm und die Pflanze bei verschiedenen Feuchtigkeitsbedingungen des Bodens.* Eine hohe Feuchtigkeit des Bodens erhöht die Wirksamkeit des Phosphorits (aus den Lagerstätten von Isüm). Beispiel 1. Lehmige Schwarzerde, Hafer. Der Ertrag wird durch $NaNO_3$ ($^1/_4$ der normalen Gabe) u. Phosphorit gegen den bei ausschließlicher $NaNO_3$-Gabe ($^1/_4$ der normalen) um 0% erhöht, wenn die relative Feuchtigkeit des Bodens 60% betrug, um 42%, wenn sie 75% war. Beispiel 2. Der Sommerweizen, der sonst gegen Düngemittel recht unempfindlich ist, gab bei dem Feuchtigkeitsgrad 110—115% eine vierfache Ertragssteigerung bei der N-P-Düngung, der Phosphorit erwies sich dabei gleichwertig mit dem $CaHPO_4$. — Der mit Phosphorit gedüngte Boden erhält — im Gegensatz zum mit $NaNO_3$ gedüngten — seine Ergiebigkeit auch bei der nächsten Saat. — Für Gerste ist die Phosphoritdüngung am wirksamsten bei dem Feuchtigkeitsgrad von 80%. (Journ. Chimique de l'Ukraïne **2**. Techn. Teil. 40—49.) BIKERMAN.

C. Wehmer, *Biochemische Zersetzung des Kohlenoxyds.* Leuchtgas verliert in Berührung mit eingestellten Topfpflanzen seinen *CO*-Gehalt. Vf. hat festgestellt, daß die Wrkg. eine biochem. ist, denn sie bleibt aus bei Verwendung von getrockneter, feuchter, sterilisierter oder mit antisept. Stoffen getränkter Topferde. Es wurden aus *Böden* verschiedener Herkunft eine Anzahl Bakterien isoliert, von denen eine Art das Vermögen der CO-Zers. in besonderem Grade besaß. Bei Ggw. von Luftsauerstoff erfolgt weitgehende Oxydation auch der anderen Gasbestandteile; CH_4, H_2, CN- u. S-Verbb. u. Bzl. wurden zerstört. Im Gegensatz zu höheren tier. Organismen sind *grüne Pflanzen* u. *Mikroorganismen* gegen CO völlig unempfindlich. — Andere Bakterienarten verursachen bei Abwesenheit von O_2 eine anaerobe Zers. des CO. Es wird H_2S aus den in der Erde vorhandenen Sulfaten gebildet nach:

$$4\,CO + H_2SO_4 = 4\,CO_2 + H_2S.$$

Denkbar wäre auch eine Zwischenrk. über COS. H_2 oder CH_4 bewirken keine derartige Oxydoreduktion. Entgegengesetzte Literaturangaben bzgl. H_2 konnten nicht bestätigt werden. Die Red. der Sulfate scheint demnach an das Vorhandensein von CO gebunden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 887—90. Hannover, Techn. Hochsch.) SIE.

V. M. Mossévi, *Der Einfluß von Konfri, Marog und Tafla auf die biologischen Bodeneigenschaften.* Freiland- u. Topfverss. zeigen, daß „Konfri" N-Verlust verursacht. „Tafla" u. „Marog" enthalten fast keinen organ. N. (Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **55**. 193—94.) TRÉNEL.

Adalbert Becker, *Über den Einfluß der Samenbehandlung mit Reizchemikalien auf die Keimung und das Wachstum.* Keimverss. mit Weizen erweisen die stimulierende Wrkg. besonders der Sulfate mit einem Schwellenwert von 0,1% bei 4-std. Einw. Von den Nitraten erwies sich das Mn-Salz, von organ. Verbb. *Chlorphenolquecksilber*, *Pyrogallol*, *Asparagin*, *Diastase* u. *Pepsin* wirksam. Chloride u. As-Verbb. waren unwirksam. Auf das Wachstum u. den Ertrag von Weizen, Roggen, Gerste, Mais, Hirse, Kartoffeln, Bohnen, Buchweizen, Kohlrabi, Senf u. Spinat blieb die Stimu-

lation jedoch ohne jeden Einfluß. Stimulation darf nicht mit Saatgutdesinfektion verwechselt werden. Diskussion, ob der Chemismus der Stimulation in Oxydationsvorgängen oder in enzymat. Prozessen zu suchen sei. (Landw. Jahrbb. **63**. 501—52. Bonn-Poppelsdorf, Landwirtsch. Hochschule.) Trénel.

K. Friederichs, *Über die Frage der chemischen Bekämpfung des Kaffeeschädlings Stephanoderes hampei.* Wiedergabe einer bereits in holländ. Sprache veröffentlichten Abhandlung, aus der die Vorbedingungen u. Schwierigkeiten einer chem. Bekämpfung des genannten Schädlings hervorgehen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **67**. 36—40. Rostock.) Spiegel.

R. W. Thatcher und **Leon R. Streeter**, *Die Klebkraft von Schwefel in Schädlingsbekämpfungsmitteln auf dem Laubwerk.* Die Klebkraft des Schwefels wird durch „Kayso" (Ca-Casein) erhöht. (New York State Agricult. Experiment Station. Technical Bull. **116**. 15 Seiten. 1925.) Trénel.

F. Reichert, *Einige chemisch-landwirtschaftliche und technologische Probleme des Landes (Argentinien).* Vf. berichtet über seine Unterss. über die Zus. einer Reihe von *Futterpflanzen* zur Feststellung ihres Nährwertes, ohne indessen genauere Angaben zu bringen. — Ein anderer Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Unters. einiger argentin. *Hölzer* (Notofagus Dombeyi, Lomatia obligua, Fitzroya Patagonia). Vf. kommt dabei zu dem Ergebnis, daß Notafagus D. sich nach Auslaugen der in großer Menge vorhandenen Gerbstoffe gut als Nutzholz eignen würde. Da der Baum häufig vorkommt, wäre die Gewinnung der Gerbstoffe von Bedeutung. Diese haben die Eigenschaft, das Leder nicht zu färben. — Aus der Rinde von Lomatia o. isolierte Vf. einen färbenden Stoff der Zus. $(C_5H_5O_2)_n$, F. 198°. Auch das Holz von Lomatia o. enthält einen roten Farbstoff. — In Fitzroya p. erkennt Vf. ein äußerst wertvolles Holz, er gibt indessen nur die physikal.-mechan. Eigenschaften dieses Baumes an. (Anales Asoc. Quim. Argentina **13**. 407—30. 1925.) Hantke.

N. R. Ellis und **O. G. Hankins**, *Untersuchungen bei der Mästung von Schweinen. I. Bildung von Fett beim Ferkel bei einer ziemlich fettarmen Ernährung.* Fettbildung beim Schwein bei einer fettarmen Ernährung (Mais). Die Vermehrung des Fettdepots findet größtenteils durch Umwandlung von Kohlehydraten u. Proteinen des Körpers zu Fett statt. Hierbei ist der Prozentgehalt der gesätt. Fettsäuren erhöht, der Prozentgehalt der Linolsäure vermindert; der Gehalt an Ölsäure bleibt annähernd konstant. Aus der Veränderung in der Zus. des Körperfetts ergibt sich eine Verminderung der Jodzahl u. des refraktometr. Index u. ein Anstieg des F. (Journ. Biol. Chem. **66**. 101 bis 122. 1925.) Hirsch-Kauffmann.

Teodor Saidel, *Bemerkungen zur Frage der Kohlensäuredüngung.* Anregung, bei der Unters. des CO_2-Faktors, die Lichtintensität durch Verwendung von Euphosglas zu dosieren u. ultraviolette Strahlen abzufangen. (Analele Academ. Române **10**. 41—43. Sep.) Trénel.

S. Gericke, *Ein verbesserter Apparat zur Bestimmung der Hygroskopizität.* Der zur Best. der *Hygroskopizität* z. B. für *Bodenunterss.* verwendete *Exsiccator* wird in verbesserter Ausführung von der Firma Robert Mittelbach in Göttingen hergestellt. Der neue App. besteht vollständig aus Glas, ist dadurch übersichtlich u. durchsichtig u. gewährt größere Sicherheit u. Bequemlichkeit bei der Ausführung der Best. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 611—12. Oldenburg.) Jung.

O. Engels, *Vergleichende Untersuchungen über die Feststellung der wurzellöslichen, bezw. leicht aufnehmbaren Phosphorsäure im Boden nach verschiedenen neueren Verfahren.* Die vergleichende Unters. der Verff. Lemmermann u. Neubauer ergab prakt. Übereinstimmung der Ergebnisse. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. **5**. 208—13. Speyer, Vers.-Stat.) Trénel.

Helmut Kruppa, *Eine Studie über das Bodenuntersuchungsverfahren nach Prof. Neubauer, Dresden.* Die Neubauer-Methode ist geeignet, grobe qualitative Unterschiede

im Nährstoffgehalt der Böden kenntlich zu machen. Verschiedene Pflanzen nehmen verschiedene Mengen K u. P aus dem gleichen Boden unter gleichen Bedingungen auf. Die Bodenrk. ist bei Roggen ohne Einfluß auf die Nährstoffaufnahme. Der blinde Vers. ist von ausschlaggebender Bedeutung. Steigende Wassermengen verursachen erhöhte K- u. P-Aufnahme, diffuses Licht vermindert sie. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A] **7**. 73—126. Breslau, Univ.) Trénel.

Gerlach, *Das Mitscherlichsche Verfahren zur Bestimmung des Düngerbedürfnisses der Böden.* (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Dünung Abt. B. **5**. 218—19. — C. **1926**. I. 3354.) Trénel.

Hermann Plauson, Hamburg, *Düngemittel.* Kalihaltige Mineralien, Rohphosphate u. andere geeignete Stoffe oder Gemische von ihnen werden, zweckmäßig unter Zusatz von Dispersionsmitteln, wie alkal. reagierenden Stoffen, Schutzkolloiden u. dgl., mit viel W. bei erhöhter Temp. u. erhöhtem Druck in Kolloidmühlen vermahlen. (**N. P. 39 804** vom 21/2. 1922, ausg. 29/9. 1924.) Kühling.

F. Tharaldsen und **Egil Lie**, Kristiania, *Düngemittel.* Kalkstickstoff wird mit soviel H_3PO_4 behandelt, daß der vorhandene CaO u. die nicht in Form von Calciumcyanamid vorhandenen Verbb. in l. Caliumphosphat verwandelt werden. (**N. P. 39 805** vom 22/1. 1923, ausg. 29/9. 1924.) Kühling.

Norsk Hydro-Elektrisk-Kvaelstofaktieselskab, Kristiania, *Behandlung säurelöslicher kalihaltiger Erze.* Die feingepulverten Erze, besonders Leucit, werden mit Lsgg. von Harnstoffsalzen, Nitrat, Sulfat oder (besonders) Phosphat behandelt. Diese wirken wie Säuren u. man erhält ein Erzeugnis, welches das Kali in l. Form enthält u. nach dem Trocknen unmittelbar als *Düngemittel* verwendet werden kann. (**N. P. 40 027** vom 29/5. 1923, ausg. 29/10. 1924.) Kühling.

John T. Fetherston, Cuylerville, V. St. A., *Behandlung von Müll oder dgl.* Der Müll wird zur Beseitigung störender Gerüche usw. mit Steinsalzlsg. besprüht. (**A.P. 1 576 106** vom 27/2. 1924, ausg. 9/3. 1926.) Oelker.

John T. Fetherston, Cuylerville, V. St. A., *Behandlung von Müll und Abfallstoffen.* Dem Müll wird ein Gemisch von Kochsalz u. Kalk zugesetzt. (**A. P. 1 576 105** vom 27/2. 1924, ausg. 9/3. 1926.) Oelker.

Gerhard Hoyermann, Hamburg, und **N. V. Humus-Syndicaat**, 's-Gravenhage, Niederlande, *Nährmittel für die Mikroorganismen des Bodens.* Zu dem Ref. nach D. R. P. 388800; C. **1924**. II. 232 ist folgendes nachzutragen: Außer *Torf* u. *Braunkohle* können auch *Holz, Stroh* oder *Bagasse* als Ausgangsstoffe Verwendung finden. Z. B. wird *Bagasse* mit H_2SiF_6 u. NH_4-Persulfat im Rührwerkautoklaven unter Einleiten von überhitztem Dampf 1 Stde. gerührt, wobei der Druck auf 8 at steigt. — Analog kann man beim Erhitzen von *Maiskolben* oder *Maisstroh* mit H_2SO_4, W. u. MnO_2 unter Druck von 15 at auf 200° Nährmittel für die Bodenbakterien erhalten. Mit besonderem Vorteil läßt sich zum Aufschließen der Pflanzenstoffe *Abfallschwefelsäure* von *der Sprengstoffherst.* benutzen, die bereits kleine Mengen HNO_3 enthält. (**Holl. P. 13 827** vom 29/12. 1923, ausg. 15/2. 1926.) Schottländer.

Chemische Fabrik Ludwig Meyer, Mainz, *Saatgutbeize.* Kurzes Ref. nach A. P. 1530280; C. **1925**. II. 493. Nachzutragen ist folgendes: Außer HCl können andere, oberhalb 100° sd. u. mit W. in einem weiteren Verhältnis als 1: 15 mischbare Säuren, wie konz. H_2SO_4, ferner hygroskop. oder sirupöse Stoffe, wie Glykolsäurenitrit oder Glycerin, dem CH_2O u. gegebenenfalls anderen Fungiciden, wie $HgCl_2$, sowie indifferenten Stoffen beigemischt werden. — Durch den Zusatz der Säuren oder der hygroskop. oder sirupösen Stoffe wird die Polymerisation des CH_2O auf dem Saatgut verhindert u. gleichzeitig die Beizwrkg. des ersteren erhöht. (**D. R. P. 423 466** Kl. 45l vom 8/11. 1922, ausg. 4/1. 1926. **F. P. 28 916** vom 17/4. 1924, ausg. 9/5. 1925. **Zus. zu F. P. 565 198; C. 1924. I. 2395.**) Schottländer.

Erben des August Wilhelm Beer, Köln-Mülheim, *Saatgutbeize.* Man verwendet hierzu Gemische von *Zellstoffablaugen* u. *Teeren* oder von deren Bestandteilen, vorteilhaft nach vorheriger Erhitzung des Gemisches. — Zur Beseitigung der klebrigen Eigenschaften dieser Gemische setzt man Öle mineral., pflanzlicher oder tier. Herkunft zu. — Die mit W. verdünnbaren Prodd. trocknen zu einer porösen, für W. u. Gase durchlässigen Schicht auf den Samen ein, sind gegen Infektionen u. gleichzeitig gegen Vogelfraß wirksam u. erhalten ihre Wrkg. genügend lange gegen Einflüsse der Atmosphärilien. Zur Steigerung der Keimfähigkeit können organ. Metallsalze mit gutem Erfolge zugesetzt werden. Man mischt z. B. *Sulfitablauge,* 30 Bé, mit *Steinkohlenteer* u. *Mineralöl,* — bezw. *Sulfitablauge,* 20 Bé, mit *Reinteer, Anthracenöl* u. *Mineralöl,* — bezw. *Sulfitablauge,* 30 Bé, mit *Teeröl,* D. 1,01—1,025, *Reinteer* u. *Ricinusöl,* — bezw. *Sulfitablauge,* 30 Bé, mit *Teeröl,* D. 1,045—1,050, *Teer* u. *Mineralöl,* — bezw. *Sulfitablauge,* 30 Bé, mit *Teeröl,* D. 1,085—1,095, *Ricinusöl* u. *stinkendem Tieröl,* — bezw. *Sulfitablauge,* 30 Bé, mit *Reinteer.* Es können auch *chlorierte Teeröle,* ferner an Stelle der Sulfitablauge *Natronzellstoffablauge* Verwendung finden. (**D. R. P. 423646** Kl. 451 vom 21/9. 1920, ausg. 8/1. 1926.) Schottländer.

August Wilhelm Beer, Köln-Mülheim, *Pflanzenschutzmittel und Saatgutbeizen,* gek. durch die Verwendung von Gerbextrakten oder von Eiweiß fällenden Stoffen mit gerbenden Eigenschaften, ausgenommen Aldehyde. — Z. B. töten 0,25—0,5%ig. wss. Lsgg. von *Protocatechusäure, Gallussäure* oder *Pyrogallol* Pilzsporen bereits nach 10—20 Min. ab. In W. unl. Gerbsäuren verwendet man in geeigneten organ. Lösungsmitteln gel. oder macht sie durch Zusatz kleiner Mengen H_2SO_4 in W. l., wie z. B. die *Ellagsäure.* — Die fungicide Wrkg. der gerbenden Stoffe kann durch Zusatz von ihre Diffusionsfähigkeit erhöhenden Mitteln, wie Mineralsäuren, organ. Säuren, Äthern, Ketonen odr Salzen, verstärkt werden. Derartige Zusätze erhöhen auch die Wrkg. bereits bekannter Fungicide, wie $CuSO_4$, Cu-Acetat oder $HgCl_2$. Z. B. tötet eine 0,5%ig. $CuSO_4$-Lsg., die noch 0,1% $Cl \cdot CH_2CO_2H$ enthält, Steinbrandsporen bereits nach 8—10 Min. ab, während eine reine $CuSO_4$-Lsg. hierzu 15—16 Stdn. benötigt. Eine 0,5%ig. reine *Tanninlsg.* entspricht in der fungiciden Wrkg. einer solchen, in der $^9/_{10}$ des Tannins durch *Glykolsäure* oder $Cl \cdot CH_2CO_2H$ ersetzt sind. — Durch Zusatz von *Phenol, Acetin, Sulfitcelluloseablauge* oder *Pentosanen* kann die Benetzbarkeit der Pflanzenteile durch die Gerblsgg. verbessert werden. — Um die Pflanzen oder das Saatgut vor Angriffen tier. Schädlinge, wie Nagetieren oder Vögeln, zu schützen, kann man den obigen Mitteln außerdem noch geringe Mengen von *Naphthensäuren* oder deren Salzen in Lsg. oder geeigneter Emulsion zusetzen. (**F. P. 580438** vom 5/1. 1923, ausg. 6/11. 1924.) Schottländer.

Chemische Fabrik Ludwig Meyer, Mainz, *Saatgutbeize,* bestehend aus Hg-Salzen u. Phenol, mit oder ohne Zusatz anderer fungicider Mittel, inerter Stoffe oder A. — Z. B. mischt man $HgCl_2$, krystallisiertes Phenol u. Kaolin oder Kieselgur, bezw. $HgCl_2$, krystallisiertes Phenol u. A. Man behandelt das Saatgut während $^1/_2$ Stde. mit 0,75%ig. Lsgg. des Mittels. Gegenüber sporenfreiem Saatgut wirken die Prodd. stimulierend. (**F. P. 582319** vom 3/6. 1924, ausg. 16/12. 1924.) Schottländer.

Charles J. Graff und **Edward Childress**, Oakland, California, übert. von: **George C. Richards**, Berkeley, California, V. St. A., *Insekticides Mittel.* Tier. Fett oder vegetabil. Öl wird erwärmt u. mit S u. Carbolsäure vermischt. Das h. Gemisch wird in durch Erwärmen dünnfl. gemachten Fichtenteer gegossen u. das Ganze gründlich vermischt. — Zum Gebrauch wird das Mittel erwärmt u. h. zum Anstreichen von Baumstämmen u. -zweigen verwendet. Es verhindert das Faulen der Hölzer u. vernichtet Käfer, Bohrwürmer u. andere Schädlinge. (**A. P. 1580332** vom 2/9. 1924, ausg. 13/4. 1926.) Schottländer.

Frank W. Barber, Nashville, Tennessee, V. St. A., *Insektenvertilgungsmittel,* bestehend aus Paraffinöl, Petroleum, Mirbanöl, Citronellöl, Flöhkrautöl u. etwas

Naphthalin. — Das Mittel dient zum Bespritzen von Tieren, um sie gegen Fliegenstich zu schützen. Schädliche Nebenwrkgg. auf Haut u. Haare der Tiere übt die an sich reizlose Fl. nicht aus. Paraffinöl u. Petroleum wirken insekticid, während die äth. Öle durch ihren Geruch die Fliegen vertreiben. (**A. P. 1 580 992** vom 17/6. 1924, ausg. 13/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Rudolph van Heuckelum, Sydney, Neu Süd-Wales, Australien, *Mittel zum Abwehren von Schmeißfliegen.* bestehend aus Na_2CO_3, As_2O_3, $CuSO_4$, W., tier. Fett (Talg), Petroleum u. Pflanzenkohle. — Man löst Na_2CO_3, $CuSO_4$ u. As_2O_3 in wenig W. u. mischt die konz. Lsg. gründlich mit dem Talg u. Petroleum, sowie etwas Pflanzenkohle zur Färbung. Die Salbe wird Schafen u. anderen Tieren eingerieben, um sie gegen die Angriffe der Schmeißfliege widerstandsfähig zu machen u. etwa vorhandene Fliegenlarven abzutöten. Gleichzeitig wirkt das Mittel heilend gegen die Stiche der Fliege. (**Aust. P. 17 261** vom 10/4. 1924, ausg. 16/4. 1925.) CCHOTTLÄNDER.

Léon Lombard-Gerin, Lyon, *Herstellung von kolloidalem Kupfer, insbesondere für Desinfektionszwecke.* (**D. R. P. 428 245** Kl. 30i vom 22/7. 1923, ausg. 29/4. 1926. F. Prior. 19/10. 1922. — C. **1923**. IV. 821.) KÜHLING.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

L. Rocaut, *Das Agglomerieren von Feinerzen auf dem Werk zu Trinek (Tschecho-Slowakei).* Die auf dem Hüttenwerk zu Trinek vorhandene Anlage arbeitet nach dem Drehrohrofenprinzip. Als Vorteil werden dieser Anlage nachgerühmt: selbsttätiges u. mechan. Arbeiten, geringe Arbeiterzahl, niedrige Selbstkosten u. günstiges Verh. des Agglomerates im Hochofen. Behandelt werden Erzstaub u. sonstige Feinerze, schwed. Konzentrat u. Pyrit. Die Leistungsfähigkeit der beiden vorhandenen Öfen — der Einbau eines dritten Ofens ist in Aussicht genommen — beträgt 200 t je Tag. Der Koksverbrauch ist gering. (Rev. de Métallurgie **23**. 292—94.) KALPERS.

Jaroslav Milbauer und **Jaroslav Tuček**, *Über die Reaktion* $R_mS_n + 2n(SO_2) \rightarrow R_m(SO_4)_n + n\,S_2$. *Ein Beitrag zum Chemismus des Röstens einiger Erze.* Künstlich bereitete Sulfide u. auch einige Erze wurden im SO_2-Strome geglüht. Mit Ausnahme des HgS, das unverändert destillierte, reagierten sämtliche Sulfide gemäß dem oben angeführten Schema. Doch spielt sich die Rk. bei Al, Cr, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Sn u. Cd erst bei Tempp. ab, bei denen die Sulfate bereits erheblich unter B. der Oxyde dissoziieren. Bei Sb, Bi, Cu u. Pb tritt auch das Element selber als Nebenprod. auf. Bei den Alkalien u. alkal. Erden entstehen die Sulfate ohne Neben- oder Folgerkk., bei Na schon unterhalb 300°. Mg ergibt bei 600° eine 100%ig. Ausbeute (Rk.-Dauer ist nicht angegeben). (Chem.-Ztg. **50**. 323—25.) HEIMANN.

André Reynaud, *Ein amerikanisches Großstahlwerk. Beschreibung der Werksanlagen in Indiana Harbor der Inland Steel Co.* Es wird eine ausführliche Beschreibung der umfangreichen Hochofenanlagen, Stahl- u. Walzwerke, der Koksöfen, Kraftzentralen usw. nebst ihrer Leistungsfähigkeit, Fördereinrichtungen u. ihrer Gesamtanordnung gegeben. (Rev. de Métallurgie **23**. 277—91. 331—41.) KALPERS.

L. Popow, *Untersuchung der oxydativen Erhitzung von Chromeisenstein mit Kalk und Soda.* 1 Teil *Chromit* wurde mit x Teilen Kalk u. y Moll. Soda auf 1 Atom Chrom geglüht, das Prod. zuerst mit W., dann mit verd. Säure ausgelaugt u. der in den wss. bezw. sauren Auszug übergehende Bruchteil des Chroms bestimmt. Außer x u. y wurden die Feinheit des Mahlens, die Temp. u. der Cr-Reichtum des Chromits verändert u. ihre Wrkg. auf die Ausbeute festgestellt. Vfs. Schlußfolgerungen: 1. Unter sonst gleichen Umständen ist die Aufschließung reicherer Erze vorteilhafter, weil die Oxydation der Cr-armen Erze langsamer verläuft u. die Ausbeute (auf das Cr des Erzes bezogen) geringer ist. 2. Während Soda zur B. von Na_2CrO_4 dient, neutralisiert der Kalk die sauren Beimengungen (SiO_2, Al_2O_3) des Erzes u. verhindert das Zusammenbacken des Gemisches. 3. Bei Verarbeitung armer Erze sollen sie möglichst fein zermahlen werden

(es wurden Siebe verwendet bis 40 000 Maschen pro 1 Quadratzoll); y soll $= 1$ sein; x nicht höher als 0,8, wenn der Cr_2O_3-Gehalt des Rohmaterials zwischen 30 u. 40% liegt; die günstigste Erhitzungstemp.: 1200°, sonst muß das Reaktionsgemisch länger geglüht werden, als das im Falle reicherer Erze. 4. Bei der Aufschließung von reichen Erzen genügt das Durchschütteln durch ein Sieb mit 14400 Maschen pro Quadratzoll; $y = 0,8$; $x = 0,9$, wenn das Erz 40—50% Cr_2O_3 enthält, $x = 1,2$—1,3, wenn das Rohmaterial noch reicher ist; die Erhitzungstemp.: 1100°. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **2**. 465—74.) BIKERMAN.

Jean Valentin, *Beitrag zur Untersuchung der ternären Legierungen.* (Vgl. Rev. de Métallurgie **23**. 209; C. **1926**. I. 3428.) Die Unters. der *Al-Mg-Cd-Legierungen* findet ihren Abschluß in dem Dreiecksdiagramm, das sich auf Grund mehrerer Verff. ergab. Mit Hilfe der therm. Analyse wurde die Schmelze u. ein Teil der festen Lsg., mit Hilfe der therm.-dilatometr. Analyse gewisse Stellen der festen Lsg. bestimmt u. schließlich durch die Metallographie die nach den genannten Verff. erhaltenen Ergebnisse ausgelegt. Durch die Änderung der Härte- u. Anlaßbedingungen konnte nachgewiesen werden, daß in *Al*-reichen Legierungen 1 oder 2 Atome *Mg* durch die gleichen Anteile von *Cd* ersetzt werden können, ohne daß die mechan. Eigenschaften sich merklich ändern, ferner daß man in *Mg*-reichen Legierungen 1—2 Atome *Al* durch gleiche Mengenverhältnisse von *Cd* ersetzen kann. Die Unters. des Gemisches $MgCl_2$-KCl-$BaCl_2$ ergab einen theoret. bemerkenswerten Fall des ternären Systems, aus dem die Bedeutung hervorgeht, die in der Aufstellung des Erstarrungsdiagrammes liegt. (Rev. de Métallurgie **23**. 295—314.) KALPERS.

Paul Gredt, Luxemburg, *Herstellung von Eisen aus oolithischen und pulverförmigen Erzen.* (Teilref. nach E. P. 240165 vgl. C. **1926**. I. 1280.) Die Red. der Erze u. das Ausschmelzen des gebildeten Fe erfolgt in verschiedenen Öfen, von denen der Schmelzofen nur 6,5 m hoch zu sein braucht. Die Red. wird bei Tempp. ausgeführt, bei denen keine Sinterung eintritt; sie erfolgt innerhalb eines Etagenofens, den die Mischung von Erz u. Kohle unter der Einw. von Rührflügeln in der Richtung von oben nach unten durchwandert. Die Red. im ersten Ofen geschieht mittels Generator-, Hochofengase bezw. CO, welches bei der Herst. von CaC_2 oder anderen Verff. entfällt oder bei dem der Red. folgenden Ausschmelzen des gebildeten Fe gewonnen wird. Zur Regelung der Temp. des Gases wird zweckmäßig zwischen Reduktions- u. Schmelzofen eine besondere Vorr. eingeschaltet. (**F. P. 603 188** vom 16/9. 1925, ausg. 10/4. 1926. Luxemb. Priorr. 16/9. u. 10/11. 1924.) KÜHLING.

Henry Squarebrigs Mackay, London, *Rösten von Erzen.* (**D. R. P. 428 059** Kl. 40a vom 25/4. 1923, ausg. 24/4. 1926. E. Prior. 19/5. 1922. — C. **1924**. I. 2739.) KÜ.

Gewerkschaft Lutz III, Berlin, *Erzeugung von kalt erblasenem Roheisen*, dad. gek., daß der Hochofen mit k. Gebläsewind betrieben wird, dessen Sauerstoffgehalt über dem der atmosphär. Luft liegt. — Das Verf. bedingt geringen Koksverbrauch bei hoher Ofenleistung u. Erhöhung des Heizwertes der Abgase. (**D. R. P. 428 742** Kl. 18a vom 22/1. 1924, ausg. 10/5. 1926.) KÜHLING.

Carl Flössel, Düsseldorf, und **Eisen- & Stahlwerke Hoesch A.-G.**, Dortmund, *Erzeugung von Roheisen und Stahl* nach Patent 381006, wobei das im Hochofen erzeugte Roheisen vor dem Einsatz in die Martinöfen durch Windfrischen, gegebenenfalls unter Zusatz von O_2 vorbehandelt wird, dad. gek., daß die beim Vorfrischen entfallenden, CO enthaltenden h. Abgase zur unmittelbaren Erzred. mitverwendet werden. — Gegenüber dem bekannten Verf., in Birnen zu frischen u. die Abgase in besondere Erzreduktionsräume zu leiten, werden große Ersparnisse an Wärme u. Zeit erzielt. (**D. R. P. 428 755** Kl. 18b vom 27/5. 1924, ausg. 15/5. 1926. **Zus. zu D. R. P. 381 006; C. 1923. IV. 876.**) KÜHLING.

Aktiebolaget Ferrolegeringar, Stockholm, *Herstellung von rostfreiem chromhaltigen Eisen oder Stahl.* (**D. R. P. 428 756** Kl. 18b vom 29/8. 1923, ausg. 10/5. 1926. Schwed. Prior. 28/8. 1922. — C. **1924**. II. 2296.) KÜHLING.

Walther Mathesius und **Hans Mathesius**, Charlottenburg, *Erzeugung von kohlenstoffreiem Titanstahl* auf aluminotherm. Wege nach Patent 408668, dad. gek., daß zur Red. der TiO_2 an Stelle von Al Mg oder ein magnesiumähnliches Metall der Alkali- oder Erdalkalimetallgruppe für sich allein oder in Legierungen mit Fe verwendet wird. — Das Mg besitzt größere Reaktionsenergie als das Al. (**D. R. P. 421 477** Kl. 18b vom 25/3. 1921, ausg. 19/12. 1925. **Zus. zu D. R. P. 408668; C. 1926. I. 1025.**) KÜHLING.

Dirk Croese und **William Alexander Loke**, England, *Herstellung von Metallen und Legierungen aus fein verteilten Rohstoffen,* z. B. Eisentitansanden. Die Rohstoffe fallen in Form eines Regens durch einen oder mehrere Lichtbögen in einen mit einem Reduktionsmittel, besonders Kohle, gefütterten, drehbaren Tiegel mit feuerfesten Wänden. Man kann auch die gegebenenfalls mit Kohle o. dgl. gemischten Rohstoffe durch ein mit Kohle gefüttertes Rohr, in dessen Innerem eine Anzahl übereinander angeordneter Lichtbögen brennen, in ein schalenförmiges Gefäß fallen lassen. Am Boden dieses Gefäßes, bezw. des erstgenannten Ofens sammelt sich das Metall bezw. die Legierung, z. B. *Titanstahl,* darüber schwimmt die Schlacke. (**F. P. 603 117** vom 12/9. 1925, ausg. 9/4. 1926.) KÜHLING.

Matthew Atkinson Adam, London, *Regeln der Zusammensetzung der Ausziehlösung von Zinn aus verzinntem Schrott* nach Patent 372599, 1. dad. gek., daß regelbare Mengen von Cl_2 der kreisenden Lsg. zugebracht u. darin absorbiert werden. — 2. dad. gek., daß das Zubringen u. Absorbieren an oder nahe derjenigen Stelle erfolgt, wo die Entzinnungsrk. Platz greift. — Innerhalb gleicher Zeiten liefert das Verf. größere Ausbeuten als das Verf. gemäß dem Hauptpatent. (**D. R. P. 428 214** Kl. 40a vom 12/12. 1923, ausg. 4/5. 1926. **Zus. zu D. R. P. 372599; C. 1923. IV. 20.**) KÜHLING.

Metallochemische Werke Rodleben, A.-G., Deutschland, *Bleifreies Zinn aus Zinn und Blei enthaltenden Erzen.* Die Erze werden mit HCl enthaltender Chlorid-, z. B. Kochsalzlsg. ausgezogen, wobei prakt. das gesamte Pb, aber das Sn auch nicht spurenweise in Lsg. geht. (**F. P. 603 474** vom 21/9. 1925, ausg. 16/4. 1926.) KÜHLING.

Metallochemische Werke Rodleben A.-G., Deutschland, *Behandeln von Blei, Zink und Zinn enthaltendem Staub.* Der z. B. beim Verblasen von Altkupfer entfallende Staub wird zunächst mit HCl, dann mit Kochsalzlsg. u. zuletzt von neuem mit h. HCl ausgezogen. Es wird eine nur geringe Mengen von Zn u. Pb enthaltendes SnO_2 erhalten. (**F. P. 603 408** vom 18/9. 1925, ausg. 15/4. 1926.) KÜHLING.

Anaconda Copper Mining Co., übert. von: **Frederick Laist** und **Frederick F. Frick**, Anaconda, V. St. A., *Elektrolytische Gewinnung von Kupfer aus Erzen.* Die Erze werden in bekannter Weise mit Säure, vorzugsweise H_2SO_4, ausgezogen, die Lsg. mittels passender Mengen fein gepulverten Kalksteines von dem größten Teil des vorhandenen Fe, einem beträchtlichen Teil des gel. Al u. prakt. dem gesamten P, As u. Sb befreit, vom Nd. geschieden u. elektrolysiert. (**A. P. 1580614** vom 23/10. 1925, ausg. 13/4. 1926.) KÜHLING.

Vereinigte Aluminium-Werke A.-G., Deutschland, *Öfen für die Herstellung von Aluminium und Leichtmetallen durch Schmelzflußelektrolyse.* Der als Kathode dienende, schalenförmige Ofenraum besteht aus Fe u. ist mit Graphit gefüttert. Er wird um seine senkrechte Achse hin u. her oder nur in einer Richtung gedreht. Er wird mit einem Deckel abgeschlossen, der verschließbare Beschickungsöffnungen u. ein Entlüftungsrohr besitzt. Mehrere als Anoden dienende Elektroden befinden sich unterhalb des Deckels. (**F. P. 603 726** vom 28/9. 1925, ausg. 22/4. 1926. D. Prior. 7/10. 1924.) KÜHLING.

Erich Schmid, Frankfurt a. M., *Aluminiumartige Werkstücke und Baustoffe,* 1. dad. gek., daß aus feinem Aluminiumpulver oder -spänen unter Anwendung von Druck

Preßlinge hergestellt u. diese dann in reiner Stickstoffatm. oder reinem Stickstoffstrom bis weit über den F. von Al erhitzt werden. — 2. dad. gek., daß die Herst. der Preßlinge unter Anwendung eines Druckes von mindestens 5000 kg/qcm erfolgt. — 3. dad. gek., daß die bei der Erhitzung der Preßkörper in der Stickstoffatm. verwendete Temp. den F. des Al nicht übersteigt. — Man kann auch zunächst bis dicht unterhalb des F. des Al u. dann bis etwa 1000° weiter erhitzen. (**D. R. P. 425 451** Kl. 40b vom 21/3. 1924, ausg. 18/2. 1926.) KÜHLING.

Herbert Jeglinski, Charlottenburg, *Scheidung von in flüssigem Zustande legierten oder gelösten Stoffen durch Anwendung von Zentrifugalkraft* nach Patent 414657, dahin erweitert, daß diejenige Zone des Zentrifugiergefäßes, an die im Verlauf der Erstarrung die Mutterlauge bezw. das Eutektikum infolge ihrer D. wandert, vor Wärmeverlusten möglichst geschützt wird, während die Wärmeentziehung in derjenigen Zone des Zentrifugiergefäßes erfolgt, in der sich die primären Krystalle infolge ihrer D. ansammeln. — Die Scheidung erfolgt leichter als gemäß dem Hauptpatent. (**D. R. P. 428 552** Kl. 40a vom 22/6. 1922, ausg. 10/5. 1926. **Zus. zu D. R. P. 414657; C. 1925. II. 1387.**) KÜHLING.

Hampus Gustaf Emrik Cornelius, Schweden, *Eisen- und Stahllegierungen.* Erze des Eisens oder anderer Metalle der Eisengruppe werden sehr fein gepulvert u. mit derjenigen Menge Kohle, welche zur Red. u. zum Beladen der Legierung mit dem gewünschten Gehalt an C ausreicht, gemischt u. die Mischung, gegebenenfalls unter Zusatz eines Bindemittels zu Briketts gepreßt; ebenso verfährt man mit dem Erz des oder der Metalle, welches mit dem Fe usw. legiert werden soll; man kann auch die Mischung sämtlicher Erze, von Kohle u. gegebenenfalls Bindemittel brikettieren. Die Mischungen werden im elektr. Ofen, zusammen oder in beliebiger Reihenfolge auf die Reduktionstemp. erhitzt, die erhaltene Legierung desoxydiert, z. B. mittels einer brikettierten Mischung von Manganerz u. Kohle, u. wenn erforderlich, durch Zusammenschmelzen mit der erforderlichen Metallmenge auf die gewünschte Zus. gebracht. (**F. P. 603 049** vom 10/9. 1925, ausg. 7/4. 1926. Schwd. Prior. 24/9. 1924.) KÜHLING.

Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Masing**, Berlin), *Bleilegierung, insbesondere für Kabelmäntel.* (**D. R. P. 428 656** Kl. 40b vom 21/7. 1922, ausg. 15/5. 1926. — C. **1924**. II. 544.) KÜHLING.

Shields & Moore, übert. von: **Thomas P. Shields**, New York, *Goldlegierung*, bestehend aus nicht wesentlich weniger als 70% Au, nicht weniger als je 15% Fe u. Ni, wobei die Menge des Fe mehr als die Hälfte der Menge des Ni betragen soll, gegebenenfalls bis 10% Cu u. einem als Reduktionsmittel wirkenden Element, welches, wie Mn oder Si leicht ein Oxyd von der Formel RO_2 bildet. (**A. P. 1 580 443** vom 15/5. 1924, ausg. 13/4. 1926.) KÜHLING.

Shields & Moore, übert. von: **Thomas P. Shields**, New York, *Goldlegierung.* Man schm. zunächst Cr, Cu, Zn u. gegebenenfalls Ag zusammen u. gibt diese Mischung zu geschmolzenem Au. Die Legierungen bestehen z. B. aus 40—60% Au, 20—50% Cu, 10—35% Zn, 0—15% Ag u. 1—10% Cr; sie zeichnen sich durch leichte Bearbeitbarkeit aus. (**A. PP. 1580444** vom 20/5. 1925, u. **1580445** vom 6/7. 1925, ausg. 13/4. 1926.) KÜHLING.

Alfred Fischer und **Igor Ratnowsky**, Bergisch Gladbach b. Köln, *Blankglühen von Metallen* durch Einbringung sauerstoffaufnehmender Mittel in den Glühtopf, 1. dad. gek., daß diese Mittel teilweise sich in geschlossenen Gefäßen befinden, die sich selbsttätig bei Erreichung einer bestimmten Temp. öffnen u. diese Mittel frei machen. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß für die Aufbewahrung der Mittel Gefäße verwendet werden, die sich bei der jeweils erforderlichen Temp. durch das Abschmelzen oder Verdampfen der Dichtungsmasse öffnen oder aus dieser letzteren M. hergestellt sind. — Das Verf. kann auch z. B. zur Erzeugung von Stein-

glasuren bei Salzzusätzen in keram. Öfen angewendet werden. (**D. R. P. 425 617** Kl. 18c vom 28/3. 1924, ausg. 22/2. 1926.) Kühling.

Carl Piel, Solingen, *Unschädlichmachung der explosionsartig wirkenden Zinkdämpfe beim Gießen von Kupferlegierungen*, insbesondere Messing, Neusilber u. Bronze, in ungetrockneten Formen, dad. gek., daß den Legierungen $^1/_2$ bis 3 u. mehr $^0/_0$ Al zulegiert wird. — Beim Gießen der Al enthaltenden Legierungen bilden sich sogenannte „Aluminiumhäute", welche die B. der Zinkdämpfe verhindern. (**D. R. P. 428 398** Kl. 31c vom 22/2. 1924, ausg. 1/5. 1926.) Kühling.

Gilbert Michel, Frankreich, *Lötmittel für das autogene Verschweißen von Magnesium und Magnesiumlegierungen.* Den üblichen, als Fluß-, Reduktions- u. Abbeizmittel dienenden Lötmitteln für Al, welche neben anderen Bestandteilen LiCl enthalten, wird MgF_2 u. NH_4Cl, zweckmäßig 8—15$^0/_0$ MgF_2 u. 10—35$^0/_0$ NH_4Cl zugesetzt. (**F. P. 603 801** vom 23/12. 1924, ausg. 23/4. 1926.) Kühling.

Gaston de Dudzeele, Paris, *Verbleien von Werkstücken, die einem Zieh-, Streck- oder Walzvorgang unterworfen werden sollen.* (**D. R. P. 428 777** Kl. 48b vom 22/9. 1922, ausg. 8/5. 1926. — C. **1926**. I. 225.) Kühling.

Henry Hardy und **Jean Guillaume de Lattre**, Frankreich, *Verbleien von Eisen und Stahl.* Das zu verbleiende Metall wird 10 Min. lang in eine Lsg. getaucht, welche durch Vermischen von 1 l einer bei 100° gesätt. wss. Lsg. von $PbCl_2$ mit 20 ccm 80$^0/_0$ig. Essigsäure erhalten ist. Soll das verbleite Metall gezogen oder gewalzt werden, so taucht man es noch in eine Lsg. eines Kupfersalzes. (**F. P. 603 814** vom 24/12. 1924, ausg. 23/4. 1926.) Kühling.

George D. Breck, Cleveland, V. St. A., *Schützen eiserner Gegenstände vor zerstörenden Wirkungen.* Die zu schützenden Gegenstände, z. B. Bleche, werden hoch erhitzt, mit einem feinen Pulver von Cr, Ferrochrom, einer Mischung von Cr u. Fe, von Si, Cr, Fe u. Al o. dgl. bestreut u. unmittelbar darauf gewalzt. Die Temp. ist so zu wählen, daß das aufgestreute Pulver eben nicht schm. Es bildet sich eine Legierung des Pulvers mit dem Fe, welche den eisernen Gegenstand gegen Dampf, Luft, Gase u. chem. Einflüsse schützt. (**A. P. 1 580 647** vom 25/2. 1921, ausg. 13/4. 1926.) Kühl.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Karl Volz, *100 Jahre Anilin.* Vf. schildert in einem Vortrag die Geschichte des Anilins u. seine Verwendung in der Farbstoffsynthese. (Ztschr. f. ges. Textilind. **29**. 290—92. 304—05.) Brauns.

Thomas D. Ainslie, *Bleichen mit Peroxyden.* Vf. behandelt in einem Vortrag besonders beachtenswerte Punkte beim Bleichen mit Na_2O_2, H_2O_2 u. NaH_2BO_4, die Stärke des Bleichbades, die Vermeidung der durch Fe hervorgerufenen roten Flecken, die Gefahr des Überbleichens u. die Art des Bleichfasses. (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 203—09.) Brauns.

W. L. Conrad, *Beseitigung von Verlusten beim Bleichprozeß.* Vorschläge zu einer rationellen Arbeit des Bleichprozesses zur Erzeugung eines gleichmäßigen Endprod. (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 283—84.) Brauns.

O. W. Clark und **E. R. Borho**, *Färben mit unlöslichen Azofarben.* Nach einer allgemeinen Charakterisierung der unl. Azofarbstoffe, der echten Farbsalze schildern Vff. die Darst. der Naphthollsg., die Imprägnierung der Tuchstücke mit derselben, das Trocknen, die Entw. der Farben mit der Diazolsg. u. das Auswaschen. (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 311—14. 337—38.) Brauns.

Carl Koox, *Bronzieren von Schwefel-, basischen und substantiven Färbungen auf Baumwolle und Kunstseide.* (Vgl. Melliands Textilber. **6**. 665; C. **1926**. I. 503.) Um ein Bronzieren zu verhindern, schlägt Vf. vor, das gefärbte Stück sofort nach dem Färben sd. h. mit Milch- oder Essigsäure unter Zusatz von Monopolbrillant u. 2$^0/_0$

Stärke zu avivieren u. dann ein Bad von 35—40° mit Essigsäure u. Diastase folgen zu lassen, das die Stärke herauslöst. (Melliands Textilber. **7**. 543—44.) Brauns.

Harry R. Davies, *Das Färben von Acetatseide.* (Vgl. Amer. Dyestuff Reporter **14**. 887; C. **1926**. I. 2407.) Vf. bespricht die verschiedenen Acetatseiden, insbesondere die Celaneseseide u. die Rkk. der letzteren mit den verschiedenen Farbstoffen, wie direkten Baumwoll-, sauren u. bas. Farbstoffen, Alizarin-, Küpen- u. S-Farbstoffen, ferner den Jionaminen, den SRA-Farben u. einigen Spezialacetatseidenfarbstoffen, wie Duranol u. Celetenfarben. (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 197—203.) Brauns.

Daniel P. Knowland, *Ein kurzer Überblick über die Geschichte der Seidenwarenfärberei.* Nach einem Überblick über die frühere Geschichte u. der ersten modernen Ausführung der Seidenfärberei behandelt Vf. das Tannin-Brechweinsteinverf., die Einführung der direkten Farbstoffe, die Entw. der neuen Farben, spezielle Färbevorschriften u. die künftige Weiterentw. der Seidenfärberei. (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 183—85.) Brauns.

Chas. E. Mullin, *Acetatseide, Farbstoffe dafür und ihre Anwendung.* (Vgl. Amer. Dyestuff Reporter **14**. 849; C. **1926**. I. 2407.) Besprechung von Farbstoffen für Acetatseide. (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 43—44. 81—85. 139—42. 153—56. 191—93. 223.) Br.

Siegfried Marian, *Betrachtungen über den grundlegenden Einfluß der Valenzkräfte bei Färbevorgängen.* Vf. behandelt zunächst die neueren Anschauungen über die Valenzkräfte u. bespricht unter diesem Gesichtspunkt den Lösungsvorgang der Farbstoffe u. ihre Fixierung auf der Faser. Er kommt zu dem Schluß, daß für die Vollkommenheit u. die Echtheit der Färbung die Größe u. die Wrkg. der elektrostatischen Valenzkräfte aller beteiligten Stoffe entscheidend ist. (Melliands Textilber. **7**. 458—61.) Brauns.

Werner von Bergen, *Das färberische Verhalten von durch Sonnenlicht beeinflußter Wolle.* In Fortführung seiner früheren Verss. (Melliands Textilber. **4**. 23. 77. 123; C. **1923**. II. 1031 u. Melliands Textilber. **6**. 745; C. **1926**. I. 1070) untersucht Vf. 34 Farbstoffe verschiedener Konst. auf ihr färber. Verhalten gegen belichtete Baumwolle. Er findet, daß Farbstoffe gleicher Gruppen sich teils positiv, teils negativ verhalten. Sehr von Einfluß ist die Belichtungszeit u. das Färbeverf. Von den Indicatoren färbt Methylorange sofort intensiv gelb, Lakmus schwach rosa, Hämatin die belichtete Seite gelbbraun, die unbelichtete (da meist schwach alkal.) blauviolett, ein Zeichen für die geringe Tiefenwrkg. der Sonnenstrahlen. (Melliands Textilber. **7**. 451—57.) Br.

G. T. Metcalf, *Rohstoffärbemaschine für den Franklinprozeß.* Vf. schildert die Vorteile der Franklinmaschine, die in der Ausschaltung von freiem Dampf, Vermeidung von Materialverlusten u. der Ersparnis an Arbeitskraft u. Raum bestehen. (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 186—88.) Brauns.

Paul Wengraf, *Über einige Druckversuche mit Nitrosophenolfarbstoffen.* Vf. berichtet über einige erfolgreiche Verss. über Nitrosophenolfarbstoffbildung aus β-Naphthol u. Metallbeize auf der Faser. Diese Nitrosofarbstoffe können bas. Farbstoffe binden u. lassen sich mit Formaldehydsulfoxalaten ätzen. (Melliands Textilber. **7**. 447—48.) Brauns.

Kunig, *Reservedruck mit Hilfe von unter dem Namen „Norgin" bezw. „Algin" bekannten Algenabkochungen.* Vf. empfiehlt die von den Algenabkochungen gewonnenen *Norgin*- u. *Algin*lsgg. an Stelle von Wachs u. Harz für den Reservedruck. (Melliands Textilber. **7**. 538—39.) Brauns.

R. Wegener, *Aktivin in der Druckerei.* Verwendungsmöglichkeiten von Aktivin in der Wolldruckerei. (Melliands Textilber. **7**. 446.) Brauns.

Carl Steuckart, *Johannisbrotkerne als neues Appreturmittel.* Allgemeines über den Johannisbrotbaum u. die Verwendung des in seinen Kernen vorkommenden Schleimes als Appreturmittel. (Ztschr. f. ges. Textilind. **29**. 319—20.) Brauns.

R. Haller, *Über den Einfluß von Zusätzen zur Indigoküpe auf die Küpe selbst und die auf derselben hergestellten Färbungen.* Zusätze wie Kolloide üben einen ungünstigen Einfluß auf die Küpe u. Echtheit der Färbung aus. Organ. Lösungsmm., die die Dispersität der Indigoweißteilchen erhöhen, geben echtere Färbungen als die normale Küpe. Salzzusätze in nicht zu hoher Konz. scheinen keinen Einfluß auszuüben. (Melliands Textilber. **7**. 541—42.) Brauns.

E. Kayser, *Untersuchungen über den Einfluß der Nachbehandlung auf die Lichtechtheit der Naphthol AS-Kombinationen.* Mkr. Unterss. zeigen, daß bei *Naphthol AS-Kombinationen* durch Nachbehandlung im sd. Seifenbade der Farbstoff in das Innere der Faser wandert; dadurch wird die Lichtechtheit erhöht, gleichzeitig tritt ein Farbumschlag ein, der offenbar eine physikal.-opt. Erscheinung ist. (Melliands Textilber. **7**. 437—40. Offenbach, I. G. Farbenindustrie.) Brauns.

Felix Hebler, *Teilchenzahl, Teilchengröße und Lichtabsorption. Ein Beitrag zum Deckkraftproblem.* Zur Bestätigung der von Kühn (Farben-Ztg. **31**. 1131.; C. **1926**. I. 2846) aufgefundenen Proportionalität zwischen Teilchenzahl u. Deckkraft hat Vf. eine Reihe von Verss. an *Graphit*, bei dem die Lichtabsorptionsverhältnisse leicht zu übersehen sind, ausgewertet. Es ergibt sich, daß die Lichtabsorption des Graphits mit zunehmender Dispersität steigt u. zwar zunächst proportional der Teilchenzahl. Jedoch bei etwa 2,4 μ Teilchendurchmesser bleibt sie bereits erheblich hinter diesem Wert zurück, ohne daß bei diesem Wert das Absorptionsmaximum erreicht wird. (Farben-Ztg. **31**. 1739—41. Hannover.) Brauns.

L. A. Sauvageot, *Die Fabrikation von Bleus fixes genannt „Dôle“.* Nach einem geschichtlichen Überblick beschreibt Vf. die Darst., Zus. u. Eigenschaften verschiedener blauer Farben. (Rev. des produits chim. **29**. 221—23.) Brauns.

—, *Betrachtungen über Farbenmüllerei.* Nach Besprechung der Rentabilitätsfrage beschäftigt sich Vf. mit den Mahlmaschinen u. Mahlsteinen u. im besonderen mit der Vermahlung von *Ocker* u. *Grünerde.* (Farbe u. Lack **1926**. 195. 212.) Brauns.

Hans Hadert, *Altes und Neues über Chromfarben.* Vf. gibt einen Überblick über die Chromgelbfarben u. Fabrikation von Na- u. K-Dichromat. (Farbe u. Lack **1926**. 261—273. Leipzig.) Brauns.

M. Ragg, *Untersuchungen über Wassergangfarben.* Bericht über die von Figg (Journ. of the Oil and Colour Chemist' Association **1925**. 314; C. **1926**. I. 2745) angestellten Verss. u. krit. Besprechung derselben. (Farben-Ztg. **31**. 1795—98.) Jung.

Frank Price Heckel, *Spezialfarben für die Ölindustrie.* Übersicht über die Theorie des Rostens, der *Rostschutz*wrkg. u. prakt. Folgerungen daraus. Farbspritzapp. werden empfohlen. Tanks sollten möglichst weißen oder hellen Anstrich erhalten. (Oil Gas Journ. **24**. No. 49. 76—95.) Heller.

Erich Sellner, *Über die Verwendung von Wasserglas zu Anstrichzwecken.* Vf. bespricht die Vorteile u. Nachteile der Anwendung von Wasserglas zu Anstrichzwecken. Es soll nur *Kali*wasserglas oder ein bestimmtes Gemisch von *K*- u. *Na*-Wasserglas (Farbenwasserglas) angewandt werden. Als Nachteile werden Verdickung, Ausblühen u. Rißbildung genannt u. Schutzmittel empfohlen. Gegen das durch chem. Veränderungen nach dem Auftrocknen hervorgerufene Unansehnlichwerden des Anstrichs wird der Zusatz von *Glycerin* u. *Borsäure* empfohlen. Auch *Mannit, Gallussäure* u. andere organ. Hydroxylverbb. wirken im gleichen Sinne. (Farbe u. Lack **1926**. 262—63.) Br.

Walter C. Holmes, *Die spektrophotometrische Wertbestimmung von Farbstoffgemischen.* Beschreibung einer Methode zur spektrophotometr. Best. von Farbstoffgemischen, die auf dem Beerschen Gesetz u. der Tatsache beruht, daß die Absorption eines Farbstoffes nicht durch die Anwesenheit eines anderen beeinflußt wird u. die Absorption eines Gemisches gleich der Summe der Absorptionen seiner Komponenten ist. (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 189—91.) Brauns.

L. C. Martin, *Über Messung von Farbtönung.* Vf. bespricht in einem Vortrag die Methoden zur Messung von Farbtönen. (Farbe u. Lack **1926**. 218—19.) BRAUNS.

Ad. Peltzer, *Appreturanalyse.* Vf. beschreibt den Gang der Vor- u. Hauptanalyse von Appreturmitteln. (Ztschr. f. ges. Textilind. **29**. 302—03.) BRAUNS.

A. V. Blom, *Die optische Prüfung von Pigmenten.* Vf. zeigt an einer Reihe von Bildern die Verwendung des Polarisationsmikroskops zur Prüfung von Pigmenten. (Farbe u. Lack **1926**. 247—48.) BRAUNS.

Stein Fur Dyeing Co., Inc., New York, übert. von: **Hyman Stein**, Arverne, **William E. Austin**, New York, und **Irving Liebowitz**, Brooklyn, New York, *Bleichen und Färben von Pelzen und Leder.* Man setzt der Bleichfl., H_2O_2, Ferrosalze, $FeSO_4$ u. gegebenenfalls NH_4Cl zu, der Bleichprozeß wird hierdurch beschleunigt, auch wird das Bleichgut gegen die schädigende Wrkg. der Bleichfl. geschützt. (**A. P. 1 573 200** vom 3/5. 1924, ausg. 16/2. 1926.) FRANZ.

George Frederic Blombery, Sydney, Australien, *Binde- und Appreturmittel.* In Wasserglas (38—40° Be) wird eine wss. Aufschlämmung von Kaolin, $CaCO_3$, Formalin u. (oder) Alaun eingerührt. (**A. P. 1 582 117** vom 13/2. 1922, ausg. 27/4. 1926.) OELKER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Deutschland, *Fein verteilte Deckfarbstoffe.* Die Farbstoffe werden innig gemischt mit Harzen, höheren Fettsäuren, trocknenden oder nicht trocknenden Ölen o. dgl. tier., pflanzlichen oder mineral. Ursprungs oder Mischungen dieser Stoffe. Das Mischen kann durch Fällen der Zusätze aus ihren alkal. oder sonstigen Lsgg. auf den Farbstoffen oder durch Schmelzen des Zusatzes in Ggw. des Farbstoffes geschehen. Die Erzeugnisse mischen sich auch nach dem Trocknen u. Mahlen mit Suspensionsmitteln in feinster Verteilung. (**F. P. 603 907** vom 1/10. 1925, ausg. 26/4. 1926. D. Priorr. 1/10. 1924, 22/1. u. 8/6. 1925.) KÜHLING.

Flakes A./S., Kopenhagen (Erfinder: **E. V. Schou**), *Herstellung von Emulsionen für Anstrichzwecke u. dgl.* Bei dem Verf. des Hauptpat. werden zur Herst. der Emulsionen Homogenisierungsapp. verwendet, welche nach dem Zerstäubungsprinzip arbeiten, wie Strahlapp. u.dgl. (**Schwed. P. 57 446** vom 13/6. 1919. **Zus. zu Schwed. P. 56 674; C. 1926. I. 3506.**) OELKER.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Ira Williams, *Oxydation von Kautschuk, der dem Licht ausgesetzt wird.* Vulkanisate, die dem Licht u. O_2 ausgesetzt werden, zeigen Oberflächenoxydation. Die oxydierte Schicht ist in A. l. Licht von kurzer Wellenlänge bringt den stärksten Effekt hervor. Ultraviolettes Licht u. O_2 bewirkt auf dem Kautschuk die B. von Rissen. Die Entstehung von O_3 durch das ultraviolette Licht ist die Ursache der Rissebildung. Cu-Salze verhindern diese Einw. des O_3 auf den Kautschuk. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 367 bis 369.) EVERS.

L. B. Sebrell, **C. R. Park** und **S. M. Martin jr.**, *Die physikalischen Eigenschaften von Kautschuk.* Durch mkr. Unters. stellen Vff. fest, daß der Kautschuk seine Struktur bei der Koagulation beibehält. Ebenso sind in wenig gewalztem Kautschuk nach dem Auflösen in Bzn. u. Trocknen die einzelnen Partikel noch nachweisbar. Es wurde nicht beobachtet, daß der Inhalt der einzelnen Kautschukpartikeln bei der Koagulation durch Säuren sowie beim Eintrocknen ausläuft u. eine homogene M. bildet. Die Form der Partikeln ist die von HAUSER u. anderen beobachtete. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 1173—76. 1925.) EVERS.

H. L. Fisher und **A. E. Gray**, *Die chemische Ungesättigkeit von Kautschuk unter dem Einfluß von Wärme, Trichloressigsäure, ultraviolettem Licht und Mastizierung.* Kautschuk nimmt, entsprechend seiner ungesätt. Natur, J auf. Vf. untersucht den Einfluß verschiedener Faktoren u. findet, daß erhöhte Tempp. (über 245°), Trichlor-

essigsäure u. Mastizieren in Luft eine Abnahme der Ungesättigtheit (Unsaturation) zur Folge haben. Ultraviolettes Licht wirkt nicht ein. Gemessen wird die Abnahme der ungesätt. Bindungen durch die Jodzahl nach WIJS. Vf. erklärt die Abnahme der Jodzahl durch Cyclisierung des KW-stoffes. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 414—16.) Ev.

P. S. Shoaff, *Innenmischmaschinen für Gummimischungen.* (Ind. and Engin. Chem. **18**. 345—47.) EVERS.

Ellwood B. Spear und **Robert L. Moore**, *Die Verteilung von Gasruß in Gummimischungen.* Gasruß oder Lampenschwarz zeigen neben der eigentlichen Farbe einen braunen, gelben oder blauen Unterton. Das hängt mit ihrer Teilchengröße zusammen, wie auch Au oder Indigo verschiedene Farben in kolloidaler Dispersion besitzen. Um mit Gasruß oder Lampenschwarz versehene Gummimischungen mkr. zu untersuchen, ist es nötig, sehr dünne Schnitte anzufertigen, da sonst alles Licht absorbiert wird. Gasruß zeigt, im Gegensatz zu Lampenschwarz fast gar keine sichtbaren Partikel. Vff. beschreiben ihre Methode mkr. Dünnschnitte aus Vulkanisaten hoher Zähigkeit zu machen, die darin besteht, dünne Schnitte der Vulkanisate in einer Lsg. von S_2Cl_2 in CCl_4 quellen zu lassen u. sie dann auf einer Glasplatte dünn auszustreichen. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 936—38. 1925.) EVERS.

Ellwood B. Spear und **Robert L. Moore**, *Stark und schwach verfestigende Gasruße.* Gasruß verschiedener Herst. wirkt nicht immer gleichartig; es gibt schlechten u. guten Gasruß. Vff. untersuchen die Wrkg. verschiedener Gasruße auf ihr Verh. bei der Vulkanisation u. finden, daß das Adsorptionsvermögen der Gasruße für Leinöl sich nicht deckt mit ihrer Wirksamkeit bei der Vulkanisation. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 418—20.) EVERS.

William B. Wiegand, *Die erweiterte Gleichung für die Verfestigung von Gummi durch Pigmente.* Vf. entwickelt eine mathemat. Gleichung der verfestigenden Eigenschaften der Pigmente in Abhängigkeit von Belastungsgewicht, Dehnung u. Konz. des betreffenden Pigments. Die Gleichung wird an einer Reihe Füllstoffe erwiesen u. die Abhängigkeit der Verfestigung von der Teilchengestalt der einzelnen Füllstoffe diskutiert. (Einzelheiten im Original.) (Ind. and Engin. Chem. **17**. 939—41. 1925.) Ev.

H. Feuchter, *Die Vulkanisation des Diffusionskautschuks.* Diffusionskautschuk, hergestellt durch vorsichtiges Auflösen von mit Aceton extrahiertem Rohkautschuk, zeigt, wie Rohkautschuk, noch gute elastische Eigenschaften u. hat seinen Nerv behalten. Durch Vulkanisieren mit S u. Vulkazit P als Beschleuniger erhält man Vulkanisate, deren physikal. Verh. sich nicht von solchen Vulkanisaten unterscheidet, die aus Rohkautschuk hergestellt sind. Dagegen setzt einjähriges Altern die guten Eigenschaften der Vulkanisate aus Diffusionskautschuk herab, während die Vergleichsvulkanisate sich sehr bessern. (Gummi-Ztg. **40**. 1691—92..) EVERS.

M. Pawlenko und **W. Tetiwkin**, *Einfluß der Natur des Gasmediums auf den mechanischen Effekt und die Geschwindigkeit der Kautschukvulkanisation.* Vff. vergleichen die Zerreißfestigkeit, die Ausdehnung beim Zerreißen u. die eine 4- bezw. 5-fache Ausdehnung bewirkende Belastung von in CO_2, NH_3, Stickstoff, Rauchgasen, Luft u. O_2 vulkanisierten Gummibändern. Die mechan. Eigenschaften des in CO_2 vulkanisierten Kautschuks sind besser, als die in NH_3 usw. Da der benutzte Stickstoff 10% O_2 enthielt, so stimmt die Reihe nach der abnehmenden Festigkeit u. Elastizität mit der Reihe nach dem steigenden O_2-Gehalt des Gasmediums überein. Ein noch besseres Prod. liefert die Vulkanisation zwischen Zinnscheiben, wo außer dem Luftabschluß auch die erhöhte Erwärmungsgeschwindigkeit mitspielen dürfte. — Auch auf den rohen, schwefelfreien Kautschuk wirkt die Erhitzung in verschiedenen Gasen verschieden. So betrug die Viscosität der Xylollsg. von in Sauerstoff 1 Stde. lang erhitzten „Smoked sheets“ 0,55 von der des unerhitzten; bei Erhitzung in Luft war sie 0,67, in Rauchgasen 0,68, in Stickstoff 0,74, in CO_2 0,82; in NH_3 nach 40 Min. Erhitzen 0,92. Die „Depolymerisation“ bei Erwärmung nimmt also mit steigendem

O_2-Gehalt zu; sie bedingt die obige Verschlechterung mechan. Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks. — Die höchste Festigkeit u. Elastizität des vulkanisierten Kautschuks wird bei einer mittleren Vulkanisationsdauer erreicht. Diese günstigste Zeit ist in CO_2- oder N_2-Atmosphäre geringer, als in der Luft. — Da die „Depolymerisation" in der Luft bereits bei 70° anfängt, während die Rk. mit Schwefel höherer Tempp. bedarf, so soll eine möglichst rasche Erwärmung bei der Vulkanisation angestrebt werden. — Ein Gemenge aus 38% Rohkautschuk, 2% Schwefel u. 60% ZnO gab bei Erhitzung in O_2 eine klebrige halbstarre M., in NH_3-Gas ein Vulkanisat mit Zerreißfestigkeit gleich 135 kg/qcm, in anderen Gasen dazwischen liegende Resultate. Ein Gemisch aus 9 Teilen Rohkautschuk u. 1 Teil S, das in der Luft nicht vulkanisierbar ist, lieferte in CO_2 ein Prod. mit Zerreißfestigkeit von 32 kg/qcm. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **2**. 458—65.) BIKERMAN.

L. E. Weber, *Wird synthetischer Kautschuk Handelsobjekt werden?* (Ind. and. Engin. Chem. **18**. 404—06.) EVERS.

J. M. Bierer und **C. C. Davis**, *Die wirtschaftliche Verwendung von regeneriertem Gummi als Ersatz für neuen Kautschuk.* Vff. untersuchen die Verwendbarkeit von Alkaliregenerat als Ersatz für neuen Kautschuk. Sie finden, daß neuer Kautschuk durch die doppelte Menge Regenerat ersetzt werden kann. Erhöhter Zusatz von Gasruß u. verminderter Gebrauch von ZnO beeinflussen die Alterungsfähigkeit der Vulkanisate günstig. Ebenso verhalten sich antioxydierende Verbb. Erhöhter Zusatz von S erhöht die Widerstandsfähigkeit gegen Abreibung; noch besser wirkt ein Zusatz von Se. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 348—53.) EVERS.

W. L. Holt und **P. L. Wormeley**, *Über den Einfluß von Regenerat auf die Haltbarkeit von Protekteuren bei Automobilreifen.* Der Abrieb von Autoreifen nimmt mit dem Zusatz von Regenerat zu, jedoch bei 25% Regeneratgehalt hat ein Protektor noch 70% des Abreibwiderstandes eines aus Rohkautschuk hergestellten. (Gummi-Ztg. **40**. 1579—81.) BRAUNS.

E. O. Dieterich und **Harold Gray**, *Die Wirkung von beschleunigter Alterung auf einige physikalische Eigenschaften von Hartgummimischungen.* Es werden bestimmt: die Schlagfestigkeit, die Biegefestigkeit u. die Erweichungstemp. Bei einem ungefüllten Hartgummi steigt die Erweichungstemp. beim Altern bei niederer Temp. etwas an, fällt dagegen stark bei höherer Temp. Bei niederer Temp. steigt die Biegefestigkeit, während die Schlagfestigkeit sinkt. Höhere Alterungstemp. bewirkt raschen Zerfall. Stärker gefüllte Mischungen zeigen ein starkes Fallen der Schlagfestigkeit, neigen aber nicht so rasch zum Zerfall. Beschleuniger zeigen keine besonderen Einflüsse. Öfter unterbrochenes Erhitzen bewirkt größere Änderungen. Der Gehalt an freiem S bleibt bei den Verss. konstant. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 428—30.) EVERS.

Frederick P. Jecusco, *Der Einfluß von Licht bei der beschleunigten Alterung.* Der Einfluß von ultraviolettem Licht bei der Alterung des Kautschuks durch Wärme ist erkennbar durch stärkeres Abfallen der Dehnungskurve u. stärkeres Steigen des Acetonextraktes. Vf. untersucht auch den Einfluß von gefiltertem Licht u. findet, daß Rohkautschuk beständiger gegen kürzere Wellen ist als Vulkanisate oder im Ofen gealterte Vulkanisate. (Einzelheiten im Original.) (Ind. and Engin. Chem. **18**. 420 bis 424.) EVERS.

Frank Atkins, Claremont, West-Australien, *Gewinnung von Gummi aus Xanthorroea.* Der Gummi wird von der Baumrinde durch Absieben getrennt u. in W. gel. (**Aust. P. 20 290** vom 29/10. 1924, ausg. 4/11. 1925.) OELKER.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Samuel E. Sheppard** und **Leon W. Eberlin**, Rochester, V. St. A., *Elektrisches Niederschlagen organischer Stoffe.* (Vgl. auch Ind. and Engin. Chem. **17**. 711; C. **1925**. II. 1811.) Bei dem elektr. Niederschlagen organ. Stoffe, z. B. *Kautschuk*, aus Emulsionen in leitenden Fll., mit

unangreifbaren Elektroden wird die anod. Entw. von O_2, welche die Dichtigkeit der erhaltenen Ndd. beeinträchtigt, dadurch vermieden, daß dem Elektrolyten leicht oxydierbare Stoffe, vornehmlich Sulfite, Hydrosulfite oder Thiosulfate, aber auch Hydrochinon, Resorcin, Leukoverbb. von Farbstoffen o. dgl., gegebenenfalls auch Stoffe, welche die Oxydation dieser Verbb. katalyt. begünstigen, wie Cer- u. Mangansalze zugesetzt werden. Beim Zusatz der genannten Schwefelverbb. mischt sich dem Nd. kolloider Schwefel bei, der gegebenenfalls als Vulkanisationsmittel dient. (**A. P. 1 580 795** vom 8/6. 1925, ausg. 13/4. 1926.) KÜHLING.

Bernhard Pleus, Charlottenburg, *Verfahren zur dauerhaften Kenntlichmachung von Gegenständen aus vulkanisiertem Gummi*, dad. gek., daß mittels eines Quellungsmittels ein darin l. Farbstoff in den Gummi eingeführt wird; man kann die zu bezeichnende Stelle mit einem Quellungsmittel behandeln u. sodann den Farbstoff mit einem Stempel, einer Schablone usw. auftragen; zur Einführung des Farbstoffes in den Gummi kann man an Stelle einer Lsg. des Farbstoffes in einem Quellungsmittel auch eine Lsg. des Farbstoffes in einem Gemisch aus einem Quellungsmittel u. einem Lösungsm. für den Farbstoff verwenden. (**D. R. P. 418 441** Kl. 39a vom 4/12. 1923, ausg. 16/3. 1926.) FRANZ.

Paul Bourgois, Belgien, *Destillieren von Kautschukabfällen oder Altkautschuk.* Vulkanisierter Kautschuk, der etwa 30—50% mineral. Füllstoffe enthält, wird mit einem unzersetzt schmelzbaren, bis 350—360° nicht destillierenden Stoff, wie Pech, Paraffin vermischt, nach dem Destillieren hinterbleibt ein fl. Rückstand, der aus der Retorte abgelassen werden kann, ohne diesen Zusatz setzen sich die mineral. Füllstoffe an den Retortenwänden fest. (**F. P. 603 772** vom 19/12. 1924, ausg. 22/4. 1926.) FRZ.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

C. von der Heide und **R. Föllen**, *Zur Mikrobinfrage.* Über die Zulässigkeit des *Mikrobins* (*Na-Salz der p-Chlorbenzoesäure*), das sich angeblich nach Zusatz infolge Unlöslichkeit der *Mikrobinsäure* bei Ggw. von Säuren quantitativ wieder abscheiden soll, lauten die gesetzlichen Bestst. nicht eindeutig. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 198—203. Geisenheim, Weinchem. Versuchsstation.) GROSZFELD.

Paul Francis Sharp und **Olive M. Schreiner**, *Weizen- und Mehluntersuchungen.* VI. *Wirkung der Hefegärung auf die Proteine des Mehles.* (V. vgl. Cereal Chemistry **3**. 40; C. **1926**. I. 3286). Die angestellten Verss. werden eingehend nach Ausführung u. Ergebnissen besprochen. Sie ergeben, daß Bäckerhefe während der n. Dauer der Teiggärung keine bemerkenswerten Veränderungen der Proteine des Mehles bewirkt, soweit die Verff. der Unters. erkennen ließen; diese erstreckten sich auf die Best. der Feuchtigkeit, des Rohproteins u. des Amino-N u. der Löslichkeit des Teiges in K_2SO_4-Lsg. u. des Rückstandes davon in A. (70%ig.). Ferner ergab sich, daß die Plastizitätskonstanten, nämlich die Konsistenz u. die Viscosität wss. Glutaminaufschwemmungen nach Entfernung der Elektrolyte u. Zusatz von Milchsäure (SHARP u. GORTNER, Cereal Chemistry **1**. 29; C. **1925**. II. 867), bis zu einem Höchstwerte zunehme in dem Maße wie die Gärung vorschreitet. (Cereal Chemistry **3**. 90—101. Bozeman [Montana].) RÜHLE.

Otto Czadek, *Neuerungen auf dem Gebiete der Bäckerei.* Besprochen werden: Die Gewinnung von Alkohol in der Brotbäckerei, Mehlveredlungs- u. Bleichverff. (Österr. Chem.-Ztg. **29**. 83—84.) GROSZFELD.

David Wesson, *Die Proteine von Baumwollsaat.* Baumwollsaat stellt die billigste Eiweißquelle dar. Sie läßt sich von Öl, Gossypol, Farb- u. Bitterstoffen befreien u. zu einem *nahrhaften Genußmittel* zubereiten. Vf. empfiehlt, dahin zielende Verss. fortzusetzen. (Journ. Oil Fat Ind. **3**. 165—68.) HELLER.

Maurice Deschiens, *Meeresalgen und die chemische Industrie.* Abhandlung über die vielseitige Ausnutzung von *Algen* u. anderen Meerespflanzen zur Gewinnung

von *K-Salzen, Jod, Algin* (= *Laminarsäure*), *Nahrungsmitteln* usw. (Rev. des produits chim. **29**. 289—93. Chimie et Industrie **15**. 675—98.) JUNG.

Alfred Mehlitz, *Über die Pektinstoffe.* II. *Einwirkung der Verseifungsdauer bei der Pektinbestimmung nach der modifizierten Calciumpektatmethode.* (I. vgl. Chemie d. Zelle u. Gewebe **11**. 134.) Kurzes Referat nach Konservenindustrie (vgl. C. **1926**. I. 1620). Nachzutragen ist, daß nach den ersten 30 Min. die Verseifung bis zu ihrer Vollendung (7 Stdn.) von Stde. zu Stde. langsamer verläuft. (Chemie d. Zelle u. Gewebe **12**. 348—52. Hamburg.) SPIEGEL.

Alfred Mehlitz, *Über die Pektinstoffe.* III. *Die Veränderung der Pektine während des Kochprozesses.* (II. vgl. vorst. Ref.) (Chemie d. Zelle u. Gewebe **12**. 353—61. Hamburg. — C. **1926**. I. 2154.) SPIEGEL.

A. W. Knapp, *Versuche über Kakaofermentation.* Bzgl. des Reifezustandes auf die Fermentation haben überreife Bohnen leicht Mangel an Pülpe, wenn nicht, tritt ausreichende Gärung ein; ein prakt. Nachteil der Überreife ist die Brüchigkeit der Schale u. bei bereits eingesetzter Gärung die Gefahr, daß der Geschmack verdirbt. Unreife Bohnen liefern ein minderwertiges Prod. Zusatz von 4$^0/_0$ einer 2$^1/_2$$^0/_0$ig. Essigsäurelsg. scheint die Färbung etwas zu verändern u. die Gärung zu beschleunigen; läßt man aber n. Zeit gären, ist am Endprod. keine Abweichung zu beobachten. Zusatz von Diastase bewirkte eine etwas raschere Gärung; durch Zusatz von H_2O_2 wurden die Bohnen etwas weniger herbe; doch wurde nach dem Rösten kein Vorteil gefunden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T. 140—42.) GROSZFELD.

A. Churchman, *Die Fermentation von Kakaoschalen.* Diskussion der Ausführungen des Vfs. (vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. **44**. T. 540; C. **1926**. I. 1619). (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T 149—50.) GROSZFELD.

Antonin Rolet, *Die Sterilisation von Milch und Butter durch Elektrizität.* Besprochen werden Reinigung u. Sterilisation der Milch durch direkten elektr. Strom, Sterilisation von W. u. Milch durch O_3, Anwendung der ultravioletten Strahlen. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **37**. 273—78.) GROSZFELD.

Ch. Porcher, *Die Verteilung der Apparate und Räumlichkeiten bei der Dauerpasteurisation.* Beschreibung, Zeichnungen u. zahlreiche Lichtbilder einer Mustereinrichtung. (Le Lait **6**. 412—23.) GROSZFELD.

Ch. Barthel, *Dauer-Pasteurisation.* Die kontinuierlichen App. gewährleisten wegen der ungleichmäßigen Bewegung der Milch darin keine sichere Erhitzung auf 63°; so gewonnene Milch verdient daher nicht die Bezeichnung „pasteurisiert". (Le Lait **6**. 350—51. Experimentalaltet [Schweden], Landwirtsch. Versuchsstat.) GROSZFELD.

Marc Fouassier und **G. Maurice**, *Die Beziehung zwischen Milchsäureacidität der Milch und ihrem Verlust an Trockenextrakt.* Abnahme des Trockenextraktes geht mit Zunahme der Milchsäureacidität parallel. (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 175—77.) MEI.

Marcelo Dellepiane, *Einige Betrachtungen über Milch und Trockenmilch. Das Fett in der Milch und seine Bestimmung in der Trockenmilch. Vergleich von analytischen Daten.* Vf. bespricht die Struktur der *Milch* u. richtet im besonderen seine Aufmerksamkeit auf die in ihr enthaltenen Fette. Weiter behandelt er die verschiedenen Methoden zur Herst. von *Trockenmilch* u. gibt eine Reihe von Analysen über den Fettgehalt von Trockenmilchpräparaten. (Anales Asoc. Quim. Argentina **13**. 533—42. 1925.) HANTKE.

Otto Rahn, *Die Verteilung des Fettes in der Milch.* Best. der Teilchengröße des Milchfettes mit einem mkr. Meßverf. nach VAN DAM u. SIRKS. (Milchwirtschaftl. Forsch. **2**. 383—404. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 303—04. Kiel. Ref. PESCHEK.) OPP.

Michael Schmidt, *Beiträge zur Biologie der Milchsäuregärung.* Unterss. über Säuregrad, Menge der Milchsäurebakterien u. Geschwindigkeit der Säuregerinnung in verschiedenen Schichten von Milch, die in hohen Gefäßen steht. In den oberen Schichten sind stets mehr Keime, entsprechend ein höherer Säuregrad u. raschere Ge-

rinnung. Die Erscheinung ist rein mechan. zu erklären u. hat nichts mit Besonderheiten des Bakterienwachstums zu tun. Folgerungen aus den Verss. für die Praxis. (Milchwirtschaftl. Forsch. **2**. 432—49. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 419—20. Magyaróvár. Ref. PESCHEK.) OPPENHEIMER.

Aage W. Owe, *Die quantitative Bestimmung von Zinn und Blei in Konserven und Konservenbüchsen.* Prakt. Arbeitsvorschriften zur Best. von Sn, u. Pb. Es empfiehlt sich, die organ. Substanz mit $HNO_3 + H_2SO_4$ zu zerstören, die Stickoxyde schließlich durch NH_4-Oxalat zu beseitigen, das abgeschiedene $PbSO_4$ nach Lösen in Na-Acetat als $PbCrO_4$ abzuscheiden u. jodometr. zu titrieren. Das Filtrat von $PbCrO_4$ wird unter Durchleiten von CO_2 bei Ggw. von HCl mit Al behandelt, das abgeschiedene Sn wieder gel., mit Jodlsg. im Überschuß oxydiert u. mit $Na_2S_2O_3$ zurücktitriert. Einstellung der Jodlsg. gegen metall. Sn. — Die Abzinnung von Konservenblech erfolgt am besten mit Na_2O_2 oder elektrolyt. — Weitere Einzelheiten u. Genauigkeitsangaben in der Quelle. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 214—17. Trondhjem, Techn. Hochschule.) GROSZFELD.

C. Griebel und **F. Sonntag**, *Zur mikroskopischen Bestimmung des Schalengehaltes in Kakaowaren.* Zur Vorbereitung von Kakao für die Auszählung der Sklereiden bewährte sich eine k. Bleichung mit Na-Hypochlorit, Anfärbung der Steinzellen mit Carbolfuchsin, Fixierung des Aufstriches mit verd. Kollodium. Zur Erzielung gleichmäßig gemischter leicht abwägbarer Präparate wurde das Material nach Bleichung u. Färbung durch Eindampfen mit KBr zur Trockne in Pulverform gebracht; für die Praxis sind aber auch gewogene Suspensionsausstriche brauchbar. Die *Sklereidenzahl* verschiedener *Kakaoschalen*proben für je 1 mg schwankte sehr stark (2586—10316), so daß aus der Sklereidenzahl nicht unmittelbar auf den wirklich vorhandenen Schalengehalt geschlossen werden kann; doch kann eine Sklereidenzahl von 350—400 bei Kakao als Zulässigkeitsgrenze gelten. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 185—98. Berlin, Staatl. Nahrungsmittel-Untersuchungsanstalt.) GROSZFELD.

J. Ruffy, *Nachweis von Cocosfett in Kakaobutter und in Schokolade.* (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **8**. 131—34. — C. **1926**. I. 3366.) RÜHLE.

J. Ruffy, *Anwendung des Gerberschen Verfahrens zur Fettbestimmung auf Kakao und Schokolade.* (Vgl. Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **17**. 15; C. **1926**. I. 3366.) Sie scheiterte bisher bei Schokolade infolge Ggw. von Zucker, der verkohlte, u. infolge der Ggw. von Stoffen, die unl. in H_2SO_4 sind. Das vom Vf. ausgearbeitete Verf. beruht auf der Löslichkeit von Ä. in konz. H_2SO_4. Man gibt 3,5 g Substanz in ein starkwandiges Schüttelglas, fügt genau 20 ccm Ä. zu, verschließt, schüttelt bis zur völligen Lsg. des Fettes u. zentrifugiert. Dann pipettiert man 10 ccm der klaren Lsg. in ein Butyrometer ab, das 13 ccm konz. H_2SO_4 (1,5) enthält, schüttelt, bis sich der Ä. völlig gel. hat, zentrifugiert 5 Minuten u. ließt bei gewöhnlicher Temp. das Fett ab; durch Division mit 2 erhält man die $^0/_0$ Fett. Das Verf. ist ebenso genau wie die bisher gebräuchlichen Verff. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **17**. 75—77.) RÜHLE.

Wilhelm Müller, *Kreatininbestimmung in Bouillonpräparaten.* Vf. empfiehlt auf Grund seiner Unterss. zur Best. des *Gesamtkreatinins* in Fleischbrühwürfeln das Verf. von SUDENDORF u. LAHRMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **29**. 1; C. **1915**. I. 508). Das etwas einfachere, im schweizer. Lebensmittelbuch angegebene Folin-Geretsche Verf. scheint unsichere, oft zu hohe Werte zu geben, weil es die Stoffe, die Kreatinin vortäuschen können, nicht entfernt. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **17**. 45—51.) RÜHLE.

J. Großfeld, *Weitere Versuche zur Milchfettbestimmung in Fettgemischen.* Die Berechnung des wahrscheinlichen Milchfettgehaltes (M.) aus BZ. = Buttersäurezahl (vgl. KUHLMANN u. GROSZFELD, Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 31; C. **1926**. I. 3288) u. ν = VZ. — 200, kann nach der Formel: M. = 5,115 BZ. — 0,085 ν erfolgen. 10 *Margarineproben* des Handels zeigten BZ. = 0—0,59, VZ. = 194—223, M. = 0

bis 1,1%, *Margarinesorten Rahma* u. *Schwan im Blauband* waren frei von Cocosfett u. Butterfett. Bei kleineren Mengen Cocos- u. Butterfett statt 5 g erhält man nach Umrechnung auf 5 g erhöhte Werte, doch bei Butterfettmengen über 1 g nicht mehr als 10% über den berechneten Wert. Eine Erhöhung der Fettmenge erniedrigt das Ergebnis für 10 g Butterfett um etwa 10%, für 20 g um etwa 45%. Die Zers. der Seifen bei $> 20^0$ bedingt eine Erniedrigung bei $< 20^0$ eine Erhöhung der BZ., für 17—31° für je 1° um etwa 1% des Wertes. Bei Cocosfett ist der Einfluß der Temp. auf die BZ. relativ erheblich größer, an sich aber noch klein. $V =$ (Titrationswert bei Butterfett): (Titrationswert bei Cocosfett) wurde bei Zers. der Seifen von 10 g Fett bei 17° zu 83 gefunden, eine Zahl, die bei anderen einfachen Verss. bisher nicht erreicht worden ist. Hergeleitet wird, daß auf die Löslichkeit der Fettsäuren in der wss. Na_2SO_4-Lsg. neben der eigentlichen Löslichkeit der Fettsäuren darin in höherem Maße das Verteilungsverhältnis der in W. l. Fettsäuren zwischen der wss. Salzlsg. u. den unl. Fettsäuren von Einfluß ist. Der Einfluß letzterer ist um so größer, je mehr fl. (geschmolzene) Fettsäuren vorhanden sind, also w. größer als k. Nach Beseitigung der fl. Fettsäuren in Form der unl. Mg-Salze werden erheblich erhöhte Titrationswerte, dagegen bei ölartigen Fetten erniedrigte, sogar negative Werte für die BZ. gefunden. Die Störung entspricht ungefähr der Höhe der Jodzahl, bei Lebertran —0,77, bei Leinöl —0,53, bei Erdnußöl —0,49, bei Olivenöl —0,39, bei Mandelöl —0,35 gefunden; die Störung kann durch Vorbehandlung der Seife mit $MgSO_4$ u. Wiederzufügung indifferenter Fettsäuren ausgeschaltet werden, wie näher gezeigt wird. *Rüböl* enthielt Spuren von in W. l., flüchtiger Fettsäuren. Die Abtrennung der Buttersäure bei der Best. der BZ. wird durch 2Umstände gegenüber den bisherigen Verff. verschärft: Die Aussalzung aus der wss. Lsg. u. durch die lösende Wrkg. der in W. unl. Fettsäuren; beide Einflüsse wirken nicht nur additiv, sondern in höherem Grade auf die Abtrennung der Buttersäure von ihren höheren Homologen, wobei der zweite Einfluß überwiegt. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 203—13. Recklinghausen, Nahrungsmitteluntersuchungsamt.) GROSZFELD.

J. Großfeld, *Vereinfachte Milchfettbestimmung in Fettgemischen.* Zusammenhängende Darst., besonders eigener Verss. (vgl. vorst. Ref.). (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **46**. 49—51. 65—66. 84—85. 97—99. 114—15. 130—32.) GROSZFELD.

L. Chelle, *Zur Frage der Alkalität der Asche von natürlicher und mit Dichromat versetzter Milch.* Vf. stellt fest, daß die Alkalität der Milchasche durch das von der Milchprüfungskommission zur Konservierung der Milch zugesetzte $K_2Cr_2O_7$ je nach Dauer des Glühens sowohl nach der negativen, als auch positiven Seite hin beeinflußt wird, so daß sie nicht als Maß für betrügerischen Zusatz von $NaHCO_3$ dienen kann. (Bull. Soc. pharm. Bordeaux **64**. 70—75.) ROJAHN.

Hanke, *Ist die Reduktaseprobe ein Mittel zur Qualitätsbestimmung der Milch?* Die Red.-Wrkg. ist abhängig von der Ggw. der Bakterien, in erster Linie von den Milchsäurebakterien. Hefen, Darm- u. Kotbakterien haben geringere Red.-Kraft. Zwischen Säuregrad u. Red.-Fähigkeit besteht bis zu einem gewissen Grad Proportionalität, die von der Menge der Milchsäurebakterien abhängig ist, aber nicht mathemat. genau verläuft, da die Fähigkeit Milchsäure zu bilden, bei einzelnen Arten verschieden stark ist. Bedenken, daß die Reduktaseprobe für die Zwecke der Marktpolizei nicht genügt, da Zusatz von Soda die Bakterienentw. hemmt u. ebenso durch Antiseptica ein falsches Bild über den Frischzustand der Milch erhalten wird. (Milchwirtschaftl. Forsch. 2. 343—72. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 304. Kiel, Vers.- u. Forsch.-Anst. f. Milchwirtsch. Ref. PESCHEK.) OPPENHEIMER.

W. Ekhard, *Der Entbitterungsnachweis in Kartoffel-Lupinenflocken.* In sinngemäßer Abänderung des Beckmannschen Verf. zur Feststellung der Entbitterung von Lupinen verfährt Vf. wie folgt: 5 g der Substanz wurden fein gemahlen u. mit 25 ccm eines Malzauszuges (50 g geschrotenes Malz mit 500 ccm W. 2 Stdn. geschüttelt

u. filtriert) versetzt. Man erwärmt das Gemisch im Wasserbade bei bis zu 75° allmählich steigender Temp. zur Verflüssigung der Stärke u. nimmt es nach 10 Minuten heraus. Man kühlt, gibt nochmals 25 ccm Malzauszug zu u. erwärmt im Wasserbade auf 65° bis mit Jodlsg. keine Blau- oder Violettfärbung mehr eintritt (20 Minuten). Dann filtriert man w. u. prüft das dünnfl. hellgelbe Filtrat wie vorgeschrieben mit der nach BECKMANN hergestellten Jodlsg. (100 ccm enthalten 1,2 g Jod u. 3,0 g KJ.) Bei nicht oder nicht völlig entbitterten Lupinen tritt im Filtrate mit dieser Jodlsg. eine braune Fällung auf; bei entbitterten Lupinen bleibt das Filtrat klar. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **49**. 136.) RÜHLE.

Hans Schlosstein, Chicago, Ill., *Konservieren von Früchten.* Citronen, Orangen etc. werden in eine Emulsion getaucht, welche durch Vermischen eines antisept. wirkenden Mittels, z. B. Borsäure, mit einer kolloidalen Erde (Bentonit, Wilkinit, Jabonit etc.) u. W. erhalten wird. (**A. P. 1 582 086** vom 1/3. 1926, ausg. 27/4. 1926.) OELKER.

Olney Preserving Co., **William Olney** und **Fred Struble**, Berkeley, Calif., übert. von: **Miltiades Rezos**, San Francisco, Calif., *Konservieren von Beerenfrüchten.* Man behandelt die Früchte mit einer Schleimlsg., z. B. einer Lsg. von Gummi arabicum u. dgl., verpackt sie darauf mit Zucker in geeignete Behälter u. läßt sie darin gefrieren. (**A. P. 1 582 858** vom 10/12. 1925, ausg. 27/4. 1926.) OELKER.

Eugene Joseph Peltier, Toronto, Canada, *Konservieren von Lebensmitteln.* Man suspendiert das Fleisch in eine bestimmte Menge von frischem filtrierten W. von gewöhnlicher Temp. unmittelbar nach dem Schlachten, dann bringt man das W. zum Gefrieren zu einem Eisblocke. (**Can. P. 256 301** vom 10/7. 1925, ausg. 15/12. 1925.) KA.

Vitapack Corporation, V. St. A., *Konservieren von Lebensmitteln insbesondere Nüssen usw.* Die Nüsse werden in Behälter eingebracht, in denen sie abwechselnd einer Ansaugewrkg. u. der Wrkg. eines inerten Gases unterworfen werden, worauf man die Behälter in einer inerten Gasatm. hermet. verschließt. (**F. P. 602 277** vom 19/8. 1925, ausg. 16/3. 1926.) KAUSCH.

A. Chalas und **E. Chalas**, Neuilly-sur-Seine, *Nährmittel.* Das Präparat wird in Form von Pulver oder Tabletten hergestellt u. ist in Kaffee, Thee o. dgl. l.; es besteht aus Lactose u. Colaextrakt. Nach Zerstörung der Oxydasen durch Hitze wird der wss. alkoh. Colaextrakt mit h. W. behandelt u. gepulverte Lactose zugesetzt. (**E. P. 233 695** vom 30/4. 1925, ausg. 1/7. 1925. Prior. 7/5. 1924.) OELKER.

Diamalt-A.-G., München, *Herstellung eines wohlschmeckenden vitaminreichen Produktes aus Hefe.* Mittels Rohrzucker verflüssigte Hefe wird auf eine Temp. von etwa 40—60° erwärmt, längere Zeit auf dieser Temp. belassen, hierauf auf 85—110° erhitzt u. längere Zeit auf dieser Temp. gehalten. (**Oe. P. 103 235** vom 13/6. 1923, ausg. 26/4. 1926. D. Prior. 26/6. 1922.) OELKER.

William P. M. Grelck, St. Paul, Minnesota, V. St. A., *Herstellung von Vollkornbrot.* Man weicht zunächst die gröberen Bestandteile des Kornes, wie Kleie, Keime u. dgl. in W. ein u. zwar in Ggw. von Milchsäure, vermahlt die M. dann zu einer kremartigen Paste, vermischt diese mit den feineren Mehlbestandteilen u. verbackt den so erhaltenen Teig. (**A. P. 1 581 112** vom 27/1. 1922, ausg. 20/4. 1926.) OELKER.

Z. van den Bergh, Amsterdam, **B. G. H. van der Jagt**, Haag, und **F. A. J. van Kuyk**, Bussum, Holland, *Kokosnußnebenprodukte.* Man verwendet zu ihrer Gewinnung eine Anlage, die die Nüsse zuerst entbastet, dann zu einer Spaltmaschine leitet, woselbst die Milch gewonnen wird, worauf die Nüsse in Trockenkammern geführt, alsdann die Schalen entfernt u. zu Gas verarbeitet werden. Das Fleisch oder die Kopra wird getrocknet u. aufbewahrt. (**E. P. 246 837** vom 25/1. 1926, Auszug veröff. 31/3. 1926. Prior. 2/2. 1925.) KAUSCH.

Aage Gusmer, Wewark, V. St. A., *Herstellung von Gelee.* Man setzt zu einem Extrakt von Früchten oder Pflanzen, die Pektin enthalten, eine schwachsaure Sus-

pension eines Pilzes, der diastat. u. fermentierende Eigenschaften besitzt. (**A. P. 1 580 665** vom 10/1. 1921, ausg. 13/4. 1926.) Oelker.

Kaffee-Handels-A.-G., Feldmeilen (Schweiz), *Herstellung koffeinfreier Kaffeebohnen.* (**Oe. P. 103 236** vom 19/10. 1923, ausg. 26/4. 1926. Holl. Prior. 24/10. 1922. — C. **1925**. I. 314. [A. P. 1 502 222].) Oelker.

Alfred Sternberg, Deutschland, *Behandlung von Blut.* Das durch Erhitzen oder auf chem. Wege koagulierte Blut wird durch schnell rotierende Metallbürsten zerstäubt u. dann durch einen h. Luftstrom getrocknet. (**F. P. 603 964** vom 15/10. 1924, ausg. 27/4. 1926. D. Prior. 29/10. 1923.) Oelker.

Emile Gustave Emmanuel Lagrange, Frankreich, *Behandeln von Eigelb mittels NaCl und* H_3BO_3. Die Prodd. werden mit einem Überschuß an W. gewaschen, mehrere Minuten auf etwa 100° erhitzt, filtriert u. zentrifugiert. (**F. P. 601 254** vom 23/7. 1925, ausg. 26/2. 1926.) Kausch.

Henry A. Kohman, Pittsburgh, und **Lauren H. Ashe**, Cleveland, Ohio, *Butterersatz.* Man versetzt Milch mit einer Kultur eines salzsteigernden Brotferments, läßt sie stehen u. mischt ein stärkehaltiges Material zu, worauf man das Ferment sich in der Milch weiter entwickeln läßt. (**A. P. 1 583 294** vom 25/2. 1921, ausg. 4/5. 1926.) Ka.

W. P. M. Grelck, Amerika, *Herstellung eines Futtermittels.* Man unterwirft Getreidearten dem Mälzungsprozeß, extrahiert die Maltose u. setzt dem Rückstand ein Konservierungsmittel, z. B. Milchsäure, zu. (**F. P. 604 077** vom 25/9. 1925, ausg. 28/4. 1926. A. Prior. 5/11. 1924.) Oelker.

Victor Richter, *Herstellung von haltbarem Sojamehl*, dad. gek., daß geschrotete Soja in W., dem Essigsäure zugesetzt wurde, gequollen, dann gewaschen, von den Schalen getrennt, zu einem gleichförmigen Brei verrieben wird, den man in dünne Schichten ausbreitet u. trocknet, z. B. indem man ihn zwischen erwärmten Walzen in Flocken überführt, die man schließlich vermahlt. (**Oe. P. 103 219** vom 5/5. 1925, ausg. 26/4. 1926.) Oelker.

Émile Giron, Frankreich (Seine), *Melasseartiges Futtermittel*, welches dadurch erhalten wird, daß man Zuckerrüben zu einem fl. Brei verarbeitet u. diesen durch Erhitzen konz., bis er nicht mehr als 25% W. enthält. (**F. P. 603 482** vom 22/9. 1925, ausg. 16/4. 1926.) Oelker.

XVIII. Faser- und Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

Carl G. Schwalbe, *Das Altern der Pflanzenfasern.* Beim Alter der Pflanzenfaser muß man Lebens- u. Lageralter unterscheiden. Beide üben einen großen Einfluß auf die weitere Verarbeitung der Fasern aus u. sind deshalb in der Praxis von großer Bedeutung. (Papierfabr. **24**. Sonder-Nr. 38—41.) Brauns.

Kametaro Ohara, *Über die nutzbaren Pflanzenfasern Japans und ihre Verwertung.* Überblick über die Pflanzenfasern Japans u. ihre Verwendung. (Faserforschung **5**. 157—62.) Brauns.

Karl Wagner, *Über das Dämpfen auf Grund der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Faserstoffe.* Vf. behandelt die Faktoren des Dämpfens, seinen Zweck u. seine Wrkg. auf die Faser. Er stellt fest, daß die vergleichsweise Anfärbung bei gleicher Vorbehandlung ein direktes Maß für die Dämpfwrkg. darstellt. (Melliands Textilber. **7**. 535—36.) Brauns.

Yngve Dalström, *Über die katalytische Wirkung von Cu- und Fe-Verbindungen beim Bleichen von Pflanzenfasern mit Natriumperborat und Perboratwaschmitteln.* Vf. übt scharfe Kritik an den Arbeiten von Heermann (Chem.-Ztg. **42**. 85. 337; C. **1918**. I. 1097. II. 779), in denen die *faserzerstörende Wrkg. von Cu-, Fe- u. Mn-Verbb.* beim Waschen mit Perboratwaschmitteln konstatiert wurde. Er kommt im Gegenteil durch

zahlreiche Verss. zu der Ansicht, daß Cu- u. Fe-Verbb. keinen schädlichen Einfluß auf die Fasern haben. In konz. Perboratlsgg. jedoch zerstören Cu- u. (Cu + Fe)-Salze die vegetabil. Faserstoffe, während Fe-Verbb. allein auch in diesem Fall unschädlich sind. Von besonderer Bedeutung für die Wirksamkeit dieser Metallsalze sind die Na-Salze der Fettsäuren. Sie inaktivieren nämlich die Katalysewrkg. der Metallverb., so daß hieraus der Unterschied zwischen dem Verh. dieser in Perboratwaschmitteln u. reinen Perboratlsgg. erklärt wird. Die Bleichwrkg. einer gewissen Perboratmenge ist in Ggw. von fettsaurem Na größer als in reinen Lsgg. oder in Ggw. von Soda. (Svensk Kem. Tidskr. **38**. 96 bis 101.) HANTKE.

Marta Halama, *Zum Problem und zur Praxis der Cotonisierung.* Nach einer Definition der Cotonisierung bespricht Vf. die Anforderungen, denen die cotonisierte Faser in spinntechn. Hinsicht genügen muß u. das Material, das für die Cotonisierung in Frage kommt. (Faserforschung **5**. 179—86.) BRAUNS.

H. Mennell, *Eine Prüfung für mercerisierte Baumwolle.* Zur Prüfung des Mercerisationsgrades von Baumwolle benutzt Vf. eine Mischung von 320 ccm H_2SO_4 (120 Tw.) u. 260 ccm 40%ig. Formaldehyd. Die Proben werden zusammen mit Standardproben von nativer u. mercerisierter Baumwolle 2 Min. bei Zimmertemp. mit der Lsg. behandelt, ausgewaschen, mit Na_2CO_3-Lsg. neutralisiert u. mit einer schwach alkal. Lsg. von Chlorazol Himmelblau *GW* h. ausgefärbt. An der Farbtiefe im Vergleich zu den Standardproben läßt sich der Mercerisationsgrad bestimmen. Gefärbte Proben müssen vorher mit $Na_2S_2O_4$ oder Hypochlorit entfärbt werden. (Journ. Textile Inst. **17**. T. 247.) BRAUNS.

Douglas Arthur Clibbens und **Arthur Geake**, *Die chemische Analyse der Baumwolle.* XI. *Die Absorption von Methylenblau aus Pufferlösungen.* (X. vgl. Journ. Textile Inst. **16**. T. 13; C. **1926**. I. 1487.) Da die Absorption von Methylenblau an Baumwolle vom p_H abhängig ist —, sie ist in saurer Lsg. geringer —, gibt Vf. Phosphatlsg. (p_H = 7) als Puffer zu, infolgedessen steigt die Farbstoffaufnahme, da eine wss. Lsg. von salzsaurem Methylenblau sauer ist. Das Phosphation übt nur einen geringen Einfluß auf die Menge des adsorbierten Farbstoffs aus, dagegen ist der Einfluß des Anions anderer Puffersalze größer. Um also Verss. vergleichen zu können, muß man stets den gleichen Puffer anwenden. Da das reine Methylenblau des Handels 91—97%ig. ist, muß es, um gleichmäßige Farbtöne zu erhalten, nochmal umkrystallisiert werden. Mercerisation der Baumwolle hat nur geringen Einfluß auf die Farbstoffaufnahme. Oxycellulose verhält sich ähnlich wie reine Baumwolle. Hydrocellulosen, die durch erhöhte Affinität zu bas. Farbstoffen charakterisiert werden, zeigen in saurer u. neutraler Lsg. keinen Unterschied in der Farbstoffabsorption. Vf. vergleicht schließlich noch die Einw. des Aschenalkalis auf die Absorption von Methylenblau, Methylengrün u. Malachitgrün u. findet, daß nach dem Auswaschen des Alkalis die Farbstoffaufnahme auf $^1/_5$—$^1/_2$ des Anfangswertes fällt, weniger für Methylenblau, mehr für Methylengrün. (Journ. Textile Inst. **17**. T. 127—44.) BRAUNS.

Constance Birtwell, Douglas Clibbens und **Arthur Geake**, *Die chemische Analyse der Baumwolle.* XII. *Hydrocellulose.* (XI. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht Baumwollcellulose, deren chem. Eigenschaften durch Säureeinw. mehr oder weniger verändert waren, deren charakterist. Faserstruktur jedoch noch erhalten war. Diese Hydrocellulose wurde erhalten, indem Baumwolle bei Tempp. von 20—100° mit einem Überschuß von Säuren verschiedener Konz. behandelt wurde, oder indem sie mit kleinen Mengen Säure getränkt u. trocken erhitzt wurde. Die auf letztere Weise erhaltene dürfte mit den Schäden vergleichbar sein, die die Baumwollfaser durch Säureeinw. bei techn. Prozessen erleidet. Zwischen der bei der B. von Hydrocellulose auftretenden Abnahme der Reißfestigkeit der Faser u. der Viscosität ihrer Lsgg. in Kupferoxydammoniak zu 2% besteht eine bestimmte Beziehung, indem mit einer Verminderung der Reißfestigkeit um 10%, die Viscosität auf den Wert 10 fällt; eine

Verminderung um 80% entspricht einer solchen von 0,1. Eine andere Beziehung besteht zwischen Reißfestigkeit u. Cu-Zahl; hier entspricht eine Verminderung um 10% der ersteren eine Zunahme der letzteren von 0,25, eine Verminderung um 80% ein Ansteigen um 3,5. Die Beziehungen zwischen der Cu-Zahl u. der Viscosität echter Hydrocellulosen lassen sich durch folgende Formel ausdrücken: $N_{Cu}\,V^2 = 2,6$ (N_{Cu} = Cu-Zahl, $V = \log \eta$ [Viscosität] + 1,82). Diese Gleichung gilt für alle Hydrocellulosen, sie kann zur Unterscheidung reiner Hydrocellulosepräparate von Hydrooxycellulose angewandt werden, wo andere Methoden versagen, sie darf aber nicht über 70° erhitzt worden sein. — Während die Säureeinw. auf Baumwolle eine Verminderung ihrer Affinität für bas. Farbstoffe mit sich bringt, wird eine erhöhte Farbstoffabsorption durch Behandlung mit Phosphorsäure u. H_2SO_4 hoher Konz. erreicht; diese wird dadurch bedingt, daß die so hergestellten Hydrocellulosen noch Säure enthalten, die auch durch intensive Behandlung mit Alkali nicht entfernt werden kann. Weiter untersucht Vf. die quantitativen Beziehungen zwischen Temp. bezw. Säurekonz. u. Hydrocellulosebildung. Verdoppelung der Einw.-Zeit der Säure erhöht die Cu-Zahl um 50%, Erhöhung der Temp. um 10% steigert sie um das 2,3-fache. Auch bei Zusatz eines Neutralsalzes wird die Cellulose stärker angegriffen. (Journ. Textile Inst. **17**. T. 145—70.) Brauns.

A. Lejeune, *Kapok und Baumwolle: Ihre Unterscheidungsmerkmale.* Nach Aufzählung der morpholog. Unterschiede folgen die chem. Rkk. *Kapok* wird von einer wss. Lsg. von Anilinsulfat schwach gelb gefärbt, *Baumwolle* nicht. Eine Lsg. von 5% J in 10%ig. KJ-Lsg. bei Ggw. von H_2SO_4 oder Glycerin färbt Baumwolle blauschwarz, Kapok braungelb, mit $ZnCl_2$ statt H_2SO_4 färbt sich Kapok braun. Um Kapok u. Baumwolle nebeneinander zu unterscheiden, empfiehlt Vf. ein neutrales sd. Färbebad von Malachitgrün, das Kapok grün färbt u. ein schwach ammoniakal. h. Färbebad von Oxaminrot, das Baumwolle lebhaft rot färbt. (Bull. Soc. Chim. Belgique **34**. 419 bis 22. 1925. Mont sur Marchienne.) Brauns.

P. Victorow, *Über den Einfluß von Natriumsulfidlösungen auf die Leinenfaser.* Von mehreren Methoden zur Best. der Cellulose gab das Aufschließen mit $KClO_3$ u. HNO_3 anscheinend die reinste Cellulose. Es wurde untersucht, in welchem Maße das Na_2S seiner Wrkg. nach die üblichen Laugen ersetzt, um Pektine u. andere inkrustierende Stoffe zu entfernen u. die Behandlung mit Na_2S die Festigkeit u. die Aufnahmefähigkeit der Faser für Farbstoffe beeinflußt; dabei zeigt sich, daß Na_2S die Faser besser reinigt u. mehr schont als NaOH. (Melliands Textilber. **7**. 61—63. 444—45. Moskau.) Br.

Willy Müller, *Die Aufbereitung der Flächse aus den Leinsortenversuchen der deutschen Landwirtschaftsgesellschaft im Jahre 1924.* Leinsortenverss. ergaben, daß einerseits die Züchtungen in bezug auf ihren techn. Wert die gewöhnl. Sorten übertreffen, andererseits aber auch Züchtungen am eigenen Züchtungsort andere Züchtungen in bezug auf Faserausbeute u. Qualität übertreffen. Die Bodenbeschaffenheit u. Düngung sind von wesentlichem Einfluß auf die Qualität der Faser. (Faserforschung **5**. 162—79. Sorau.) Brauns.

S. R. Trotman und **E. R. Trotman**, *Weitere Versuche über die Chlorierung von Wolle.* (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. **41**. T 219; C. **1922**. IV. 1198.) Verss. zeigen, daß Wolle durch unterchlorige Säure, u. zwar mit solchen Mengen wirksamen Cl, die als freies Cl schon eine beträchtliche Beschädigung hervorrufen, ohne tiefgreifende Veränderung unschrumpfbar gemacht werden kann. Die Best. des absorbierten Cl u. des gebundenen Cl zeigt, daß die Menge des gebundenen Cl unabhängig von der Menge des angewandten Cl ist u. daß in saurer Lsg. mehr Cl absorbiert wird, daß aber eine Veränderung der Säuremenge kein scharfes Maximum der Cl-Aufnahme zeigt. Vff. vergleichen diese Erscheinung mit der Rolle der Säuren beim Färben mit sauren Farbstoffen. Analog den Verss. von Meunier u. Latreille (Chemie et Ind. **10**. 636; C. **1924**. II. 1295) lassen Vff. eine Lsg. von unterchloriger Säure in CCl_4 auf trockene

Wolle einwirken, ohne daß sie einen Verbrauch an Säure feststellen konnten. Sie waren daher der Ansicht, daß die Unschrumpfbarkeit durch die Wrkg. des O hervorgerufen würde u. lassen Oxydationsmassen, wie Ozon, Persulfat u. Permanganat auf Wolle einwirken, ohne daß jedoch Unschrumpfbarkeit hervorgerufen wird. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T 111—115.) BRAUNS.

—, *Kocherexplosion bei der Firma Hoesch & Co., Pirna, im Werk Heidenau.* Bericht der Firma HOESCH über die in ihrem Werk Pirna erfolgte Zellstoffkocherexplosion. (Papierfabr. **24**. 284—85. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. Ing.) BRAUNS.

K. Meltzer, *Über die Verwendung von Wärme und Kraft in der Papierfabrikation.* Bemerkungen zu dem gleichnamigen Aufsatz von RÜHL (Papierfabr. **24**. 97; C. **1926**. I. 2753). (Papierfabr. **24**. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 257—58. Darmstadt, Techn. Hochschule.) BRAUNS.

Fritz Hoyer, *Bewährte Rotations- und Zentrifugalpumpen für die Papierindustrie.* Beschreibung u. Arbeitsweise der Enkepumpen. (Papierfabr. **24**. 341—47. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure.) BRAUNS.

E. Liebeherr, *Die Praxis der Holzstofferzeugung.* Vf. berichtet über Verss. mit dem Stetigschleifer. (Wchbl. f. Papierfabr. **57**. 525—27.) BRAUNS.

Friedrich Müller, *Über das Bleichen.* Nach einer Besprechung des Bleichdampfes gibt Vf. einen Überblick über die direkte u. indirekte Bleiche mit fl. Cl, die Herst. von Na-Hypochlorit, von Cl u. NaOH auf elektrolyt. Wege. (Wchbl. f. Papierfabr. **57**. Sonder-Nr. 50—55. Darmstadt.) BRAUNS.

Max E. Boehm (Boehm u. Sohn), *Kaltbleiche bei hohen Dichten.* Vf. bespricht die Vorteile der Kaltbleiche bei hohen Dichten, die in der Verkleinerung der App., dem geringeren Verbrauch an Kraft u. Bleichmaterial bestehen. Dazu kommt, daß die Kaltbleiche einen reineren u. festeren Zellstoff liefert, der infolge der milden Behandlung auch nur wenig angegriffen ist. Ggw. von Luft fördert den Bleichprozeß. (Paper Trade Journ. **82**. Nr. 17. 45—46. Paper Industry **8**. 239—41.) BRAUNS.

H. Wenzl, *Die Regenerierung bedruckten Altpapiers.* Vf. gibt eine Literaturübersicht über die Regenerierung von bedrucktem Papier durch Behandlung mit alkal. Mitteln mit anschließender mechan. Trennung, mit oxydierenden u. emulgierenden Mitteln. (Wchbl. f. Papierfabr. **57**. Sonder-Nr. 65—70. Frankfurt a. M.) BRAUNS.

Walter Brecht, *Neuere Fortschritte in der Zellstoff- und Papierherstellung Amerikas.* (Vgl. S. 133.) Vf. berichtet über Neuerungen an der Papiermaschine, die die Breite der Maschine, die Siebpartie, die Naßpressenpartie, die automat. Filzregulierung, die automat. Feuchtigkeitsmessung des die Naßpressen verlassenden Papieres, die Trockenpartie u. die automat. Temperaturregulierung derselben betreffen. (Wchbl. f. Papierfabr. **57**. Sonder-Nr. 37—50. Erie, Pa.) BRAUNS.

Theod. Reifegerste, *Bananenpapier.* Nach einigen wirtschaftlichen Erörterungen bespricht Vf. die Fabrikation von Papierstoff aus Bananenblättern, das Bleichen desselben u. die Papierherst. (Wchbl. f. Papierfabr. **57**. Sonder-Nr. 73—75. Tokyo, Japan.) BRAUNS.

Gösta Hall, *Dauerhaftigkeit des Papiers.* Diese hängt ab von dem Fasermaterial, der Leimung, der Vorbehandlung u. der Lagerung. Papier aus gebleichtem Sulfitzellstoff ist nicht so dauerhaft gegen Falzen wie solches aus Lumpen, besonders bei Ggw. von Hitze u. Licht. Papier aus gemischten Fasern hat eine seinen Bestandteilen entsprechende Dauerhaftigkeit. Je größer der Gehalt an Cellulose, desto widerstandsfähiger das Papier. Harzleimung setzt infolge seines Säuregehaltes die Dauerhaftigkeit u. Falzfähigkeit herab, während letztere durch Anwendung von Leim erhöht wird. (Paper Trade Journ. **82**. Nr. 14. 52—58.) BRAUNS.

Jesse E. Minor, *Wasser für Papier.* Nach einer Definition der Faser u. einer Besprechung der Heuserschen Forschungsergebnisse über die Alkaliverbb. der Cellulose behandelt Vf. die Arbeiten ÖMANS über die H-Ionenabsorption von Cellulose u. deren

isoelektr. Punkt. Beim Auswaschen scheint das p_H des W. von großer Bedeutung zu sein; die Harzleimung erfordert eine positive Ladung der Zellstoffoberfläche, die durch Alaun erhalten wird. Das W. soll neutral oder schwach sauer sein. Von den Ca-Salzen ist der Gips das unschädlichste, Dicarbonat dagegen unerwünscht; aber in manchen Fällen wirkt es insofern günstig, als es den Stoff vor der Verfärbung schützt. Fe ist schädlich, es kann als O-Überträger wirken u. verursacht im Sonnenlicht Verfärbungen. Besonders schädlich ist Mn, das in der Bleiche zu MnO_2 oxydiert wird, das fest an der Faser haftet. Gegen Bakterien empfiehlt Vf. $CuSO_4$. (Paper Trade Journ. **82**. Nr. 15. 60—62.) BRAUNS.

Jesse E. Minor, *Analyse von Wasser für die Papierfabrikation.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Analyse von W. für die Papierfabrikation muß folgendes berücksichtigt werden: Die Art der Probenahme, Temp., Durchsichtigkeit, Farbe, Geruch, Gehalt an N-haltigen Prodd. Verbrauch an $KMnO_4$, Rückstand beim Verdampfen, Alkalität, Acidität, p_H-Wert u. der Gehalt an Fe u. Mn, für die Vf. Untersuchungsmethoden angibt. (Paper Trade Journ. **82**. Nr. 15. 62—65.) BRAUNS.

H. Fay, *Wasseraufnahme der verschiedenen Faserstoffe bei verschiedener Luftfeuchtigkeit.* Vf. findet, daß die verschiedenen *Papier*rohstoffe als hydrophile Körper unter gleichen Bedingungen verschiedene Wassermengen aus der Luft, die nicht proportional des Feuchtigkeitsgehaltes derselben steigen, aufnehmen. (Zellstoff u. Papier **6**. 201—03.) BRAUNS.

B. H. Moerbeek, *Einiges über Zeitungsdruckpapierfabrikation.* Vf. berichtet über einen Stoffkonsistenzregler, der in Amerika bei der Herst. von Zeitungspapier Verwendung findet. (Wchbl. f. Papierfabr. **57**. 466—69. Amsterdam.) BRAUNS.

G. L. Caulfield und **Paul D. Bray**, *Die Aufarbeitung von mit Paraffin getränkten Papierabfällen.* Vf. beschreibt ein einfaches Verf. zur Wiedergewinnung von Papierstoff aus paraffinierten Abfällen durch Ausschmelzen mit Hilfe von Dampf. (Paper Trade Journ. **82**. Nr. 20. 48.) BRAUNS.

Arthur St. Klein, *Berechnung des Wasserverbrauchs einer Sulfit- und Packpapierfabrik.* (Wchbl. f. Papierfabr. **57**. 56. Sonder-Nr.) BRAUNS.

Carl G. Schwalbe und **Kurt Berndt**, *Beitrag zum Aufschluß des Kiefernholzes nach dem Sulfitverfahren.* Verss., Kiefernkernholz mit Ca- oder Mg-Bisulfit unter den für den gewöhnlichen Sulfitkochprozeß gültigen Bedingungen aufzuschließen, ergaben eine vollständige Zerstörung der Faser, die nicht von etwa gebildeter H_2SO_4 herrührt. Auch mit organ. Lösungsmm. extrahiertes Holz führte zu keinem besseren Ergebnis. 4 Stdn. bei 60—70° mit $1^0/_0$ig. NaOH behandeltes Kiefernkernholz gab mit Mg-Bisulfit mit $55^0/_0$ Ausbeute einen harten Zellstoff. Erst mit Bzl. extrahiertes, darauf mit NaOH behandeltes Holz ließ sich nicht mehr aufschließen. Zusatz von Na_2SO_3 zur Mg-Bisulfitlauge begünstigt den Aufschluß. Vorquellen oder Dämpfen des Holzes mit Essigsäure führt zu keinem brauchbaren Ergebnis. (Wchbl. f. Papierfabr. **57**. Sonder-Nr. 27 bis 37.) BRAUNS.

Arthur St. Klein, *Dampfverbrauch beim Sulfitkochprozeß.* (Vgl. hierzu auch Zellstoff u. Papier **4**. 322; C. **1925**. I. 1146.) Kurze Studie. (Papierfabr. **24**. Sonder-Nr. 65—66.) BRAUNS.

M. V. Brot und **M. Hirschel**, *Ammoniumsulfit und Natriumsulfit zum Kochen von Stroh und Holz.* Nach Schilderung des Alkali- u. Cl-Aufschließungsverf. u. der Nachteile des Soda- u. Sulfat-Kochverf. u. der früheren Verss. über den Aufschluß von Rohfaser mit neutralem Na- u. NH_4-Sulfit, berichtet Vf. eigene Kochverss. von Stroh mit Na_2SO_3 u. $(NH_4)_2SO_3$ u. erhält in einer Ausbeute von $54—60^0/_0$ einen leicht bleichbaren Strohzellstoff. Aus Bordeaux-Fichte mit $(NH_4)_2SO_3$ bei 180—185° einen ebenfalls leicht bleichbaren Zellstoff mit $50^0/_0$ Ausbeute. Zum Schluß wird die Wiedergewinnung des Alkalis u. Ammoniaks besprochen. (Paper Industry **8**. Nr. 1. 97 bis 101.) BRAUNS.

Th. Lieser, *Über alkalilösliche Cellulose.* Wird native Cellulose einige Min. mit überkonz. HCl bei 0° behandelt, so erhält man ein im feuchten Zustand vollständig in 8%ig. NaOH ll. Cellulose mit 99% Ausbeute u. einer Cu-Zahl 0,6, die alle Rkk. der gewachsenen Cellulose gibt, nur verlaufen sie schneller als bei letzterer. Die Löslichkeit wird mit der B. einer Molekülverb. mit NaOH erklärt. Über die Art dieses Abbauprod. kann vorerst nur wenig gesagt werden; sie steht chem. der mercerisierten Cellulose sehr nahe, sie ist kein einheitliches Abbauprod. u. kein Hydrolysenprod. Aus der Existenz einer alkalil. Cellulose ohne Red.-Vermögen ergibt sich, daß die Cu-Zahl von Hydro- u. Oxycellulose keinen absol. Wertmesser für den Schädigungsgrad der Cellulose darstellt, daß bei einer Prüfung auf Oxycellulose gleichzeitig die Reißfestigkeit geprüft werden muß. (Cellulosechemie **7**. 85—88. Beil. zu Papierfabr. **24**.) BRAUNS.

Katsumoto Atsuki, *Die Quellung und Dispersion von Cellulosenitrat in Äthylalkohol.* (Vgl. Journ. Faculty of Engineering Tokyo Imp. Univ. **15**. 55. 1924; C. **1925**. I. 1252.) Vf. untersucht die Quellung u. Löslichkeit von *Nitrocellulosen* aus *Baumwolle*, *Sulfitzellstoff* (aus Abies Sachalinensis) u. *Bambusfaser* in *A.* Die Quellfähigkeit steigt mit dem W.-Gehalt der Nitriersäure; durch Nichtcellulosen (Pentosane, Mannan etc.) stark verunreinigte Fasern neigen dazu, bei der Nitrierung zu gelatinieren. Photomikrogramme zeigen, daß die Quellung der Fasern nicht gleichmäßig erfolgt; das Cuticulargewebe u. die Kanalwand sind am widerstandsfähigsten. Die Löslichkeit nimmt bei gleichen Nitrierungsbedingungen mit sinkendem W.-Gehalt des A. u. steigender Cu-Zahl der angewandten Cellulose zu; sie hat für Nitrate mit ca. 11% N, die in 98—100%ig. A. fast vollständig l. sind, ein Maximum. Die Löslichkeit hängt einerseits von dem Grad der chem. Veränderung der Cellulose, andererseits von dem Verhältnis von $(OH):(NO_3)$ in den Nitraten ab. (Journ. Faculty of Engineering Tokyo Imp. Univ. **16**. 111—16. 1925. Tokio, Univ.) KRÜGER.

Katsumoto Atsuki, *Die Entwässerung von Cellulosenitrat durch Alkohol.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. berichtet über die in Celluloidfabriken u. durch eigene, in techn. Maßstabe ausgeführte Verss. gewonnenen Erfahrungen über die Verff. zur Entwässerung von *Nitrocellulose.* Heißlufttrocknung (bei 30—35°) verringert die Stabilität u. birgt Explosionsgefahr. Entwässerung durch Mischen der abgeschleuderten Nitrocellulose mit Campher ,Pressen u. Trocknen bei gewöhnlicher Temp. im Luftstrom ist ungefährlich, wirtschaftlich, entfernt aber nicht Nitrate mit niederem N-Gehalt. Bei der Methode der Verdrängung des W. durch *A.* (Pressen der feuchten Nitrocellulose unter Zusatz von A.) wird eine größere Menge Nitrocellulose gel. als der in der vorst. Mitt. gefundenen Löslichkeit bei der betreffenden A.-Konz. entspricht; die erhöhte Löslichkeit beruht wahrscheinlich auf der Zerkleinerung der Fasern durch den starken Druck. Die durch Abdampfen des A. unter vermindertem Druck isolierten l. Anteile enthalten etwas weniger N, haben viel niedrigere Viscosität, aber nahezu dieselbe Stabilität wie der unl. Teil; der geringe N-Gehalt u. die schlechte Stabilität der in den techn. Destillationsapp. verbleibenden Nitrocelluloserückstände beruhen auf sekundären Zerss. bei der Dest. Verss., bei denen eine bestimmte Nitrocellulose (11,06% N) mit A. verschieden stark entwässert u. dann in gleicher Weise mit Campher zu *Celluloid* verarbeitet wurde, ergaben, daß zur Gewinnung eines stabilen Celluloids von guten mechan. Eigenschaften der W.-Gehalt des Systems Campher-A.-W. 10% nicht überschreiten darf; Vf. empfiehlt so zu arbeiten, daß die Stärke des gebrauchten A. 90—92% u. der W.-Gehalt des A.-Camphergemischs in der M. 3—5% beträgt, der zuerst abfließende A. kann für die 1. Pressung einer anderen Partie wieder benutzt werden usf. Die Viscosität der in A. bei Zimmertemp. l. Anteile ist um so geringer u. die Cu-Zahl der daraus regenerierten Cellulosen um so größer, je höher der W.-Gehalt des A. ist, der N-Gehalt war in dem vom Vf. näher untersuchten Fall prakt. derselbe wie der des Rückstandes. Die Ggw. der Nitrate chem. veränderter Cellulose beeinträchtigt vor allem die mechan. Eigenschaften des Celluloids (Brüchigkeit), die

Stabilität nur indirekt dadurch, daß die Oxy- u. Hydrocellulosenitrate größere Neigung haben, H_2SO_4 in Form instabiler Ester zurückzuhalten. (Journ. Faculty of Engineering Tokyo Imp. Univ. **16**. 117—33. 1925. Tokio, Univ.) KRÜGER.

Katsumoto Atsuki, *Die besten Fabrikationsbedingungen für Celluloid in Hinblick auf die Stabilität.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. behandelt die einzelnen Stufen der *Celluloid*herst. u. ihre Beziehungen zu den Eigenschaften, besonders zu der Stabilität des Endprod. Das Verhältnis von *Campher* zu A. in der Knetmasse muß sich nach der Campherzahl, der Viscosität der *Nitrocellulose*, der Arbeitsweise u. nach der Art des gewünschten Celluloids richten; die beste Zus. des Lösungsm. bei für Celluloid geeigneten Nitrocellulosen ist 35 Teile Campher auf 65 Teile 95%ig. A. Die erforderlichen Mengen Lösungsm. für Nitrocellulosen verschiedener Viscosität u. die günstigste Zus. der Knetmasse für verschiedene Arten von Celluloid werden angegeben. Die Zus. der M. beeinflußt die Stabilität des Celluloids, der Knetprozeß selbst nicht. Der Grad des Walzens u. damit die in der M. verbleibende Menge A. muß der Methode des Pressens u. Schneidens angepaßt werden; der für verschiedene Verarbeitungen zweckmäßige A.-Gehalt wird genannt. Die Stabilität sinkt mit steigender Walztemp. u. -dauer; besonders höhere Tempp. (über 60°) sind schädlich. Temp., Druck u. Dauer des Heißpressens hängen von der Zus. der M. ab; der zur Erzielung einer homogenen M. nötige Druck u. die Preßdauer richten sich nach der Temp. u. umgekehrt. Tempp. über 100° sind zu vermeiden, unter 50° schm. das Celluloid auch bei hohem Druck nicht vollständig. Heißpressen verringert die Stabilität in einem mit Druck, Temp. u. Dauer steigenden Maße; Verss. an einer M. für Schildpattimitation ergaben, daß Drucke über 80 kg/qcm u. Tempp. über 80° beträchtlich schädigen. Die ziemlich häufigen Explosionen in der Presse sind auf die Ggw. instabiler Nitrate zurückzuführen. Nach der Erfahrung des Vf.s soll Nitrocellulose für Celluloid mindestens einen Abeltest von 10 Min. u. eine Verpuffungstemp. von 180° haben u. die Pressung einer M. mit 18% A. u. 20% Campher 4 Stdn. bei 80° u. 60—80 kg/qcm Druck stattfinden. Kaltpressen beeinflußt die Stabilität nicht. Trocknen an der Luft bei gewöhnlicher Temp., noch mehr in der Wärme, setzt die Stabilität herab; die Volumenabnahme des Celluloids beim Trocknen ist kleiner als das von den verflüssigten Stoffen eingenommene Vol.; d. h. das Celluloid wird porös. Die Art der Porenbildung ist wahrscheinlich wichtig für die Stabilität. Vf. empfiehlt, zuerst mit Luft bei gewöhnlicher Temp., um zu schnelles Erhärten der Oberfläche zu vermeiden, dann in der Heißluftkammer bei höchstens 40° u. möglichst starkem Luftzug zu trocknen. Polieren der Celluloidtafeln durch 10 Min. langes Pressen zwischen Nickelplatten bei ca. 85° u. 150—350 kg/qcm Druck verringert die Stabilität u. die Farben gefärbter Celluloidsorten werden dabei mehr oder minder verändert. (Journ. Faculty of Engineering Tokyo Imp. Univ. **16**. 135—56. Tokio, Univ.) KRÜGER.

A. Helle-Staux, *Der Schutz des Celluloid gegen Feuer.* Vf. schildert die Ursachen u. Gefahren von Celluloidbränden u. Schutzmaßnahmen dagegen. (Rev. gén. des Matières plastiques **2**. 241—43. 312—14.) BRAUNS.

Wilhelm Weltzien und **Gerhard zum Tobel**, *Über vergleichende Quellungsmessungen an natürlich gewachsener Cellulose und Kunstseiden in Natronlauge.* I. Mitt. (Vgl. Melliands Textilber. **7**. 338; C. **1926**. I. 515.) Nach Schilderung der bisherigen Arbeiten über B. von Alkalicellulose u. dem Wesen der Quellung besprechen Vff. die Ergebnisse von vergleichenden Quellungsmessungen an roher u. gebleichter Baumwolle u. an Kupferstreckseide. Ein Quellungsunterschied besteht bei gebleichter u. ungebleichter Baumwolle nicht. Bei der Cu-Seide tritt die B. von Alkalicellulose nach dem Verhältnis $2C_6H_{10}O_5$: 1NaOH schon mit 10%ig. NaOH ein, bei Baumwolle erst beim 16%ig., was Vff. darauf zurückführen, daß hier ebenso wie bei der großen Quellungszahl, die bei der Cu-Seide auch bei 10%ig. Lauge ihr Maximum hat, die größere *innere Oberfläche* daran schuld ist. (Seide **31**. 132—40. Krefeld, Textilforschungsanstalt. Sep.) BRAUNS.

Reinecke, *Physikalische Daten verschiedener Kunstseideprodukte.* In einer tabellar. Zusammenstellung gibt Vf. die physikal. Daten von 32 Kunstseideprodd. Die Festigkeit, Knotenfestigkeit u. Elastizität wurde mit dem Schopperschen App. bestimmt. (Melliands Textilber. **7**. 542—43.) BRAUNS.

A. Schrohe, *Die Reinigung der bei der Kunstseidenfabrikation und Mercerisation entstehenden Ablaugen.* (Eine Übersicht über die bisherigen Leistungen.) Zusammenfassende Darst. der bisherigen Arbeiten über die Aufarbeitung der Viscose- u. Mercerisationsablaugen. (Papierfabr. **24**. 297—99. Verein der Zellstoff u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure.) BRAUNS.

R. O. Herzog, *Zur Viscosereifung.* Vf. untersucht den Reifeprozeß nach der physikal. Seite u. stellt, um Beziehungen zwischen den Geschwindigkeiten der einzelnen bei der Reifung sich abspielenden Vorgänge aufsuchen zu können, für diese Formeln auf. Er weist darauf hin, daß es sich wahrscheinlich um eine langsame Koagulation handelt u. die Sekundärteilchen stäbchenförmig (Mizellarreihen) sind. (Papierfabr. **24**. Sonder-Nr. 94—97.) BRAUNS.

—, *Die Acetatseide.* Allgemeines über Celluloseacetate, Acetatkunstseide u. ihre Färbung. (Kunstseide **8**. 145—47.) BRAUNS.

W. M. Todd, *Celluloseacetat.* Vf. bespricht die Darst., Eigenschaften u. Anwendung von Celluloseacetat; sein Verh. gegen Alkali u. Säuren, gegen Farbstoffe, besonders Celatene u. Soledone u. die Prüfung auf die Lichtechtheit der Färbungen. (Chemicals **25**. Nr. 21. 29—32.) BRAUNS.

A. Hutin, *Überzüge aus einem Gemisch von Acetylcellulose und Kautschuk.* Vf. gibt eine Vergleichsübersicht über die Löslichkeiten von Acetylcellulose u. Kautschuk in den verschiedensten organ. Lösungsmm. (Rev. gén. des Matières plastiques **2**. 308—10.) BRAUNS.

Gustav Durst, *Die Erzeugung des Kunstleders.* Es wird die Herst. von Kunstleder durch Auftragen einer Lsg. von 25$^0/_0$ *Nitrocellulose*, 35$^0/_0$ *Ricinusöl* u. 40$^0/_0$ trockenen Erdfarben in A. auf ein Gewebe beschrieben. (Melliands Textilber. **7**. 531—33.) BR.

O. Meier, *Die Fabrikation des künstlichen Hornes* (*Galalith*). (Vgl. Caoutchouc et Guttapercha **22**. 12790—94; C. **1925**. II. 2189.) Nach Aufstellung einer kurzen Übersicht der Galalithfabriken geht Vf. auf die Schwierigkeiten der Galalithfabrikation ein. Als verbesserungsbedürftig bezeichnet er den Härteprozeß, die Härte u. Elastizität des fertigen Prod., die Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit u. die Polierfähigkeit. Im Anschluß gibt Vf. eine Übersicht der aus Galalith hergestellten Artikel. (Caoutchouc et Guttapercha **22**. 12868—70. 1925.) EVERS.

O. Meier, *Beitrag zum wissenschaftlichen Studium der chemischen Technologie des künstlichen Hornes.* (Vgl. Caoutschouc et Guttapercha **22**. 12908; C. **1926**. I. 1739.) Best. der Bruchfestigkeit u. des Elastizitätsmoduls von verschiedenen Sorten künstlichen Hornes. (Caoutschouc et Guttapercha **23**. 12995—96. 13062—63.) EVERS.

Léon Bouvier, *Plastische Gegenstände aus getrocknetem Blut.* Zus. des Blutes u. seine Eigenschaften. Schilderung des Eindampfverf. nach KRAUSE (D. R. P. 297388) C. **1918**. II. 692), der Serum-Albumingewinnung nach TURLER (Kunststoffe **15**. 59; u. der Darst. von plast. Gegenständen aus Blutserum nach O. KASPAR (Kunststoffe **15**. 142). (Rev. gén. des Matières plastiques **2**. 303—08.) BRAUNS.

Thomas Lonsdale, *Ein Registrierdehnungsmesser.* Es wird ein App. zur Prüfung der Dehnbarkeit von *Textilfasern* u. seine Anwendung beschrieben, mit Hilfe dessen es möglich ist, die Dehnungsvorgänge in Form einer Kurve auf einer photograph. Platte festzuhalten. (Journ. Textile Inst. **17**. T. 248—53.) BRAUNS.

William M. Mebane und **Frank C. Vilbrandt**, *Einteilung der Baumwolle mit Hilfe des Mikroskops.* Die mkr. Prüfung der Baumwollfaser erlaubt eine gute Wertbest. derselben für textile Zwecke, da sich im Gewebe die Wachstumsbedingungen, die während der Ernte herrschen, äußern. Das Gewichtsverhältnis der Baumwolle

zum Samen gibt einen Anhalt für die Wachstumsbedingungen der Faser, ebenso die Keimfähigkeit des Samens. Dis Wachstumsbedingungen zeigen sich im Endfabrikat, beim Färben u. der chem. Behandlung. Aus diesen Gründen sollte der Ernte der Baumwolle größere Bedeutung beigemessen werden, um die Qualität der Faser zu verbessern. (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 279—82. North Carolina, Univ.) BRAUNS.

George Smith, *Der Nachweis und die Bestimmung von Glycerin in Baumwollstoffen und appretierten Geweben.* Die von DANNERTH empfohlene Methode zum Nachweis von *Glycerin* in appretierten Stoffen ist unzuverlässig. Vf. empfiehlt das im Dest.-Rückstand des A.-Auszugs verbleibende Glycerin als *Tribenzoylglycerin* vom F. 72—73° zu identifizieren. Auch die colorimetr. Methode von DENIGÈS, nach der das Glycerin mit Br zu Dioxyaceton oxydiert wird u. letzteres mit Phenolen charakterist. gefärbte Kondensationsprodd. gibt, ist geeignet. Zur quantitativen Best. von Glycerin in Stoffen mit mehr als 1% wird die *Acetin*methode empfohlen. (Journ. Textile Inst. **17**. T. 187—91. Great Harwood.) BRAUNS.

R. W. Kinkead, *Eine einfache und zuverlässige Prüfung der Mercerisation.* Vf. beschreibt eine neue Methode zur Prüfung der Mercerisation. Eine kleine Probe des zu prüfenden Materials wird mit einer 0,001%ig. Methylenblaulsg. versetzt u. mit 0,5%ig. Na_2CO_3-Lsg. unter bestimmten Bedingungen erhitzt. Dabei färbt sich das mercerisierte Prod. rötlich-purpur, das nicht mercerisierte bleibt blau. Durch Vergleich mit einer Reihe bekannter Proben ist es möglich, die ungefähre Konz. der NaOH zu bestimmen, die zur Mercerisation nötig ist. Mit starken Mineralsäuren mercerisiertes Material verhält sich bei dieser Probe anders, als mit NaOH mercerisiertes. Diese Tatsache in Verb. mit der positiven Jodprobe erlaubt diese Prodd. zu unterscheiden. (Journ. Textile Inst. **17**. T. 213—19. Linen Ind. Res. Assoc.) BRAUNS.

M. Nopitsch, *Die Jodreaktion der Stärke und ihre Anwendung als Erkennungsreagens in der Textilindustrie.* Literaturübersicht, auch über Dextrine u. Celluloseabkömmlinge u. über die bisherigen Ansichten der Jodrk. mit Stärke u. ihrer Abbauprodd. Verwendung der Massotschen Jodlsg., die zweckmäßig 5 : 100 verd. in der Textilindustrie zum qualitativen *Nachweis von Stärke im Gewebe.* Quantitative Best. nur möglich, wenn ungeschlichtetes Rohmaterial zur Verfügung steht. (Melliands Textilber. **7**. 358—60. 445—46. M.-Gladbach.) BRAUNS.

Harold L. Peckham und **Walter Brecht**, *Ein Versuch mit dem Eastman-Universalcolorimeter zur Bestimmung der Farbe von Papier.* Bei dem Eastman-Colorimeter wird die Farbe des zu untersuchenden Gegenstandes mit der einer Normallichtquelle verglichen, die bei der Filtration durch drei farbige Absorptionskeile, von denen jeder $^1/_3$ des Spektrums absorbiert, u. durch einen neutralen (grauen) Keil entsteht. Durch Verschieben der einzelnen Keile kann deren Stärke von 0 bis zu einem Maximum variiert werden u. erlaubt dadurch eine Ausscheidung aller der Wellenlängen aus dem ursprünglichen weißen Licht, die in der Farbe der zu untersuchenden Substanz nicht vorhanden sind. Zahlreiche Verss. mit diesem Colorimeter zeigen, daß dasselbe zur zahlenmäßigen Best. der Farbe u. Lichtechtheit von Papieren gebraucht werden kann. Die Änderung der einzelnen Komponentenanteile lassen eine prozentuale Ausdrucksweise für die Farbbest. zu. Weitere Unterss. sollen dazu dienen, den Einfluß festzustellen, den die verschiedenen Faserstoffe, Leim-, Farb- u. Füllstoffe auf die Lichtechtheit der Papiere haben. (Paper Trade Journ. **82**. Nr. 17. 47—54.) BRAUNS.

H. Bubeck, *Untersuchungen zur Frage der α-Cellulosebestimmung.* Da von einem mit 17,5 Gew.-%ig. NaOH mercerisiertem Zellstoff bei der Verdünnung auf 8—9 Vol.-%ig. NaOH ein Maximum in Lsg. geht, definierte Vf. als α-Cellulose den Anteil, der nach $^1/_2$-stdg. Mercerisation bei 18° in 8—9%ig. NaOH unl. ist. Die Innehaltung einer bestimmten Mercerisationstemp. ist erforderlich, während die Zeitdauer ohne wesentlichen Einfluß ist. Vf. beschreibt eine neue Methode zur Best. von α-Cellulose. (Papierfabr. **24**. Sonder-Nr. 66—71. Zell i. W., Köln-Rottweil-A.-G.) BRAUNS.

E. Öman, *Indicatoren für die Zellstoffindustrie.* Zur Erzeugung eines stets gleichmäßigen Zellstoffs ist es nötig, die Kochung analyt. zu kontrollieren. Vf. gibt zunächst eine Übersicht über die Theorie der ein- u. zweifarbigen Indicatoren, ihre Empfindlichkeit u. die bisherigen Analysenmethoden der Sulfitkochsäure. Zur Best. des neutralen Sulfits empfiehlt Vf. *Thymolphthalein*, des Bisulfits *Bromphenolblau* als Indicatoren. Zum Schluß werden einige Indicatoren auf ihre Eignung zur Titration der Weißlauge der Sulfatzellstofffabrikation untersucht. (Papierfabr. **24**. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 267—70. 285—88. 299—303.) BRAUNS.

R. N. Miller, *Eine Methode zur Bestimmung der Härte des Sulfitholzzellstoffs.* Während nach dem alten Verf. 4 Proben nebeneinander 20—80 Minuten gemahlen werden, werden nach der neuen Methode die 90 g trockenem Zellstoff entsprechende Menge feuchter Zellstoff mit 3 l W. in einer Kugelmühle mit bestimmten Kugeln u. bestimmter Umdrehungszahl gemahlen, dann daraus nach 20 Min. eine 2 g Zellstoff enthaltende Menge Fl. herausgenommen, auf einer Plattenmaschine zu einem Blatt geformt, gepreßt, getrocknet u. an diesem die Reißfestigkeit geprüft. Nach weiterem 20, 40, 60 Min. Mahlen werden auf gleiche Weise Proben entnommen. Die Methode erlaubt eine schnelle Betriebskontrolle, die die Produktion eines Zellstoffs von einheitlicher Reißfestigkeit erfordert. (Paper Trade Journ. **82**. Nr. 16. 44—47.) BR.

R. N. Miller, *Auswertung der Resultate bei der Prüfung von Sulfitholzzellstoff.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. zeigt an Hand von 3 bei der Festigkeitsprüfung von Sulfitzellstoffen erhaltenen typ. Kurven den Einfluß der Kochbedingungen, der Bleiche u. des Trocknens auf die Festigkeit des Stoffes u. die Prüfungsergebnisse einer großen Anzahl von Zellstoffen verschiedener Herkunft. (Paper Trade Journ. **82**. Nr. 16. 48—51.) BR.

Loeser, *Natürliche und künstliche Perlen.* Der Nachweis, ob durchbohrte Perlen frei gebildet oder gezüchtet sind, läßt sich leicht nach einem neuen Verf. von CHILOWSKI u. PERRIN erbringen, welches darauf beruht, daß ein Lichtstrahl, der zwischen zwei Perlmutterschichten kommt, von den benachbarten Schichtflächen ständig reflektiert wird, also dem Verlauf der ursprünglichen Schicht folgt, demnach in einer natürlichen Perle in einer konzentr. Schicht kreist, in einer gezüchteten Perle mit Perlmutterkern aber zwischen dessen Schichten nach außen abgelenkt wird. (Umschau **30**. 392—94.) JUNG.

Paul Köppel, Karlsruhe, *Gewinnung von Fasern usw. aus vegetabilischen Stoffen.* Man verwendet einen nicht alkal. l. Stoff (Holz-, Teer-, Blutkohle, Bolus, Kaolin, Ton), mischt diesen in fein zerteiltem Zustande mit einer Fl., um eine Suspension zu bilden, u. kocht darin den vegetabil. Stoff. Alsdann trocknet man ihn u. gewinnt die erhaltenen Fasern. (**A. P. 1 582 053** vom 14/5. 1923, ausg. 27/4. 1926.) KAUSCH.

Alfred Tingle, Ottawa, Canada, *Fasern.* Vegetabil. Fasermaterial wird mit einer wss. Lsg. von $Ca(OH)_2$ u. S digeriert, dann mit einem Entfernungsmittel für das $Ca(OH)_2$ behandelt u. schließlich gemahlen. (**Can. P. 253 459** vom 7/11. 1924, ausg. 8/9. 1925.) KAUSCH.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Schweiz, *Behandeln von mercerisierter Baumwolle, Kupferammoniakseide usw.* Die Fasern werden nach der Behandlung mit Alkali mit esterifizierenden Mitteln (Chloride u. Anhydride aromat., aliphat., carbocycl. oder Sulfosäuren) behandelt. (**F. P. 604 433** vom 12/10. 1925, ausg. 4/5. 1926. D. Prior. 24/10. 1924.) KAUSCH.

Louis Couderc, Frankreich, *Spinnen von Seidekokons.* Vor dem Verspinnen werden die Kokons etwa 10 Min. lang in sd. W. eingetaucht u. darin erkalten gelassen. Das Spinnen selbst kann in k. oder w. W. erfolgen. (**F. P. 604 535** vom 29/1. 1925, ausg. 6/5. 1926.) KAUSCH.

Willi Manger, Elberfeld, *Präparierung eines Tagalfadens* gemäß D. R. P. 426504, dad. gek., daß die Strangware vor der Präparierung (mit Paraffin, Erdöl u. eingekochtem

Leinöl) in einer Lsg. essigsaurer Tonerde gebadet wird u. in dieser längere Zeit liegen bleibt. (**D. R. P. 428 613** Kl. 29b vom 20/2. 1925, ausg. 11/5. 1926. **Zus. zu D. R. P. 426504; C. 1926. I. 3191.**) Kausch.

Carl Busch Thorne, Hawkesbury, Ontario, Canada, *Bleichen von Pülpe.* Man führt in die M. u. verteilt darin eine Fl., die mit dem Bleichmittel gemischt ist. (**Can. P. 255 947** vom 5/12. 1924, ausg. 1/12. 1925.) Kausch.

George Frederick Blombery, Glenwood b. Sidney, N. S. Wales, Australien, *Masse zur Herstellung von Papier, Pappe, Fußbodenbelägen u. dgl.*, welche aus einem Faserbrei u. einem Prod. besteht, das durch Macerieren oder Digerieren von Kelp bezw. Varec (Meeresalgenart) erhalten wird. Der M. kann Glycerin u. Kautschuk beigemischt werden. (**Aust. P. 20 386** vom 5/11. 1924, ausg. 26/11. 1925.) Oelker.

Joseph T. van der Gracht, Campbell, Calif., *Herstellung von künstlichem Pergament.* Man befeuchtet Papier, am besten Japanpapier, mit W., entfernt das überschüssige W. u. behandelt es danach mit einem ölfreien Firnis. (**A. P. 1 582 319** vom 15/3. 1922, ausg. 27/4. 1926.) Oelker.

Edmond Bayle und **Henri George**, Frankreich, *Schutz vor Fälschung von Geldscheinen, Schecks u. dgl.* Der zum Bedrucken der Scheine dienenden Farbe wird eine zweite, ein Mineral- oder pflanzliches Öl u. gegebenenfalls ein Anthracenderiv., z. B. *Diphenylanthracen* oder eine *Fluorenverb.* enthaltende Farbe zugesetzt, welche unter der Einw. ultravioletter oder X-Strahlen leuchtet. (**F. P. 603 831** vom 27/12. 1924, ausg. 23/4. 1926.) Kühling.

L'Hydroloïd Français, Frankreich, *Imprägnierung von Papier, Karton, Papiergegenständen u. dgl.* Papier wird in eine konz. Lsg. von tier. Leim, Gelatine, Casein o. dgl. getaucht u. dabei bis zur Sättigung imprägniert, worauf man es mit einem Härtemittel befeuchtet gegebenenfalls nach dem Trocknen u. dann trocknet. (**F. P. 604 003** vom 24/7. 1925, ausg. 28/4. 1926. D. Priorr. 26/7., 11/8. 1924 u. 15/1. 1925.) Kausch.

John E. Alexander, Port Edwards, und **E. G. Goodell**, Stevens Point, Wisconsin, übert. von: **Alfred H. White**, Ann Arbor, Michigan, *Regenerieren von Schwarzlauge.* Die Schwarzlauge, die Salze organ. Säuren (Acetate), Na_2CO_3, Na_2SO_4, NaOH u. Na_2S enthält, wird zunächst von den organ. Bestandteilen befreit, dann wird das Na_2SO_4 mittels Kohle in Na_2S übergeführt u. schließlich Na_2CO_3 mit Hilfe von $CaCO_3$ kaustifiziert. (**A. P. 1 575 473** vom 26/12. 1924, ausg. 2/3. 1926.) Kausch.

Linn Bradley, Montclair, N. J., und **Edward P. Mc Keefe**, New York, *Herstellung von Papierstoff aus Holz.* Man behandelt das Holz mit einer h. wss. Säurelsg., z. B. HCl, um einen Teil der wasserunl. Bestandteile des Holzes in vergärbaren Zucker umzuwandeln, u. zwar ohne das Holz zu kochen, entfernt den Zucker u. unterwirft dann das Holz der üblichen chem. Behandlung. (**A. P. 1 581 671** vom 3/11. 1921, ausg. 20/4. 1926.) Oelker.

Crown Willamette Paper Co., San Francisco, übert. von: **Alfred M. Thomsen**, Floriston, Californ., *Wirtschaftliche Verarbeitung der Sulfitablauge bei der Sulfitzellstoffpülpe.* Man konz. die Sulfitablauge bis zur Sirupskonsistenz, mischt sie dann mit einem porösen, leicht verbrennlichen Material (Holzkohle) u. erhitzt sie. Man erhält so einen Brennstoff. (**A. P. 1 582 317** vom 13/5. 1924, ausg. 27/4. 1926.) Kausch.

Eddie Lambert und **Walter E. Mathews**, Baltic, Conn., V. St. A., *Herstellung von Papierstoff.* Man kocht zerkleinertes Holz etwa 1 Stde. in einer Lauge, welche 1 Pfund KOH in so viel W. gel. enthält, daß 100 Pfund des Holzes davon bedeckt werden. Man wäscht das Holz alsdann aus, worauf es gemahlen u. evtl. gebleicht wird. (**A. P. 1 582 336** vom 26/8. 1922, ausg. 27/4. 1926.) Oelker.

Charles W. Shartle, Middletown, Ohio, *Papierpülpe aus Rohmaterial.* Man zerkleinert die Rohmasse in W., teilt sie in einzelne Teile, von denen jeder zu der gewünschten Pülpe geschlagen wird. (**A. P. 1 582 351** vom 12/7. 1920, ausg. 27/4. 1926.) Ka.

E. F. Heyerdal und **A. S. Thunes Mck. Vaerksted**, Norwegen, *Herstellung von Cellulose aus harzhaltigem Holz.* Man kocht das Holz mit Laugen, welche Magnesiumbisulfit enthalten. — Es wird eine Cellulose erhalten, welche direkt zur Herst. von weißem *Papier* verwendet werden kann. (**F. P. 601 757** vom 10/8. 1925, ausg. 8/3. 1926. Norw. Prior. 7/7. 1925.) OELKER.

N. V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek, Arnhem, Holland, *Herstellung einer Spinnflüssigkeit, die eine durch Auflösen von Kaliumcellulosexanthogenat in Kalilauge gewonnene Viscose enthält,* dad. gek., daß man dieser Viscoselsg. Seife oder verseifbare Fettsäure zusetzt. (**D. R. P. 428 189** Kl. 29b vom 15/8. 1923, ausg. 27/4. 1926.) KA.

Société pour la fabrication de la soie „Rhodiaseta", Paris, *Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung künstlicher Fäden nach dem Trockenspinnverfahren.* (**D. R. P. 428 745** Kl. 29a vom 17/1. 1924, ausg. 10/5. 1926. F. Prior. 21/12. 1923. — C. **1925**. II. 622.) KAUSCH.

N. V. Nederlandsche Kunstzijdefabrik, übert. von: **David Gerard Zwartz**, Arnhem, Holl., *Kunstseide.* Man färbt die Fäden nach oder während des Spinnens mit einem Farbstoff, der durch Bleichen usw. völlig entfernt wird. Dadurch werden die Fäden getrennt voneinander schon während ihrer Herst. gehalten. (**A. P. 1 582 863** vom 1/12. 1925, ausg. 27/4. 1926.) KAUSCH.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung von Viscose.* Man behandelt Alkalicellulose mit einer Lsg. von CS_2 in einem organ. Lösungsm.; zur Herst. der Alkalicellulose verwendet man höchstens $^1/_2$ Mol. Alkali auf 1 Mol. Cellulose, u. zwar zweckmäßig in Form einer 20%ig. Lauge. (**Schwz. P. 101 586** vom 8/8. 1922, ausg. 1/10. 1923.) FRZ.

Verein für chemische Industrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Bleistiftpolituren oder dgl.*, dad. gek., daß man dazu eine Politur nach Pat. 296 206 (C. **1917**. I. 462) verwendet u. die beim Trocknen des Poliergutes auf kontinuierlich fortbewegter Transportbahn sich entwickelnden Lösungsmitteldämpfe mittels einer dieselbe in bekannter Weise umschließenden u. eine Wiedergewinnung der Dämpfe ermöglichenden Einkapselung abfängt. — Die Einkapselung wird möglichst eng gewählt, zur Erzielung einer Labyrinthdichtung ist sie mit kulissenartigen Zwischenwänden versehen; die entwickelten Lösungsmitteldämpfe können durch eine am Boden der Einkapselung angebrachte Abführungsöffnung abgeführt werden. (**D. R. P. 414 905** Kl. 75c vom 9/3. 1923, ausg. 17/6. 1925.) FRANZ.

Verein für chemische Industrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Bleistiftpolituren* nach D. R. P. 414 905, dad. gek., daß an Stelle einer Politur nach D. R. P. 296 206 nicht nur Acetylgruppen enthaltende *Celluloseester* oder Lösungsmm., sondern beliebige, mit flüchtigen Lösungsmm. bereitete Celluloseesterlösungen Verwendung finden; 2. Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß mit einer nach Art der im Hauptpatent beschriebenen Einrichtung zunächst mit einer geringprozentigen Celluloseesterlösung vorpoliert u. danach mit einer höherprozentigen Lsg. fertig poliert wird; 3. Verf. nach Anspruch 1 u. 2, dad. gek., daß die mit einer Celluloseesterlösung getränkten Bleistifte beim Austreten aus dem Polierkasten bezw. vor dem Eintreten in die Umkapselung der Trockenbahn durch eine eng umschließende Packung oder Dichtung von überschüssiger Politur oder Celluloseesterlösung befreit werden. (**D. R. P. 417 404** Kl. 75c vom 22/1. 1924, ausg. 11/8. 1925. **Zus. zu D. R. P. 414 905; vorst. Ref.**) FRANZ.

Société La Cellophane, Paris, übert. von: **Jaques Edwin Brandenberger**, Neuilly, Seine, *Cellulosefilme.* (**Can. P. 255 378** vom 8/10. 1924, ausg. 10/11. 1925. — C. **1925**. I. 1472.) KAUSCH.

J. O. Zdanovich, Westminster, *Celluloseacetat.* Man leitet in das Acetylierungsgemisch Cl-Gas ein, bis zur teilweisen oder vollständigen Zerkleinerung der Cellulose, dann leitet man zur Entfernung des überschüssigen Chlors 5% SO_2, berechnet auf das Gewicht der Cellulose, durch, schließlich setzt man $0{,}01\%$ H_2SO_4 zu; in der zweiten

Stufe des Verf. kann man auch Oxychloride des Schwefels oder P zugeben. (**E. P. 244 148** vom 15/8. 1924, ausg. 3/2. 1926.) Franz.

Société Chimique des Usines du Rhône, Seine, Frankreich, *Reinigen von Celluloseäthern.* Man läßt auf die Lsg. von Celluloseäthern starke Säuren einwirken u. fällt mit einer Fl., die mit dem Lösungsm. mischbar ist, aber nicht mit dem Celluloseäther; man behandelt eine Lsg. von Celluloseäthyläther in Essigsäure mit HCl oder eine Lsg. in A. mit H_2SO_4 u. gießt dann in W. (**F. P. 603 791** vom 22/12. 1924, ausg. 22/4. 1926.) Franz.

Gerd Wolff, **Emil Czapek** und **Richard Weingand**, Bomlitz, *Herstellung von Lederersatz, Wachstuch u. dgl.* Man bringt Celluloselsgg., die durch Säure- oder Salzlsgg. oder ein Gemisch beider ausgefällt werden können, insbesondere Viscoselsgg., mittels eines Gießers auf eine Gewebebahn in einer der gewünschten Endstärke entsprechenden Schichtstärke auf u. führt die so beladene Gewebebahn durch ein Fällbad; die Viscosität der Celluloselsg. kann derart gewählt werden, daß bei größerer Schichtstärke eine Lsg. von größerer Viscosität als bei geringerer Schichtstärke verwendet wird; um ein Gewebe beiderseitig zu überziehen, bringt man die Celluloselsg. auf eine Gießunterlage, führt über diese die Gewebebahn u. trägt auf die andere Seite ebenfalls eine Celluloselsg. (**Oe. P. 102 935** vom 4/6. 1924, ausg. 25/3. 1926. D. Prior. 7/6. 1923.) Franz.

Louis Mihályi, Ungarn, *Plastische Massen.* Eiweißstoffe tier. Ursprungs werden mit Oxyden oder Hydroxyden von Metallen, wie Mg, Ca, Li, Na, K usw. u. dann mit NH_3 behandelt, die erhaltene Fl. wird zur Konservierung mit Acetylsalicylsäure versetzt, getrocknet, pulverisiert u. bis zur neutralen Rk. mit Säuredämpfen behandelt; das erhaltene Pulver wird mit Formaldehyd u. den Füllstoffen vermischt u. die Mischung in Formen gepreßt. (**F. P. 603 452** vom 21/9. 1925, ausg. 16/4. 1926. Ungar. Prior. 23/9. 1924.) Franz.

Masárek & Cie., Fabrikation unzerbrechlicher Puppen Marke „Columbus“, Prag, *Künstliche Massen.* (Vgl. F. P. 598 368; C. **1926**. I. 2523.) Man vermischt 25% Holzmehl, 20% Maisstärke, 7% Harz u. 48% W. derart, daß die Stärke bis zur Heißpressung in unverkleistertem Zustande gehalten wird; die Mischung wird 2 bis 5 Min. heiß gepreßt. (**Oe. P. 102 949** vom 14/5. 1925, ausg. 25/3. 1926. Tschechoslowak. Prior. 22/5. 1924.) Franz.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Schreiber, *Die Errichtung des schlesischen Kohlenforschungsinstituts.* (Mitt. aus dem Schlesischen Kohlenforschungsinst. d. Kaiser-Wilhelm-Ges. **2**. 170—74. 1925. Sep.) Friedmann.

Ohlmüller, *Kohleverschwelung nach dem Verfahren Mc Ewen-Runge.* („Combustion“, 14. Bd. [1926] 2.) Das Verf. stellt die Anwendung der Vorgänge bei der Kohlenstaubfeuerung auf die Verschwelung dar, indem die zu verschmelzende Kohle, zu Kohlenstaub fein vermahlen, durch einen h. Gasstrom fällt, tritt eine fast momentane Verschwelung ein. Die Zeit des ganzen Arbeitsganges von Rohkohle bis zum Ende der Verschwelung beträgt 6 Minuten. — Das Verf. ist schemat. dargestellt u. auch eine zweistufige Schwelanlage für einen Tagesdurchsatz von 200 t beschrieben. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. **30**. 214—16.) Friedmann.

Wolfgang Grote, *Über die Verschwelung von Kohlen im Großbetrieb.* Vf. legt die an eine techn. Schwelanlage zur Verarbeitung von (Stein)kohlen zu stellenden Anforderungen dar u. ebenso die Vorbedingungen1. zur Erreichung eines größeren Durchsatzes, 2. zur Erlangung eines möglichst festen Halbkokses, 3. 4. zur Erreichung der Urteerausbeute des Laboratoriums, mit möglichst geringem Staubgehalt. — Es werden dann der Schwelofen der Meguin A.-G., Butzbach u. der geneigte Drehofen der Fellner u. Ziegler A.-G., Frankfurt a. M. beschrieben, die beide als gut durchgedachte Konstruktionen angesprochen werden, mit dem Hinweis, daß die wirtschaftliche Grund-

lage jedes Schwelverf. in der Verkaufsfähigkeit u. Verwertbarkeit des Halbkokses liegt. (Mitt. aus dem Schlesischen Kohlenforschungsinst. d. Kaiser-Wilhelm-Ges. **2**. 193—200. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

E. Pezold, *Zur Frage der Verwertung des Schlammes vom Oberen See bei Reval.* Der Faulschlamm wurde getrocknet u. lieferte bei der Dest. mit überhitztem H_2O-Dampf 12,5% *Urteer* u. 1,1% NH_3; im *Schwel*rückstand verblieb 11,4% organ. Substanz. (Mitt. Staatl. Materialprüfamt Revaler Polytechnikum **1925**. 61—62. [Estnisch.].) W. WOLFF.

G. Stadnikow, *Die Kohle des Moskaugebietes.* Ein geringerer Teil von Kohle des Moskaugebietes, „Boghed" genannt, stellt eigentlich ein Butumen dar. Er enthält 68,5% C, liefert bei Dest. mit Sand 45,5% Teer, 11,2% W., 14,6% Gas u. nur 28,7% Halbkoks, gibt an 3%ig. NaOH bei 240° 5,3% eines asphaltartigen Stoffes ab. Bzl. zieht 2,8% Öl aus; nach Erhitzung des Bogheds auf 320° steigt die vom Bzl. extrahierbare Menge auf 8,9%. — Größtenteils gehört die Moskauer Kohle den Braunkohlen an. Im frischen Zustande besteht sie aus 31% W., 17% Asche, 3% S, 20% flüchtigen organ. Bestandteilen u. 29% Koks. Um die Brennbarkeit der Kohle, die viel zu wünschen übrig läßt, zu verbessern, ließ Vf. die Kohle aus einer kolloiden Eisenhydroxydlsg. $Fe(OH)_3$ adsorbieren, trocknete sie danach in CO_2-Strom u. bestimmte den zeitlichen Temperaturanstieg der in einem Luftstrom von außen erhitzten Kohle. Der Temperaturanstieg der mit $Fe(OH)_3$ aktivierten Kohle ist bedeutend steiler als der von roher Kohle. Durch $Fe(OH)_3$ kann aber nur eine an Humus reiche Kohle aktiviert werden: die Verbrennung der Steinkohle aus England oder Donetzbecken wird durch $Fe(OH)_3$ nur erschwert. — Eine techn. verwertbare Methode zum Versetzen der Kohle mit Eisenoxyd fehlt noch. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **2**. 35—41. 1925.) BIKERMAN.

Ludwig Rheinfelder, *Das Verfahren von F. Bergius in seiner Anwendung auf Steinkohlenteere.* In einem Vorvers. wurde berginisierter Mannheimer Gasanstaltsteer untersucht. — Aus den unter 200° sd. Leichtölen zweier aus verschiedenen Berginisierungsoperationen herrührenden Emmagrubenteere konnten nach dem Entfernen der sauren u. bas. Bestandteile drei in reichlichen Mengen zwischen 70 u. 170° dest. Fraktionen isoliert werden; die erste lieferte durch Ausfrieren Benzol, das im zweiten Vers. als Benzolsulfosäureamid F. 150° identifiziert wurde. Aus der zweiten Fraktion wurde Toluol als p-Bromtoluol F. 28° u. als p-Toluolsulfosäurechlorid F. 69° identifiziert. Die physikal. Konstanten der dritten Fraktion stimmten im ganzen mit denen für reines Xylol überein, doch gelang es nur bei dem aus dem zweiten Vers. herrührenden Prod. 2,4,6-Trinitro-m-xylol F. 182° darzustellen. — Die unter 70° sd. Neutralöle werden als ein Gemisch von aliphat. oder cycl. gesätt. mit geringen Mengen von ungesätt. u. aromat. KW-stoffen angesprochen; mit Hilfe der Bromzahl wurde der Gehalt an hydroaromat. KW-stoffen ermittelt, die in gleicher Weise in der Benzolfraktion festgestellt wurden. — In sehr geringen Mengen wurden niedrigsd. aliphat. oder cycl. gesätt. KW-stoffe, vielleicht auch Cyclohexan isoliert. — Die sauren u. bas. Bestandteile des Bergin-öles. — Durch das Berginisieren hatte der Gehalt an niedrigsd. Phenolen (Carbolsäure), stark zugenommen u. zwar im zweiten Vers. mehr als im ersten, während die höheren Homologen entsprechend abgenommen hatten. Auch bei den Basen hatten sich die Kpp. stark nach unten verschoben. — Aus dem rohen Destillat des ersten Vers. konnte *Anilin* als Anilinsulfat abgeschieden werden, was bei dem Dest. des zweiten Vers. nicht gelang. — Die chem. Vorgänge beim Berginisieren. — Aus der Zunahme der niedrigsd. Fraktionen u. aus der Abnahme der hochsd. Stoffe wird gefolgert, daß sich aus letzteren beim Berginisieren Alkylgruppen abgespaltet haben, zumal die aus dem Druckgefäß nach Beendigung des Berginisierens abgeblasenen Gase große Mengen KW-stoffe der Methanreihe enthielten; ebenso wurden aus den höheren Phenol- u. Anilinhomologen Alkylgruppen abgespalten. Die Verschiedenheit in den Prodd., die aus den zwei mit Emmagrubenteer ausgeführten Verss. resultieren, wird damit erklärt,

daß bei der einen Berginisierung höhere Reaktionstemp. u. höherer Druck angewandt worden waren. Hierdurch scheint eine Zers. der Carbolsäure eingetreten zu sein, während das Fehlen von Anilin in dem Reaktionsprod. des anderen Vers. darauf hindeutet, daß bei diesem die Temp. zur Abspaltung von Alkylgruppen nicht ausgereicht hat. (Mitt. aus dem Schlesischen Kohlenforschungsinst. d. Kaiser-Wilhelm-Ges. **2**. 34—67. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

Ch. Berthelot, *Eine Gefahr für die Benzolindustrie. Knappheit an Waschöl.* Die für die Benzolindustrie entstehende Gefahr sollte dadurch abgewendet werden, daß die Kokereien selbst den anfallenden Teer destillieren; ferner sollten in Anlehnung an deutsche Vorschläge (Gas- u. Wasserfach **67**. 163—65; C. **1924**. II. 135) Paraffinölfraktionen des Tieftemperaturteeres an Stelle von Naphthalinölen zur Benzolabsorption verwendet werden. (Le Pétrole **16**. 778—79.) FRIEDMANN.

Otto Hilgenstock, *Vakuum- oder Dampfdestillation des Benzols.* Im Anschluß an die Auseinandersetzungen über die Vorzüge u. Nachteile der Vakuum- u. Dampfdest. des Bzl. kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Dampfdest. der Dest. unter Vakuum hinsichtlich der Abtreibungsgeschwindigkeit u. des Dampf-, Waschöl- u. Kühlwasserverbrauchs vorzuziehen ist; die Dampfdest. ist in bezug auf die Auswertung des Gases, die Beschaffenheit des Vorprod., den Verschleiß der Eisenapp. dem Vakuumverf. zum mindesten nicht unterlegen. (Brennstoffchemie **7**. 87—89.) FRIEDMANN.

H. Bähr und **G. Rühl**, *Polemik* gegen A. SCHMALENBACHS Kritik (Glückauf **62**. 45; C. **1926**. I. 1908) ihrer Unters. über Vakuumdest. u. Dampfdest. bei der Benzolgewinnung (Glückauf **61**. 574; C. **1925**. II. 440.) (Glückauf **62**. 506.) BÖRNSTEIN.

M. Schachnasarow, *Produktion und Ausnutzung des Gases auf der Halbinsel Apscheron.* Übersicht der Geschichte u. der gegenwärtigen Lage der Gewinnung des Naturgases, dessen Produktion im Jahre 1925 ca. 340 Mill. cbm erreicht hat. (Neftjanoe Chozjajstwo **10**. 355—65.) BIKERMAN.

K. C. Sclater, *Die Bedeutung des Gasgehalts für die Erdölproduktion.* Menge u. Druck des mit dem Öl aus einem Erdölbrunnen austretenden Gases sind von Einfluß auf Dauer u. Ergiebigkeit der Ölausbeute; durch eine Regelung der ersteren kann letztere vergrößert werden. (Mining and Metallurgy **7**. 169—71.) BÖRNSTEIN.

F. C. Gaisser, *Über Braunkohlen aus dem Ries.* Bericht über Analysen von stark verwitterten Braunkohlen des Obermiozäns im Ries. (Metallbörse **16**. 1041. 1113—14. 1169—71. Geolog. Abt. des württemberg. statist. Landesamts.) BEHRLE.

F. Bössner, *Petrol- und Teerkohlenwasserstoffe.* Vf. zählt einige KW-stofftypen auf, geht auf die unterschiedliche Zus. von Erdölen ein u. stellt Erdölasphalt dem Teer gegenüber. Er erzählt einiges über die Entstehung von Erdöl u. Kohle, von Urteergewinnung, Hochtemperaturteer, seinen Bestandteilen u. ihrer Fraktionierung. (Ztschr. Ver. Gas- u. Wasserfachmänner Öst. **66**. 13—17.) FRIEDMANN.

N. Zelinsky und **W. Smirnow**, *Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Heptanaphthen.* (Neftjanoe Chozjajstwo **9**. 372—78. 1925. — C. **1926**. I. 73.) ANDRUSSOW.

D. B. Dow und **L. P. Calkin**, *Löslichkeit und Einfluß von natürlichen Gasen und von Luft in Rohöl.* (Unter Mitarbeit von **C. E. Reistle, jr.**) Ausführliche Unterss. über den Einfluß von Druck u. Temp. auf die Löslichkeit von Gasen in rohen *Erdölen* verschiedener Provenienz, sowie hiervon abhängende Faktoren, wie z. B. die Viscosität. Aus den Diagrammen geht die Gültigkeit der Gesetze von HENRY u. DALTON hervor, doch erweist sich die Löslichkeit je nach dem Rohöl als sehr verschieden. Auch die Viscosität wird in erster Linie vom Rohöl, dann von der Menge u. von der Art des darin gel. Gases bestimmt. Tritt Oxydation ein, so wächst die Viscosität, andernfalls sinkt sie. (Oil Gas Journ. **24**. No. 49. 122—32. Bureau of Mines und Wyoming, Univ.) HELLER.

Printed in Germany

Schluß der Redaktion: den 28. Juni 1926.

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II. **Nr. 4.** **28. Juli.**

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Karl Goldschmidt, *Die Entdeckung des Aluminiums.* Antwort auf die von MATIGNON (Chimie et Industrie **14**. 368; C. **1926**. I. 293) an den Ausführungen des Vfs. geübte Kritik. (Chimie et Industrie **15**. 702—03.) JUNG.

H. R. M., *John Young Buchanan* †. Biographie des am 20. Februar 1844 geb. u. am 16. Oktober 1925 verstorbenen Forschers JOHN YOUNG BUCHANAN. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 993—96.) TAUBE.

Raffaello Nasini, *Giacomo Luigi Ciamician* †. Biographie des am 27. August 1857 geb. u. am 2. Januar 1922 gest. Chemikers GIACOMO LUIGI CIAMICIAN u. Überblick über seine wichtigsten Arbeiten auf dem Gebiete der Pyrrole u. Pflanzenstoffe. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 996—1004.) TAUBE.

Reginald Brown, *Samuel Henry Davies* †. Nekrolog für den am 19. September 1870 geb. u. am 9. Mai 1925 gest. Chemiker SAMUEL HENRY DAVIES. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1004—06.) TAUBE.

A. V. E., *William Henry Deering* †. Biographie des am 19. Dezember 1848 geb. u. am 5. September 1925 gest. Chemikers WILLIAM HENRY DEERING. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1006—07.) TAUBE.

E. Mathias, *H. Kamerlingh Onnes. Sein Werk und sein Leben.* Nachruf. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **37**. 294—98.) JUNG.

F. Carlo Palazzo, *Alberto Peratoner in der Erinnerung eines seiner alten Schüler.* Nachruf auf ALBERTO PERATONER, den kürzlich verstorbenen Vizepräsidenten der Italien. Chem. Gesellschaft. (Gazz. chim. ital. **56**. 227—46. Rom.) RAECKE.

Robert Saxon, *Eine zusammenfassende und umfassende Reihe von Reaktionen und Tabellen in der Chemie. Eine neue Schreibweise in der Chemie.* H_2O in der Form von Eis bezw. W. bezw. W.-Dampf schreibt Vf. $\underline{HOH}$ bezw. $\underline{H}\ \underline{O}\ \underline{H}$ bezw. $\dot{H}\ \dot{O}\dot{H}$. Vf. spricht nicht von Gleichungen, sondern von „Sentenzen". $\underline{HOH}$ / 1,4 $\underline{\dot{H}}\ \underline{\dot{O}}\ \underline{\dot{H}}$ heißt 18 g Eis gehen bei Zuführung von 1,4 kcal in 18 g W. über. (Statt = wird / geschrieben.) Daß ein Stoff sich in Lsg. befindet, wird beispielsweise durch $\underline{Na_2SO_4}$ bezeichnet. Die neue Schreibweise, die für vielerlei eingeführt wird, muß, falls sie angewendet werden soll, im Original eingesehen werden. Außerdem sind im Original zahlreiche Rkk. in Tabellen zusammengestellt. (Chem. News **132**. 197—203. 279 bis 285. 344—47.) JOSEPHY.

T. M. Lowry, *Elektronen, Atome und Moleküle.* Zusammenfassende Darst. vom modernen atomtheoret. Standpunkt über die Moleküldimensionen, die Stereochemie, Konfiguration von Koordinationsverbb., Ionisation, chem. Affinität u. die Valenztheorien. (Nature **117**. Supplement. 33—40.) JOSEPHY.

Richard Swinne, *Das periodische System der chemischen Elemente im Lichte des Atombaus.* Vf. gibt eine ausführliche krit.-histor. Darst. der Kenntnisse von den period. Eigenschaften der Elemente von den ersten Anfängen bis zum heutigen Stande. Besonders eingehend wird der Aufbau der Elektronengruppen behandelt. Während es sich hierbei im wesentlichen um Elektroneneigenschaften handelte, geht Vf. dann bei der Besprechung des geochem. Verh. der Elemente auch auf Eigenschaften des

Atomkerns ein u. schließt mit Betrachtungen über die Lücken im period. System u. über Existenz u. Eigenschaften der *Transurane*. (Ztschr. f. techn. Physik **7**. 166—80. 206—16. Zentrallab. d. Wernerwerks d. Siemens u. Halske A.-G.) LESZYNSKI.

A. von Antropoff, *Eine neue Form des periodischen Systems der Elemente.* Der Vf. schlägt eine neue Form des *period. Systems* vor, bei welchem die Verwandtschaft der Elemente u. ihrer Verbb. in höherem Maße zum Ausdruck kommt als in den bisher üblichen Anordnungen. Die Perioden mit verschiedener Elementenzahl sind übereinander anzuordnen. Die verschiedenen Längen der Perioden werden ausgeglichen, indem die Felder der Elemente verschiedene Breiten erhalten. Das ganze System gewinnt an Übersichtlichkeit, wenn homologe Elemente in gleichen Farben angelegt sind. Charakteristisch ist die zentrale Lage von Wasserstoff u. Kohlenstoff. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 722—25.) JUNG.

A. von Antropoff, *Einige Anwendungen der neuen Form des periodischen Systems zur graphischen Darstellung der Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen.* Unter Verwendung des neuen period. Systems (vgl. vorst. Ref.) werden vom Vf. u. seinen Mitarbeitern Tafeln hergestellt, von denen jede ein Gebiet der anorgan. oder physikal. Chemie zur Darst. bringt. Das ganze Tafelwerk soll als „Atlas der anorgan. Chemie" erscheinen. Beispiele solcher Tafeln von Atomvolumkurven, FF. u. Kpp., H-Verbb. der Elemente u. isotoper Elemente erläutern die Art der Ausführung. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 725—28. Bonn, Univ.) JUNG.

Arnaldo Piutti, *Über eine didaktische Darstellung der Elemente.* (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. [Napoli] [3] **31**. 142—43. 1925. Neapel. — C. **1926**. I. 1353.) GRI.

Witold Jazyna, *Über die Folgerungen aus verschiedenen Formen des reziproken Theorems.* Vf. gibt als Zusammenfassung der früheren Abhandlungen (vgl. Ztschr. f. Physik **30**. 376; C. **1925**. I. 1570) vier verschiedene Formulierungen des „reziproken Theorems". Aus diesen ergeben sich Anwendungsmöglichkeiten — 1. für die Erklärung der Eigenschaften der van der Waalsschen Zustandsgleichung, — 2. für die Jakobsche Methode bei der Konstruktion der Zustandsgleichung wirklicher Körper, — 3. für die Dissoziation von Gasgemischen ohne Änderung der Molekülzahl u. —4. für die Erklärung der Unerreichbarkeit des absol. Nullpunktes, als eines nicht reellen Zustandes. (Ztschr. f. Physik **37**. 304—07. Leningrad.) LESZYNSKI.

Rudolf Schenck, *Über die chemischen Gleichgewichte zwischen Bleisulfid und seinen Röstprodukten.* IV. (III. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148**. 351; C. **1926**. I. 806.) Vf. wendet sich gegen den von JAENECKE (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **151**. 289; C. **1926**. I. 2870) gemachten Einwand, daß er im System Pb-S-O den Dampfdruck von Pb unberücksichtigt gelassen habe. Dieser beträgt bei 800° 0,08 mm u. kann wegen dieser Größenordnung vernachlässigt werden; der von JAENECKE angegebene Wert von 1,7 mm bei 1000° kommt nicht in Betracht, da Vf. nur Tempp. von 550—825° untersucht. Außerdem weist Vf. die Angriffe gegen die Aufstellung der Isothermen für die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen den sauerstoffhaltigen Röstprodd. von PbS zurück. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 149—52. Münster.) FALKENTHAL.

Max Bodenstein, *Reaktionsgeschwindigkeit bei Umsetzungen von Atomen.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 343; C. **1925**. II. 1725.) Die Anschauung, daß bei Rkk. zwischen zwei Atomen u. bei solchen zwischen einem Atom u. einer Molekel im Gegensatz zu Rkk. zwischen Molekeln jeder Stoß zur Umsetzung führt, bezw. daß nur ein ster. Faktor maßgebend ist, kann durch eingehendes Studium solcher Gasumsetzungen geprüft u. bestätigt werden, die sich sowohl im Dunkeln wie im Licht vollziehen, u. bei denen eine derartige Rk. als Zwischenstufe anzunehmen ist. Ein solches Beispiel ist die HBr-B. (BODENSTEIN u. LÜTKEMEYER, Ztschr. f. physik. Ch. **114**. 208; C. **1925**. I. 1473). Hier ergab sich für die Rk.: $Br + Br \longrightarrow Br_2$, daß un-

abhängig von der Temp. etwa $^1/_{800}$ sämtlicher Stöße erfolgreich ist. Bis zu Drucken von 100 mm hinab bleibt dieser Wert konstant, er ist aber, wie Jung zeigen konnte, bei 43 mm um $40^0/_0$ gesunken, steigt dann bei Zusatz des an sich indifferenten N wieder auf den Normalwert. Es wird also bestätigt, daß jeder Stoß zum Umsatz führt, abgesehen von dem eventuell zu berücksichtigenden ster. Faktor, daß aber zur Stabilisierung ein weiterer Stoß notwendig ist. — Vf. hatte gehofft, durch Unters. der Jodhemmung der HBr-B. eine unabhängige Bestätigung der geschilderten Verss. zu erhalten, da hier die Rk.: $H + J_2 \longrightarrow HJ + J$ anzunehmen war. Verss. von Müller-Rathenow führten jedoch nicht zum Ziel, da es sich herausstellte, daß die Hemmung durch die Rk.: $J_2 + Br \longrightarrow 2JBr$ bewirkt wird. — Aus dem Studium der HBr-B. ergibt sich ferner, daß das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Rkk.: $H + Br_2 \longrightarrow HBr + Br$ u. $H + HBr \longrightarrow H_2 + Br$ in weiten Grenzen unabhängig von der Temp. ist. Man könnte für beide Rkk. gleiche endliche Aktivierungswärmen annehmen, wahrscheinlicher ist jedoch, daß die Aktivierungswärmen beide Null sind, d. h. daß wieder nur ein ster. Faktor für den Bruchteil der erfolgreichen Stöße maßgebend ist. Dieser Schluß würde durch eine genaue Best. der Dissoziationswärme des Wasserstoffs bestätigt werden können. — Die Annahme, daß Rkk. zwischen einem Atom u. einer Molekel bei jedem Stoß sich vollziehen, ist im Nernstschen Kettenschema für die Chlorknallgasrk. enthalten. — Weitere Beiträge zur behandelten Frage stammen von der Unters. über B. u. Zers. des $COCl_2$ (Bodenstein u. Plaut, Ztschr. f. physik. Ch. **110**. 339; C. **1924**. II. 1306). Hier benimmt sich bei der Zwischenrk.: $Cl_3 + CO \longrightarrow COCl_2 + Cl$ die Cl_3-Molekel wie ein Atom, was auch ihrem instabilen Charakter entspricht. Hier lassen sich ferner die Resultate nur erklären, wenn man annimmt, daß bei der Rk.: $Cl + Cl_2 \longrightarrow Cl_3$ jeder Stoß erfolgreich ist. Ob für die Rk.: $Cl + Cl \longrightarrow Cl_2$ jeder oder wieder jeder 800. Stoß erfolgreich ist, läßt sich noch nicht entscheiden. Auch die Temp.-Abhängigkeit läßt sich noch nicht mit Bestimmtheit deuten. Hier sind weitere Verss. im Gange. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1926**. Physik.-math. Kl. 104—14.) Leszynski.

F. H. Constable, *Das Verhalten von Aktivitätszentren gesättigter Oberflächen während der Anfangsstadien unimolekularer Reaktionen.* Die Theorie der Aktivitätszentren (vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A **110**. 283; C. **1926**. I. 2427) führt für unimolekulare Rkk. zu der von der Erfahrung bestätigten Gleichung: $1/v = (1 - \lambda) + \lambda/p$, wo v die Rk.-Geschwindigkeit, p der Partialdruck des reagierenden Stoffes u. λ eine Konstante ist, die von bestimmten Eigenschaften der Rk.-Teilnehmer u. der katalysierenden Oberfläche abhängt. Die entsprechenden Gleichungen für multimolekulare Rkk. werden gegeben. Wenn x der Partialdruck eines Giftes ist, ergibt sich für unimolekulare Rkk. $1/v = 1 + \lambda\, x$, für bimolekulare $1/v = 1 + a\,x + b\,x^2$, wo a u. b sich aus den Werten λ der Rk.-Teilnehmer berechnen läßt. Mathemat. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**. 172—82. St. Johns Coll.) Leszynski.

Wilfrid Taylor, *Eine Notiz über kinetische Aktivierung als ein Faktor in Gasreaktionen.* Die Gleichung von Rice (Philos. Magazine [6] **46**. 312; C. **1924**. I. 2225) für monomolekulare Rkk. in einem Gase wird auf Gasgemische angewendet. Der Geschwindigkeitskoeffizient ist eine Funktion der Temp. Bei der Aktivierung hat das Mol. anfangs die stabilste Konfiguration, allmählich aber geht ein Hinaufheben der Elektronen in eine Bahn mit höherer Quantenzahl mit Änderungen der Kernschwingungen Hand in Hand. In einem Gasgemisch A, B, C ist A normalerweise inaktiv, kann aber durch Berührung mit einem anderen Mol. aktiviert werden. Für das System A, B, C gibt es nun α, β, γ-Typen der Zusammenstöße, durch die A aktiviert werden kann. Diese Aktivierung ist die notwendige Vorbedingung für chem. Rkk. Den aktivierten Molekeln steht es frei, einmal durch Strahlung in den Normalzustand zurückzugehen oder durch Zusammenstöße mit anderen Molekeln ihre Energie an diese zu übertragen oder drittens mit einem anderen Mol. zu reagieren.

Ist diese Rk. exotherm, so können die neugebildeten Molekeln mit genügender Energie versehen werden, um sich nun ihrerseits bei Zusammenstößen zu aktivieren. Dieser Prozeß ist von Sir J. J. Thomson angegeben u. von Watson „Reflexaktivierung" genannt worden. (Trans. Faraday Soc. **22**. 20—23. Durham.) Falkenthal.

Cyril Norman Hinshelwood und **Thomas Edward Green**, *Die Reaktion zwischen Stickoxyd und Wasserstoff und die molekulare Statistik termolekularer Gasreaktionen.* Die Rk. zwischen *NO* u. H_2 bei 826° in Quarzgefäßen verläuft nach der Gleichung: $-d[NO]/dt = k[NO]^2[H_2]$; sie ist bei höheren Drucken nahezu homogen u. termolekular, der Geschwindigkeitskoeffizient k beträgt ca. $1{,}0 \cdot 10^{-7}$, die Aktivierungswärme 44 000 cal. Die Reaktionsprodd. haben eine sehr geringe beschleunigende Wrkg. Die homogene Rk. ist von einer vom H_2-Druck unabhängigen Oberflächenrk. begleitet, die wie Verss. mit Zusatz von Quarzpulver zeigen, erst bei Partialdrucken von H_2 u. NO unter 300 mm Hg merklich wird. Die molekulare Statistik termolekularer Gasrkk. wird diskutiert. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 730—39. Oxford, Balliol Coll. u. Trinity Coll.) Krüger.

Victor Falcke und **Walter Fischer**, *Das Gleichgewicht zwischen Kohlenoxyd, Kohlenstoff und Kohlensäure und die Reaktionen zwischen Eisenoxydul und Kohle und zwischen Kohlenoxyd und Eisen.* Vff. bestimmen aufs neue das Gleichgewicht der Rk. $C + CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO$ zwischen 600 u. 750°. Ni u. Co dienen als Katalysatoren. Aus den gefundenen Gleichgewichtsdrucken wird nach der van't Hoffschen Rk.-Isochore bei $T = 958^0$ abs. eine Wärmetönung von 36 600 cal errechnet. Aus dieser Zahl u. den spezif. Wärmen wird die Gleichung abgeleitet:

$$\lg \zeta = \lg \left[\frac{p^2\,CO}{p\,CO_2} \cdot 760 \cdot 0{,}083\;T\right] =$$

$$-\frac{8175}{T} + 1{,}312 \lg T - 1{,}112 \cdot 10^{-3}\,T + 1{,}599 \cdot 10^{-7}\,T^2 - \lg T + 6{,}533;$$

sie gibt die Beobachtungen gut wieder. Die Werte für ζ schließen sich im Gegensatz zu den von Max Mayer gefundenen gut den für höhere Tempp. von Rhead u. Wheeler ermittelten an. Außerdem wurde ζ noch über gekohltem u. nicht gekohltem Fe gemessen. Über gekohltem Fe wurden mit den Ni- u. Co-Verss. ident. Ergebnisse erzielt. Bei nicht vorgekohltem Fe ergaben sich andere Druckwerte, da C nicht elementar, sondern als Fe-Carbid abgeschieden wird. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 194—201. Leipzig, Phys.-chem. Inst. d. Univ.) Heimann.

C. K. Jablczynski und **Z. Warszawska-Rytel**, *Die autokatalytische Zersetzung von Thioschwefelsäure.* Vff. wenden zur Verfolgung der Zers. der *Thioschwefelsäure* keine chem. Methode an, sondern sie messen die Intensität der Trübung mit Hilfe eines Spektrophotometers nach König-Martens u. berechnen daraus die Menge $Na_2S_2O_3$, die sich nach dem Ansäuern mit HCl verschiedener Konz. unter S-Ausscheidung zers. hat. Stellt man die zers. Menge als Funktion der Zeit dar, so ist aus den Kurven deutlich ersichtlich, daß es sich bei dieser Rk. um eine Autokatalyse handelt. Darum wird der Einfluß der an der Rk. beteiligten Ionen auf die Rk.-Geschwindigkeit untersucht. Im Gegensatz zum $H^{\cdot}$ erhöht $Na^{\cdot}$ (Zusatz von NaCl) die Zersetzungsgeschwindigkeit nur sehr wenig, so daß dem H-Ion eine s p e z i f. Rolle bei der Rk. zuzuschreiben ist. Schweflige Säure verlangsamt die Rk. gemäß dem Gleichgewicht: $S_2O_3'' + H^{\cdot} \rightleftharpoons HSO_3' + S$. Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt mit der Konz. der $H_2S_2O_3$ zu. Zusatz von Gummi arabicum verzögert die S-Abscheidung. Vff. schließen aus ihren Verss., daß die Zers. der $H_2S_2O_3$ sofort nach dem Ansäuern beginnt, u. zwar ist die Rk. monomolekular. Der gebildete atomare S schließt sich zu S-Aggregaten zusammen. Wenn diese Aggregate größere Dimensionen einnehmen, autokatalysieren sie die Zers. der $H_2S_2O_3$. In diesem Sinne haben Vff. Geschwindigkeitsgleichungen aufgestellt, deren Konstanten sie durch ihre Verss. bestätigt finden.

Nebenrkk. können nach dieser opt. Methode natürlich nicht gefunden werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 409—16. Warschau, Univ.) Josephy.

Alexander Coutie, *Termolekulare Reaktionen. Reduktion von Silberacetat durch Natriumformiat.* Aus der allgemeinen Gleichung für die Geschwindigkeit einer Rk., an der mehrere Stoffe von den Anfangskonzz., a, b, c usw. mit l bezw. m,n usw. Molekeln teilnehmen, $d\,x/d\,t = k(a - l\,x)^e\ (b - m\,x)^m\ (c - n\,x)^n \ldots$ folgt für den Fall der Red. von *Ag-Acetat* durch *Na-Formiat*

$$2\,CH_3{\cdot}COOAg + H{\cdot}COONa = 2\,Ag + CO_2 + CH_3{\cdot}COOH + CH_3{\cdot}COONA$$

der Ausdruck (I) $d\,x/d\,t = k\,(a - x)(b - 2\,x)^2$; die von Noyes u. Cottle (Ztschr. f. physik. Ch. **27**. 579 [1898]) benutzte Gleichung (II): $d\,x/d\,t = k(a - x)(b - x)^2$ ist falsch. Vf. mißt die Geschwindigkeit der Rk. bei 75° u. berechnet k nach (I) u. (II). Die nach (I) gefundenen k-Werte zeigen, daß die Red. bis auf die verdünnteren Lsgg. im wesentlichen termolekular verläuft. Aus den Daten von Noyes u. Cottle ergibt sich auch bei richtiger Berechnung keine Konstanz von k, was Vf. auf Versuchsfehler (Schwankungen der Temp., zu große Reaktionsgeschwindigkeit infolge Arbeitens bei 100°, Ungenauigkeit der analyt. Methode) zurückführt. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 887—93. Edinburgh, Univ.) Krüger.

W. M. Wright, *Oxydationen an Kohle.* Vf. bestimmt durch fraktionierte Vergiftung der Oberfläche obere Grenzen für die Größe der wirksamen Oberfläche u. damit untere Grenzen für die Wrkg. pro qcm. Es ergibt sich, daß bei *Blutkohle* zwei Zonen der Empfindlichkeit zu trennen sind, von denen für die empfindlichere A nach O. Warburg (Biochem. Ztschr. **145**. 461; C. **1924**. II. 5) Aktivierung durch Fe anzunehmen ist. Ist 1,5% der Oberfläche durch KCN vergiftet, bleibt eine weniger empfindliche Zone B zurück. Wird die akt. Zone der Zuckerkohle mit C bezeichnet, so verhalten sich die Wrkgg. $A : B : C$ wie 39,4 : 1 : 1,3. Die Temp.-Koeffizienten sind bezw. 1,67, 1,93 u. 2,00. Die Annahme Warburgs (l. c.), daß nur *N-haltige Kohle* durch *Fe* aktiviert werden kann, wird durch Verss. an völlig N-freier Kohle widerlegt. Es ist lediglich eine Abhängigkeit vorhanden, die durch den Befund von Paneth u. Radu (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1221; C. **1924**. II. 923), daß N-haltige Kohle eine größere spezif. Oberfläche besitzt, zu erklären ist. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**. 187—90.) Leszynski.

H. J. Prins, *Der Mechanismus der Reduktion.* IV. (III. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**. 942; C. **1924**. I. 2091; vgl. auch S. 156.) Vf. untersucht das System *Blei-Essigsäure-Nitrobenzol.* Wird ein Stück Blei in Essigsäure getaucht, so ist der Gewichtsverlust des Bleis in der ersten Minute wegen des Sauerstoffgehalts der Fl. am größten. Der O_2 wird zum Teil durch das Eintauchen des Bleies in die Fl. eingeführt. Wenn die obere Schicht des Metalls durch Ätzen in einer Lsg. von Nitrobenzol in Essigsäure entfernt wird, wird die Auflösungsgeschwindigkeit nach 10—30 Sek. konstant u. ändert sich erst, wenn die Oberflächenabnahme zu groß wird. Bis zur krit. Konz. des Nitrobenzols ist die Auflösungsgeschwindigkeit direkt proportional der Nitrobenzolkonz. u. ausgedrückt durch Mol. pro Flächeneinheit ist die Auflösungsgeschwindigkeit des Pb gleich der des Zn (l. c.). Vf. sieht die gemessene Auflösungsgeschwindigkeit als Diffusionsgeschwindigkeit des Acetats vom Metall an. Oberhalb der krit. Konz. hängt die Geschwindigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit des Metalls ab, die ihrerseits wieder durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Acetats aus der Metalloberfläche bestimmt wird. Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit geht auch aus den Verss. mit Essigsäure verschiedener Stärke hervor. Die Geschwindigkeit ist am größten in reiner Essigsäure, das bestätigt die Ansicht des Vf., daß die Rk. zwischen Nitrobenzol u. einem an der Metalloberfläche adsorbierten Mol. Essigsäure stattfindet. Andererseits kann die Rk. wahrscheinlich auch zwischen adsorbierten H-Ionen u. Nitrobenzol statthaben, wie aus einer Geschwindigkeitszunahme bei genügender Verdünnung der Essigsäure mit W. hervorgeht. Adsorption von W. macht die Ober-

fläche inakt. u. vermindert daher die Geschwindigkeit. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**. 876—88. 1925. Hilversum.) Josephy.

Maurice Prud'Homme, *Die kritischen Temperaturen der Siliciumabkömmlinge.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 145; C. **1926**. I. 3304.) Das Si scheint eine Ausnahme von der vom Vf. aufgestellten Regel, daß die krit. Temp. eine lineare Funktion von dem metalloiden Element bei Verbb. MR_x ist, zu machen. Nach den Daten aus SiH_4, $SiCl_4$ u. $SiBr_4$ müßte das Si eine Modifikation bilden, deren krit. Temp. etwa bei 730° liegt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 710—11.) Enszlin.

F. W. Aston, Gregory P. Baxter, Bohuslav Brauner, A. Debierne, A. Leduc, T. W. Richards, Frederick Soddy und **G. Urbain**, *Internationale Isotopentafel 1926.* (Vgl. Journ. Inst. Metals **32**. 3; C. **1925**. II. 259.) Seit 1923 wurden weiter untersucht (in Klammer sind die At.-Geww. der Isotopen angegeben): *Sc* (45), *Ti* (48), *V* (51), *Cr* (52), *Mn* (55), *Co* (59), *Cu* (63; 65), *Ga* (69; 71), *Ge* (74, 72, 70), *Sr* (88; 86), *Y* (89), *Zr* (90; 94; 92; [96]), *Ag* (107; 109), *Cd* (114; 112; 110; 113; 111; 116; 115), *In* (115), *Sb* (121; 123), *Te* (128; 130; 126; 127), *Ba* (138; [136]), *La* (139), *Ce* (140, 142), *Nd* (142; 144; 146; [145]) u. *Bi* (209) u. die Existenz der Isotopen des *Si*, *Ca* u. *Fe* sichergestellt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 701—04.) Enszlin.

Max Morand, *Über die direkte Bestimmung des relativen Verhältnisses der Isotopen des Lithiums.* Vf. berichtet über eine Neubest. des relativen Verhältnisses der Isotopen des Li nach der Dempsterschen Methode (Proc. National Acad. Sc. Washington **7**. 45; C. **1921**. III. 1186), bei der er die Erzeugung der positiven Strahlen vervollkommnet hat, u. die sich dadurch von der Dempsterschen Anordnung unterscheidet, daß die durch das Magnetfeld getrennten beiden Isotopen je auf eine mit einem Galvanometer verbundene Auffangplatte fallen. Genauere Angaben über die verwandte Anordnung sind nicht gemacht. Die gemessenen Intensitäten stehen im Verhältnis von 1 : 14—15, entsprechend einem At.-Gew. des Gemisches von 6,95—6,94, was in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem chem. ermittelten At.-Gew. (6,935) steht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 460—62.) Philipp.

Hans Reihlen und **K. Th. Nestle**, *Über Molekulargewichtsbestimmungen in flüssigem Ammoniak und das Molekulargewicht des Inulins.* L. Schmid u. B. Becker (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 1968; C. **1926**. I. 4) haben das Mol.-Gew. von Inulin auf kryoskop. Wege in fl. Ammoniak bestimmt u. einen der Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ entsprechenden Wert gefunden. Dabei wurde als kryoskop. Konstante der empir. Mittelwert von 13,18 in Rechnung gesetzt. Dieser Wert ist weit höher als der aus der Schmelzwärme errechnete. Vff. haben früher ebenfalls kryoskop. Mol.-Gew.-Bestst. in fl. Ammoniak versucht u. mit Harnstoff als Probesubstanz einen Wert von etwa 17 für die Konstante erhalten. Es wurden damals Versuchsfehler vermutet u. die Verss. abgebrochen. Es wurde untersucht, ob auch bei tensimetr. Mol.-Gew.-Best. in fl. Ammoniak nach Stock u. Pohland (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 657; C. **1925**. II. 2713) Anomalien auftreten, wenn man bei tiefen Tempp. arbeitet. Es ist dies bis —63° nicht der Fall, bei noch tieferen Tempp. werden die Messungen unsicher. Die tensimetr. Mol.-Gew.-Best. des Inulins ergab Werte von 320 bezw. 337 ± 40, berechnet für $C_{12}H_{20}O_{10}$ 324. Das verwandte Inulin war nach Irvine (Journ. Chem. Soc. London **117**. 1474; C. **1921**. I. 728) gereinigt, opt. auf Reinheit geprüft u. in der App. selbst im Hochvakuum bei 20° getrocknet. Das Resultat von Schmid u. Becker ist also bestätigt. Das Inulin ist in fl. Ammoniak als Disaccharid gel. Die kryoskop. Konstante des NH_3 errechnet sich nicht zu 7,25, sondern zu 9,4, wenn man den von Karwat (Ztschr. f. physik. Ch. **112**. 486; C. **1924**. II. 2738) calorimetr. zu 1426 cal. bestimmten Wert für die Schmelzwärme einsetzt. Die Berechnung aus der Dampfspannung sowohl des festen wie des fl. Ammoniaks ergibt nahezu den gleichen Wert. Der von Schmid u. Becker eingesetzte Wert von 13,18 täuscht eine zu große Versuchsgenauigkeit vor, um so mehr, als mit steigender Konz.

die Konstante kleiner wird. Vff. halten 13,5 + 0,6 oder einfach 14 für angemessen. Apparative Einzelheiten siehe Reihlen u. Nestle (S. 370). Als Kryostate wurden verwandt: sd. Ammoniak (—35,5°), schm. Äthylenchlorid (—39°), schm. Chlorbenzol (—45°), schm. Chloroform (—64°) u. schm. Propionsäureäthylester (—73°). Für *Harnstoff* (berechnet 60,1) wurde bei diesen Tempp. gefunden: 65 ± 2, 61 ± 3, 61 ± 5, 63 ± 5, 71 ± 10. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1159—62. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) Reihlen.

W. E. W. Millington und **F. C. Thompson**, *Plastische Deformation von Metalleinkrystallen.* Die geometr. Unterss. der Vff. ergeben, daß die plast. Deformation von Einkrystallen durch Atombewegung auf der {112}-Ebene um einen Betrag, der gleich oder gleich einem Vielfachen des Atomabstandes ist, stattfindet. Das Raumgitter bleibt im wesentlichen ungeändert, u. die Atome gleiten in die Depressionen, die durch Entfernung anderer Atome entstanden sind, gleichsam als verhielten sie sich wie harte Kugeln. (Nature **117**. 720—21. Manchester, Univ.) Josephy.

C. H. Desch, *Das Wachstum von Krystallen.* Vortrag, in dem der Vf. das Raumgitter in der Krystallographie, den Prozeß des Wachsens der Krystalle u. die period. Krystallisation behandelt. (Nature **117**. 694—95.) Josephy.

Ernest Sydney Hedges, *Versuche über die Änderung der Krystallwinkel während des Wachstums.* (Vgl. Hedges u. Myers, Journ. Chem. Soc. London **127**. 2432 [1925]; C. **1926**. I. 1355.) Die Änderung der Winkel, die vicinale Flächen der Krystalle von *NaK-Tartrat*, $MgSO_4$, $NaClO_3$ u. $(NH_4)_2HPO_4$ beim Wachsen in einer langsam abgekühlten, gesätt. Lsg. zeigen, werden mit dem Miersschen Goniometer bestimmt. Parallel mit der Zunahme u. Abnahme der Krystallisationsgeschwindigkeit nimmt die Zahl der vicinalen Flächen erst zu, dann ab, die Lage der Flächen ändert sich während des Wachstums beträchtlich. Das bei NaK-Tartrat u. $MgSO_4$ häufig beobachtete, kontinuierliche Wandern einiger Bildpunkte hängt mit der opt. Wrkg. von Flüssigkeitsströmungen zusammen. Die Messungen an $NaClO_3$ zeigen, daß es nicht möglich ist, die wahre Lage der Würfelfläche durch Mittelbildung aus den Lagen der sie ersetzenden vicinalen Flächen in der horizontalen Zone zu finden. Die vicinalen Flächen gehören, der Symmetrie der $NaClO_3$-Krystalle entsprechend, der Form $\{h\ k\ o\}$ in einer horizontalen Zone auf einer Fläche, u. der Form $\{o\ k\ l\}$ in einer vertikalen Zone auf der angrenzenden Fläche an; die theoret. Lage der Würfelfläche kann als Schnitt beider Zonen gefunden werden. Einige einer der beiden Zonen angehörige vicinale Flächen zeigen die Neigung, sich im Sinne der opt. Anisotropie der Krystalle anzuordnen. Bei sehr langsamem Wachstum verflachen sich die Formen, die Krystalle nähern sich der idealen Form. Vf. schließt sich den theoret. Vorstellungen von Miers an. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 791—99. Manchester, Univ.) Krüger.

Alex. Müller, *Über unvollständige Krystallisation in einigen langkettigen Verbindungen.* (Vgl. Nature **116**. 45; C. **1925**. II. 1347.) Röntgenspektrometr. Unterss. an Krystallen von *Behenolsäure*, $CH_3(CH_2)_7C:C(CH_2)_{11}COOH$, ergaben bei zufälliger Anordnung Bilder wie von Pulverphotographien, welche Orientierungseffekte aufweisen. Die untersuchte Krystallplatte war trotz ihrer Durchsichtigkeit, ihrer glatten Oberfläche u. ihrer geraden Kanten kein Einkrystall. Alle kleinen Krystallelemente haben die *b*-Achse gemeinsam u. sind irgendwie um diese Achse gedreht. *Stearolsäure*krystalle zeigen denselben Effekt. Ähnliche Röntgenographien werden von Steinsalz- u. Maleinsäurekrystallen erhalten, wenn diese um eine Achse gebogen sind. — Behenolsäure u. Stearolsäure u. wahrscheinlich viele der Verbb. mit langen Ketten wachsen aus dem Lösungsm. in dieser anormalen Art. Die Krystallisation vollzieht sich in zwei Stufen. Die erste Stufe besteht in der Orientierung dieser Elemente in parallelen Schichten; der zweite Schritt ist eine Orientierung dieser Elemente parallel zu einer bestimmten Richtung in der Schicht. Diese Substanzen können sowohl in wahren Krystallen u.

auch in dieser degenerierten Form auftreten. (Nature **117**. 721. Davy Faraday Res. Lab.) JOSEPHY.

P. Brun, *Über die Eigenschaften von ternären Flüssigkeitsgemischen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1745; C. **1925**. II. 1007.) Es werden die physikal. Eigenschaften ternärer Gemische von W., *A.* u. einem weiteren Alkohol, welcher a) vollständig mischbar (*Propylalkohol*), b) stark mischbar (*Isobutylalkohol*) u. c) wenig mischbar (*Isoamylalkohol*) ist, untersucht u. die Volumänderung u. das spezif. Brechungsvermögen graph. dargestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1219—21.) ENSZLIN.

Arrigo Mazzucchelli und **Drusilla Prò**, *Über die Dichte wässeriger Lösungen einiger Perchlorate.* In Verfolg früherer Arbeiten (MAZZUCCHELLI u. VERCILLO, Gazz. chim. ital. **55**. 498; C. **1926**. I. 312) teilen Vff. die DD. für Na-Perchlorat in Lsg. in W. u. $HClO_4$ für verschiedene Konzz. u. Temp. mit, desgleichen für das NH_4-Salz. Für freie $HClO_4$ wird die D., das spezif. Vol. u. n_D bei verschiedener Konz. u. Temp. mitgeteilt. (Gazz. chim. ital. **56**. 99—111. Messina.) GRIMME.

Jean Barbaudy, *Über die Mischbarkeit, die Dichten und die Brechungsindizes von Gemischen von Methylalkohol, Benzol und Wasser.* (Vgl. S. 157.) Das heterogene Gebiet ist in diesem Fall viel ausgeprägter als bei dem System A.-Bzl.-W. Das Verhältnis der Flächen ist bei letzteren 0,6739, bei ersterem 0,7658. Es wurde dabei beobachtet, daß das spezif. leichtere Bzl. bei der Mischung mit einer konzentrierteren Lsg. von Methylalkohol u. W. nicht oben schwimmt, sondern sich trotz der Anwesenheit von W. unten absetzt, u. zwar wurde in diesem Fall die D. für die wss. Schicht mit 61,5% CH_3OH, 11,4% C_6H_6 u. 27,1% H_2O zu 0,86750, die der benzol. mit 4,22% CH_3OH, 95,48% C_6H_6 u. 0,30% H_2O zu 0,86978 bestimmt. Aus der Interpolation lassen sich Schichten gleicher D. mit 61% CH_3OH, 10,2% C_6H_6 u. 28,8% H_2O u. 4,09% CH_3OH, 95,63% C_6H_6 u. 0,28% H_2O mit einer D. von 0,870 berechnen. Trotz der Gleichheit der D. tritt Schichtenbildung ein, u. zwar schwimmt die benzol. Schicht oben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1279—81.) ENSZLIN.

Ruth Sugden, *Das System Ammoniumacetat-Essigsäure-Wasser.* Die Isothermen des ternären Systems *NH_4-Acetat-Essigsäure-W.* werden bei 16 u. 25° bestimmt u. einige Messungen bei 0° ausgeführt. Es existiert nur das Salz $NH_4C_2H_3O_2 \cdot C_2H_4O_2$, die von BERTHELOT (Bull. Soc. Chim. Paris **22**. 440 [1864]) beschriebene Verb. $2\,NH_4C_2H_3O_2 \cdot 3\,C_2H_4O_2 \cdot H_2O$ konnte nicht bestätigt werden. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 960—61. Melbourne, Univ.) KRÜGER.

E. Oliveri-Mandalà, *Löslichkeitsbeeinflussung.* (*Die Koeffizienten der Temperatur.*) I. Vf. folgert aus seinen Verss., daß die van't Hoffsche Regel nicht anwendbar ist, wenn man die Lösungswärme aus Löslichkeitsbeeinflussungen berechnen will. Hieraus folgt wiederum die Ungenauigkeit, aus der Größe der Lösungswärme auf die Ggw. eines chem. Phänomens oder sogar einer chem. Wrkg. zwischen gel. Substanz u. Lsg. schließen zu wollen. (Gazz. chim. ital. **55**. 759—68. 1925. Siena.) GRIMME.

E. Oliveri-Mandalà, *Löslichkeitsbeeinflussungen.* (*Die Molekularkoeffizienten der Löslichkeit.*) II. (I. vgl. vorst. Ref.) Weitere Unterss. ergaben, daß das Phänomen des Einflusses der Löslichkeit im allgemeinen eine Funktion der Konz. der Lsg. ist, d. h. daß sie nicht dem Massenwirkungsgesetze folgt, obwohl sie in gewissem Sinne mit der Höhe der Konz. schwankt. So berechneten NOYES u. SEIDENSTICKER aus ihren Verss. über die Löslichkeit von J_2 in verd. KJ-Lsg., daß das Verhältnis von J : KJ unabhängig von der KJ-Konz. sei, während sich aus den Verss. von WEITH u. DOSSIOS, welche mit konz. KJ-Lsg. ausgeführt wurden, ein Einfluß der KJ-Konz. ergab. Bei organ. Substanzen liegen die Verhältnisse noch verwickelter, da einmal das Verhältnis zwischen Konz. der zugegebenen Substanz u. Konz. der Lsg. ohne Einfluß auf die Lösungskonz. sein kann, während letztere anderseits auch abnehmen oder steigen kann. (Gazz. chim. ital. **55**. 769—74. 1925. Siena.) GRIMME.

E. Oliveri-Mandalà und **E. Carli**, *Löslichkeitsbeeinflussung.* (*Chininhydrochlorid und Antipyrin.*) III. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Verss. ergaben, daß die Löslichkeit von Antipyrin so gut wie unabhängig von der Temp. ist u. daß die Lösungswärme von Chininhydrochlorid in Antipyrinlsg. mit kleinen Schwankungen konstant ist. (Gazz. chim. ital. **55**. 774—82. 1925. Siena.) Grimme.

E. Oliveri-Mandalà und **F. Forni**, *Löslichkeitsbeeinflussung.* (*Acetanilid-Antipyrin, Acetanilid-Pyramidon.*) IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Die Verss. zeitigten das Resultat, daß in Lsgg. von Acetanilid u. Antipyrin keine Tendenz zur B. komplexer Verbb. vorliegt, während dies bei Lsgg. von Acetanilid u. Pyramidon der Fall ist (Gazz. chim. ital. **55**. 783—88. 1925. Siena.) Grimme.

Ferruccio Zambonini und **S. Restaino**, *Doppelsulfate von Metallen seltener Erden und Alkalimetallen.* V. *Sulfat des Cers* (*Ceroso-*) *und Ammoniaks.* (IV. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **2**. 374; C. **1926**. I. 1757.) Vff. untersuchten das System $Ce_2(SO_4)_3$—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O bei 25° u. erhielten dabei die Salze 1—1—8= $Ce_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 8H_2O$ u. 1—5=$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 5(NH_4)_2SO_4$, welche im Schrifttum schon bekannt sind. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 178—83. Neapel.) Gri.

Heinrich Wieland und **F. Gottwalt Fischer**, *Die Oxydationswirkung der Jodsäure und ihre Hemmung. Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge.* X. (IX. vgl. Wieland, Liebigs Ann. **445**. 181; C. **1926**. I. 3238.) Vff. untersuchen die Einw. von *Jodsäure* auf *Oxalsäure* bei Tempp. zwischen 75° u. 98°, meist bei 80°. Das nach der Gleichung: **I** $2\,HJO_3 + 5\,C_2O_4H_2 \longrightarrow J_2 + 10\,CO_2 + 6\,H_2O$ gebildete Jod bestimmen sie durch Titration mit $^1/_{10}$-n. Arseniklsg. nach Zugabe von Dicarbonat. Zur Anwendung kamen Präparate von Merck pro anal.; Kontrollverss. mit auf das sorgfältigste gereinigten Agentien eragben dieselben Resultate. Auf diese hatte auch die Beschaffenheit der Gefäße — ob aus Glas oder Quarz — keinen Einfluß. Vff. stellten fest, daß die Rk. zwischen Jodsäure u. Oxalsäure nur durch *Fe*(*III*)-*Chlorid* u. -*Bromid* beschleunigt wird; andere Eisensalze sind völlig wirkungslos. Sie führen diese Katalyse infolgedessen nicht auf das Fe-Ion, sondern auf die Halogenionen zurück u. finden in der Tat eine beschleunigende Wrkg. von HCl auf obige Rk., wobei sie Katalyse durch H-Ionen durch einen Vergleichsversuch mit H_2SO_4 ausschließen. Die Rk. wird durch *Blausäure* stark gehemmt; diese Hemmung wird durch HCl teilweise u. durch einstd. Evakuieren der Lsg. fast vollständig aufgehoben. Die Gefäßwand ist an ihr nicht beteiligt. Vff. untersuchen weiter die Autoxydation von *Benzaldehyd,* die durch geringe Mengen von Phenolen stark gehemmt wird. Ihre Verss. zeigen, daß auch bei diesem Vorgang Katalyse durch nachweisbare Mengen von Fe kaum in Frage kommt. Sie suchen die Erklärung für die Blausäurehemmung im dynam. Zustand der Moleküle. Nach ihrer Annahme befinden sich in der Lsg. der Jodsäure eine große Anzahl von schwach erregten Molekülen, die zur Rk. mit Oxalsäure nicht geeignet sind, im Gleichgewicht mit ausreichend erregten (**II**). Die Blausäure tritt mit den akt. Jodsäuremolekülen zu einem lockeren Additionsprod. zusammen, daß seinerseits wieder in Blausäure u. inaktive Jodsäure dissoziiert. (**III**). Dadurch wird beständig die nach **II** auftretende aktive Jodsäure abgefangen u. inaktiviert. Für die

II $JO_3H_i \rightleftharpoons JO_3H_a$ **III** $JO_3H_a, HCN \rightleftharpoons JO_3H_i + HCN$

Beschleunigung der Oxydation durch HCl nehmen Vff. intermediäres Auftreten von atomarem Cl an; ihre Hemmung durch Blausäure kann auf der B. von Chlorcyan beruhen oder wieder auf der Annahme, daß die aktive Jodsäure durch Anlagerung von Blausäure inaktiviert wird. Die Zers. des *Hydroperoxyds* durch Jodsäure, bei der kein Jod gebildet wird, erklären Vff. durch B. u. Zerfall von Überjodsäure. Blausäure beeinflußt diese Rk. nicht; HCl beschleunigt sie; doch wird diese Beschleunigung durch Blausäure aufgehoben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1171—80. Raecke.

Heinrich Wieland und **F. Gottwalt Fischer**, *Zur Frage der katalytischen Dehydrierung. Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge.* XI. (X. vgl. vorst. Ref.)

Vff. nehmen zu der Ansicht Warburgs (Biochem. Ztschr. **142**. 518; C. **1925**. II. 1606), daß die katalyt. Oxydation von Wasserstoff oder einer wasserstoffhaltigen Substanz durch fein verteiltes Pt in der Entstehung von Platinoxyden begründet sei, Stellung u. führen die bei der Knallgasvereinigung nachgewiesene B. von Hydroperoxyd gegen seine u. für ihre Dehydrierungstheorie an. Die Wrkg. des Katalysators beruht nach ihrer Ansicht auf einer Auflockerung des Wasserstoffs, wodurch allerdings eine durch den Katalysator gesteigerte Rk.-Fähigkeit des molekularen O_2 nicht ausgeschlossen wird. Der Grund dafür, daß es nicht gelingt, bei der katalyt. Dehydrierung von A., Ameisensäure, Oxalsäure, Hydrochinon u. Hydrazobenzol mit Sauerstoff entstandenes Hydroperoxyd nachzuweisen, liegt in dem Umstand, daß die Menge Hydroperoxyd, die sich bilden könnte, in der Versuchszeit vollständig zersetzt wird. Daß die Arbeit von Tanaka (Biochem. Ztschr. **157**. 425; C. **1925**. II. 1606) nicht beweiskräftig ist, zeigen die eigenen Verss. der Vff., wobei bei der Dehydrierung zugesetztes Hydroperoxyd schon nach kurzer Zeit nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Ihre Ansicht, daß der Verbrauch des H_2O_2 außer durch die katalyt. Selbstzers. auch noch durch H_2-Aufnahme bedingt ist, stützen sie durch eine Versuchsreihe über die Rk. des *Dibenzoylperoxyds* mit Methyl- u. Äthylalkohol, sowie mit Ameisen-, Milch-, Glykol- u. Oxalsäure u. mit Hydrazobenzol.

Es gelang Vff. dann, bei der katalyt. Oxydation von *Hydrochinon* durch *Oxydase* aus dem Pilz Lactarius vellereus Hydroperoxyd in theoretisch möglicher Menge nach der Dehydrierungsgleichung: $C_6H_4(OH)_2 + O:O \longrightarrow C_6H_4O_2 + HO \cdot OH$ zu erhalten. Die Oxydase wurde von Lövenskiold nach der Vorschrift von Bach (Biochem. Ztschr. **34**. 473; C. **1911**. II. 1044) gewonnen u. durch fraktionierte Fällung der wss. Lsg. mit A. gereinigt. Der so gewonnene Katalysator ist indifferent gegen Blausäure, während beigemengte *Katalase* dadurch vergiftet wird. Ebenso beständig ist die *Pilzoxydase* gegen erhöhte Temp. Daß ihre Wrkg. nicht auf OH-Ionenkatalyse beruht, wurde in einer besonderen Versuchsreihe mit Phosphatpuffer festgestellt. Vff. vergleichen schließlich ihre Oxydase mit einem aus Mn-Acetat u. Ca-Glykolat hergestellten Katalysatorgemisch. Die Wrkg. auf Hydrochinon ist bei beiden vollkommen gleichartig. Die Empfindlichkeit der künstlichen Oxydase gegen Blausäure ist viel größer als bei der natürlichen. Vff. sagen von der chem. Natur ihres Katalysators nur aus, daß er von anderer Zus. ist, als die von Euler u. Bolin (Ztschr. f. physiol. Ch. **61**. 72 [1909]) untersuchten *Katalysatoren*. Vff. kommen zum Schluß noch auf die sauerstofflose Dehydrierung des *Anthrahydrochinons* durch Platinmohr u. auf die Autoxydation von Phenolen u. Cr(II)- u. Co(II)-Salzen sowie auf die sauerstofflose Oxydation von CO zu sprechen u. zeigen, daß auch diese Rkk. sich ihrer Dehydrierungstheorie einfügen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1180—91. München, Bayr. Akademie d. Wissenschaften.) Raecke.

Charles Moureu und **Charles Dufraisse**, *Autoxydation und antioxygene Wirkung. Katalytische Wirkung von Stickstoffverbindungen. Allgemeine Betrachtungen.* (Vgl. Moureu, Dufraisse u. Lotte, C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 993; C. **1925**. II. 1410.) In ihren Unterss. über die Beziehungen zwischen der Oxydabilität eines Elementes u. den katalyt. Eigenschaften, welche dasselbe einem Mol. mitteilt, haben sich Vff. der Gruppe des *Stickstoffs* zugewandt. N u. P können in ihrer Verwandtschaft zum O als Antipoden angesehen werden, ja der N hat geradezu eine Abneigung, sich mit O zu verbinden, denn die Verbindungswärmen von N_2O, NO, N_2O_3 u. NO_2 sind sämtlich negativ, die von P_2O_5 stark positiv. Danach sollte man erwarten, daß der N — im Gegensatz zum P — den Moll. keine oder nur geringe katalyt. Eigenschaften verleihen würde. Dies ist jedoch irrig. Die Abneigung gegen den O kommt nur dem molekularen, nicht aber dem atomaren N zu. Die Verbindungswärme des N-Atoms mit O, berechnet aus der Bildungswärme des N_2-Mol., ist z. B. für NO_2 gleich 80 cal. Da man wohl annehmen darf, daß die in den Verbb. enthaltenen N-Atome ihre Verwandtschaft zum

O nicht verloren haben, so kann man den N nicht als inert ansehen. In der Tat zeigen viele N-haltigen Moll. eine bemerkenswerte Oxydabilität. Vorliegende Frage verdient besonderes Interesse in Anbetracht der wichtigen Rolle, welche N-haltige Substanzen in der Biologie spielen. Die bisherigen Verss. haben gezeigt, daß viele N-Verbb. eine manchmal beträchtliche Wrkg. auf die Autoxydation besitzen. Die mit dem N verbundenen Atome können diese Wrkg. erhöhen, indem sie, besonders H, den N an ihrer eigenen Affinität zum O teilnehmen lassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 949 bis 951.) LINDENBAUM.

Herbert Sim Hirst, *Der Einfluß belichteter Quecksilberoberflächen auf die Franck-Cario-Reaktionen.* (Vgl. Nature **116**. 899; C. **1926**. I. 1362.) Die katalyt. Wrkg. der belichteten *Hg*-Oberfläche ist von dem Grad ihrer Reinheit abhängig. Quecksilberoxydschichten bilden sich nur bei Ggw. von H_2 u. O_2. Für die B. von H_2O_2 u. H_2O in Gemischen von H_2 u. O_2 u. für die B. von N_2H_4 u. NH_3 in Gemischen von H_2 u. N_2 werden Rk.-Mechanismen gegeben. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**. 162—71. Trinity College.) LESZYNSKI.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Hans Pettersson, *Über das Kraftfeld des Atomkerns und Coulombs Gesetz.* Durch die Befunde des Vf. (S. 329) sind die Grundlagen der Satellithypothese widerlegt. Diese Befunde lassen sich, ebenso wie das von BIELER (Proc. Royal Soc. London [A] **105**. 434; C. **1924**. II. 428) gefundene Umschlagen der Abstoßung in Anziehung, unter Berücksichtigung der elektrostatischen Induktion zwischen α-Teilchen u. Kern im Sinne des Coulombschen Gesetzes erklären. Vf. führt die Rechnung unter der einfachsten Annahme durch, daß die Ladungen innerhalb des Kerns auf einer Kugelfläche frei beweglich sind. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **133**. IIa. 509—15. 1924. Inst. f. Radiumforschung.) LESZYNSKI.

A. S. Eddington, *Spinnende Elektronen.* Vf. zeigt, daß die bei spinnenden Elektronen (vgl. UHLENBECK u. GOUDSMIT, Nature **117**. 264; C. **1926**. I. 2650) gemachte Annahme, daß die Bewegung größer ist als die Lichtgeschwindigkeit, keineswegs im Widerspruch zur Relativitätstheorie steht. (Nature **117**. 652. Cambridge, Observatory.) JOSEPHY.

O. W. Richardson, *Spinnende Elektronen.* Vf. widerlegt die Einwände von KRONIG (vgl. S. 2) gegen die Theorie von UHLENBECK u. GOUDSMIT (Naturwissenschaften **13**. 953, Nature **117**. 264; C. **1926**. I. 1106. 2650). Es erscheint dem Vf. unwahrscheinlich, daß ein Elektron, wenn es in den Kern eintritt, wie ein einzelnes Elektron sein Winkelmoment beibehält, denn im Kern, dessen Dimension nicht viel größer ist als die eines Elektrons, scheint für die geordnete Spinnbewegung jedes einzelnen Elektrons kaum Gelegenheit zu sein. Wahrscheinlicher ist, daß das Elektron beim Prozeß der Kernbildung an den Kern als Ganzes sein Winkelmoment abgibt, oder es durch Strahlung verliert. Wenn das Winkelmoment auf den Kern als Ganzes übergeht, so ist der magnet. Effekt wegen des viel größeren Trägheitsmomentes des Rotators zu vernachlässigen, so daß der Kern in keinem Fall ein bemerkenswertes magnet. Moment hat. — Die Dimensionen des Elektrons spielen für die Anwendung des Bohrschen Magnetons keine Rolle. (Nature **117**. 652. King's Coll.) JOSEPHY.

F. A. Lindemann, *Spinnende Elektronen.* Durch die Vorstellung rotierender Elektronen u. Protonen kann die Stabilität des Kerns erklärt werden. (Nature **117**. 652—53. Oxford, Clarendon Labor.) JOSEPHY.

J. Frenkel, *Spinnende Elektronen.* Auf Grund der speziellen Relativitätstheorie löst Vf. das Paradoxon, daß das Verhältnis des magnet. Moments zum mechan. Moment des spinnenden Elektrons zur Erklärung der Multiplettstruktur ident. ist mit dem entsprechenden Verhältnis für die Bahnbewegung, daß es aber doppelt so groß zur Erklärung des anomalen Zeemaneffekts sein muß. (Nature **117**. 653—54. Hamburg.) JOS.

Arnaldo Piutti und **Enrico Boggio-Lera**, *Über die Umwandlung von Quecksilber in Gold.* Vff. haben die Angaben MIETHES nach den verschiedensten Verff. nachgeprüft u. konnten in keinem Falle Au nachweisen. (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. [Napoli] [3] **31**. 194—98. 1925; Giorn. di Chim. ind. ed appl. **8**. 59—61. Neapel.) GRIMME.

Tom. Barth und **Gulbrand Lunde**, *Die Gitterkonstanten der Platinmetalle, Silber und Gold. Bemerkungen über die Lanthanidenkontraktion.* (Vgl. V. M. GOLDSCHMIDT, T. BARTH u. G. LUNDE, Norske Vid. Akad. i. Oslo. I. Math.-Nat.-Kl. 1925. **7**. 5; C. **1925**. II. 1127.) Vff. untersuchen die *Lanthanidenkontraktion* an den Gitterdimensionen des *Ag*, *Au* u. der *Pt-Metalle.* Die Präzisionsmessungen, durch Aufnahme der Metalle gemischt mit NaCl, ergaben als Gitterdimensionen für (flächenzentrierte Struktur) Ag $a_0 = 4{,}078$ Å; Au 4,070; *Ir* 3,823 u. für (hexagonale Struktur) *Ru* $a_0 = 2{,}695$, $c_0 = 4{,}273$; *Os* 2,724, 4,314. — Es wird ein einfaches Verf. angegeben, wonach die beiden Gitterkonstanten hexagonaler Strukturen mit hinreichender Genauigkeit unabhängig voneinander berechnet werden können. Die beobachteten Intensitäten stehen in guter Übereinstimmung mit den berechneten. — Aus den für Wärmeausdehnung u. Kompressibilität vorliegenden Daten berechnen Vff. die Gitterdimensionen der Pt-Metalle, Ag u. Au bei verschiedenen Tempp. u. Drucken. Es zeigt sich, daß die bei gewöhnlicher Temp. u. gewöhnlichem Druck vorliegende „Überkompensation" beim Au bei tiefer Temp. u. hohem Druck nicht mehr vorhanden ist. Die Homologenpaare Ru-Os bis Ag-Au zeigen in bezug auf Wärmeausdehnung u. Kompressibilität ein vollkommen analoges Verh. Ihre große Ähnlichkeit in den Gitterdimensionen deuten Vff. als Nachwirkung der Lanthanidenkontraktion.

Bei der Diskussion des Verh. der Atomvoll. u. Molvoll. homologer Elemente zeigen Vff., daß das Ähnlichwerden der physikal. u. chem. Eigenschaften bei *Zr-Hf* ein Optimum besitzt. Dieses wird erreicht erstens durch das Steigen der positiven Ionenwertigkeit mit steigender Ordnungszahl (von erster bis vierter Vertikalkolonne des period. Systems) bei Beibehaltung der gleichen Ionenkonfiguration, zweitens durch den Einfluß der Lanthanidenkonfiguration. Bei den dem Hf folgenden Elementen läßt sich das allmähliche Abklingen der Ähnlichkeit durch das Auftreten neuer Elektronengruppen im Gebiete der Ionenperipherie erklären; bevorzugte Ausbildung negativer Ionen. Dagegen werden die Gitterdimensionen der reinen Metalle, soweit Messungen vorliegen, ständig ähnlicher, um bei Ag u. Au fast die gleiche Größe zu haben. Diese Tatsache ist auf das Zusammenwirken der Lanthanidenkontraktion u. der ständig geringer werdenden Bedeutung des einzelnen Elektrons im Vergleich zur Kernladung zurückzuführen.

Auf Grund der neuen Messungsergebnisse der Gitterdimensionen berechnen Vff. die Atomvoll. der Elemente der VIII. Gruppe. Es wird gefunden: *Cr* 7,40; *Mn* 7,62, 7,54; *Fe* 7,13, 7,11; *Co* 6,84; *Ni* 6,53; *Cu* 7,09; *Mo* 9,46; Ru 8,19; *Rh* 8,33; *Pd* 8,86; Ag 10,34; *W* 9,57; Os 8,44; Ir 8,52; *Pt* 9,04 u. Au 10,28. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 78—102. Oslo, Univ.) ULMANN.

Giorgio Renato Levi und **Giulio Natta**, *Isomorphismus von Bleioxyd und Zinnoxyd.* II. Experimentelle Nachprüfung der Arbeiten von DICKINSON u. FRIAUF (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 2457; C. **1925**. I. 816). Der von diesen angegebene Strukturfaktor entspricht nicht den experimentellen Grundlagen. Statt dessen ergibt sich folgende Struktur der Atomschwerpunkte im Raumgitter:

$$\mathrm{Pb}\begin{cases}(0 \quad 0 \quad 0)\\(^1/_2 \quad ^1/_2 \quad u)\end{cases} \quad \mathrm{O}\begin{cases}(^1/_2 \quad ^1/_2 \quad ^1/_2 + u)\\(0 \quad 0 \quad ^1/_2 \quad)\end{cases} \quad u = 0{,}46—0{,}48.$$

Die gleiche Struktur gilt auch für SnO. Als Atomdurchmesser für Sn^{++} wurde 3,51 bestimmt. (Nuovo Cimento **3**. 114—29. Neapel.) GRIMME.

E. Ott, *Nachweis des krystallinen Charakters der Acetylcellulose.* (*Röntgenspektrometrische Untersuchung.*) (Vgl. Helv. chim. Acta **9**. 31; C. **1926**. I. 1966.) Die rönt-

genometr. Unters. einer von Karrer hergestellten *Triacetylcellulose* ergab entgegen bisherigen Anschauungen das Diagramm einer krystallisierten Substanz; die ziemlich verschwommenen Interferenzlinien deuten allerdings auf Anwesenheit sehr kleiner Kryställchen hin. Noch stärker verschwommene Linien eines Röntgendiagramms wurden bei Aufnahme von *Handels-Acetylcellulose* (Kahlbaum) mit Kupferstrahlung bei 51,0 mm Abstand des Substanzzentrums von der photograph. Platte erhalten. Aus dem Durchmesser der Interferenzkreise berechnen sich folgende Glanzwinkel: 14,6 mm: $4^0\,4{,}5'$; 19,3 mm: $5^0\,21{,}5'$; 24,0 mm: $6^0\,37'$; 32,0 mm: $8^0\,42{,}5'$; 42,6 mm: $11^0\,20'$; 52,0 mm: $13^0\,30{,}5'$. (Helv. chim. Acta **9**. 378—79. Zürich, Technische Hochschule.) Lehmann.

R. O. Herzog und **H. W. Gonell**, *Über Kollagen.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2228; C. **1926**. I. 304.) Durch die Aufnahme der Röntgendiagramme gewisser tier. Fasern wird gezeigt, daß das Kollagen Krystallstruktur besitzt u. daß die Grundsubstanz von Bindegewebe, Knorpel usw., ferner die als *Elastin* bezeichnete Substanz des Nackenbandes mit Kollagen ident. ist. Die annäherungsweise Auswertung des krystallogr. Elementarparallelepipeds ergibt ein Mol.-Gew. von ca. 700; die vielen in der *Gelatine*, welche man nach Gerngross (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 85; C. **1925**. I. 2135) als dispergiertes Kollagen ansehen darf, gefundenen Aminosäuren entstammen Verunreinigungen. (Collegium **1926**. 189. Berlin-Dahlem, Inst. f. Faserstoffchem.) Gg.

Werner Kolhörster, *Die durchdringende Strahlung in der Atmosphäre.* Vf. berichtet über die Ergebnisse der Messungen der Höhenstrahlung, die im Freiballon bis zur Höhe von 9300 m u. am Jungfraujoch (3500 m) ausgeführt worden sind. Die Höhenstrahlung wächst gesetzmäßig mit der Höhe an. In der Höhe von 9300 m betrug die Ionisation in geschlossenen, dickwandigen Zinkgefäßen 80 Ionen, die Reststrahlung in den Gefäßen betrug ca. 4 Ionen, sie ändert sich mit dem Material. In der Bodennähe macht sich auch die Erdstrahlung noch deutlich bemerkbar. Am Jungfraujoch wurde die Tagesschwankung der Höhenstrahlung verfolgt. Der tägliche Verlauf richtet sich nicht nach der Sonnenzeit. Die Sonne ist als Quelle der Höhenstrahlung auszuschließen. Nach der Hypothese von Nernst ist der Ausgangsort der Strahlung in der Nähe der Milchstraße. Diese Hypothese findet in den Verss. des Vf. eine Stütze. Die Strahlung hat einen mindestens 15-mal kleineren Absorptionskoeffizienten als die härtesten γ-Strahlen von Ra C, u. ihre Wellenlänge wird zu $2 \cdot 10^{-11}$ cm, ihre Frequenz zu $1{,}5 \cdot 10^{21}$ berechnet, so daß das Wirkungsquantum den außerordentlich hohen Wert von $h\,\nu \simeq 1 \cdot 10^{-5}$ Erg erhält. Die Wellenlänge ist noch rund 3-mal kleiner als die der kürzesten γ-Strahlen, so daß für sie die Krystallgitter viel zu grob sind, um ein Beugungsspektrum zu ergeben. Die Höhenstrahlung wird natürlich auch stark gestreut, u. die dabei entstehende Sekundärstrahlung ist entsprechend weicher, aber immer noch von der Härte der gewöhnlichen γ-Strahlen. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 626—28. Berlin.) Josephy.

Wilhelm Schmidt, *Zur Verteilung radioaktiver Stoffe in der freien Luft.* Zunächst wird die Formel abgeleitet, die die senkrechte Verteilung der radioakt. Gase in der Luft unter dem Einfluß von Konvektionsströmen u. dem Spiel des Austausches darstellen soll. Gegenüber der früheren Best. ergibt sich nach der neuen Formel eine viel schnellere Abnahme. Im Mittel finden sich Gehalte gleich der Hälfte bezw. einem Zehntel des in 1 m über dem Boden vorhandenen für:

Ra-Em u. deren kurzlebige Zerfallsprodd. in	13	, bezw.	150 m
Th-Em u. Th A	1,15	bezw.	1,6 m
Th B u. Folgeprodd.	5,8	bezw.	32 m
Ac-Em u. Ac A	1,07	bezw.	1,2 m
Ac B u. Folgeprodd.	2,2	bezw.	6,0 m

Ra D u. Folgeprodd sind ziemlich gleichförmig über die Höhe verteilt. Für Ra-Em

wurde das Ergebnis der Rechnungen durch Beobachtungen im Flugzeug bestätigt. (Physikal. Ztschr. **27**. 371—78. Wien, Hochschule für Bodenkultur.). HAASE.

A. von Antropoff, *Über einen möglichen Zusammenhang zwischen der abnorm hohen Dichte einiger Fixsterne, der Hessschen Weltraumstrahlung und der Entstehung der Elemente.* Vf. nimmt an, daß Elektronen infolge gestörter Bahnbewegungen in den Kern fallen können, u. zwar ist die Möglichkeit dafür am größten, wo der Kern durch eigene Elektronenhüllen am wenigsten geschützt ist, was in ionisiertem Wasserstoffgas der Fall ist. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **37**. 827; C. **1924**. II. 2446.) Nur wegen der Seltenheit dieses Vorgangs soll er sich der Beobachtung entziehen. Nur wenn das Elektron wirklich auf den Kern auftrifft, findet dauernde Vereinigung statt. Quantentheoret. würde der Vorgang, dessen Seltenheit durch eine große Übergangsunwahrscheinlichkeit erklärt werden kann, einem Sprung auf die Bahn Null entsprechen, u. muß daher mit Emission einer Strahlung von besonderer Härte verknüpft sein. Die Bedingungen für die Vereinigung von Elektronen u. H-Kernen müssen in der Wasserstoffatmosphäre der Erde in hohem Maße erfüllt sein. Die Sonnenstrahlung ionisiert den Wasserstoff, u. bei der Wiedervereinigung werden in der Regel H-Atome entstehen. Die seltenen Volltreffer von Kern u. Elektron müssen aber zur dauernden Vereinigung führen u. harte Strahlung muß ausgesandt werden. Der Ursprung der „Weltraumstrahlung“ oder „Höhenstrahlung“ läge danach in den höchsten Schichten der Atmosphäre. Diese Aggregate von Elektronen u. Protonen werden „Neutronen“ genannt. Sie wären die Atome des chem. Elementes mit der Ordnungszahl Null, das als „Neutronium“ bezeichnet werden könnte. Dem Neutronium muß Elastizität oder Expansionsvermögen fehlen. Die Schwerkraft wird aber bewirken, daß die Neutronen von dem Moment ihrer B. an mit der Geschwindigkeit des freien Falls hemmungslos bis in das Zentrum eines Sterns fallen müssen. Im Sternzentrum häufen sich die Neutronen in dichtester Packung an. Vf. berechnet die D. der Neutronen zu mindestens $4 \cdot 10^{12}$ g/ccm oder 4 Billionen · 1 cmm = 4000 Tonnen. Im Vergleich zu diesem Wert ist die höchste an Sternen festgestellte D. noch verschwindend klein. Vf. hält es daher für wahrscheinlich, daß die Sterne mit abnorm hoher D. zum größten Teil eine gewöhnliche D. haben u. nur in einem verhältnismäßig kleinen Kern DD. von etwa 4 Billionen. Diese Massen von Elektronen u. Protonen in dichtester Packung sind nach Ansicht des Vf. die Geburtsstelle für alle chem. Elemente bis zu den höchsten At.-Geww. (Naturwissenschaften **14**. 493—95. Bonn.) JOSEPHY.

T. R. Wilkins, *Die Actiniumreihe und die Bleimengen in Gesteinen.* Nach einer neuen Theorie des Vf.s, auf die in der kurzen Mitteilung nicht näher eingegangen wird, soll die Halbwertszeit von AcU_I nur $2{,}5 \times 10^8$ Jahre u. die Aktivität nur einige $^0/_0$ betragen. Wenn diese Annahme richtig ist, müßte ein Teil des U-Pb AcD sein, das Verhältnis kann zwischen 40 u. $10^0/_0$ variieren. Demnach wäre das aus dem Verhältnis U : Pb in den Gesteinen berechnete Alter der Erde um $40^0/_0$ zu reduzieren. (Nature **117**. 719—20. Cambridge, Cavendish Lab.) JOSEPHY.

J. d'Espine, *Über die Bremsung der β-Strahlen durch Materie.* In einer früheren Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1403; C. **1925**. II. 1583) hat Vf. die Energiewerte der β-Strahlen des Ra B + C angegeben. Damals waren als radioakt. Quelle dünne Emanationsröhrchen benutzt worden, bei denen die durch die Glaswände erfolgte Abbremsung der β-Strahlen unberücksichtigt blieb. Vf. prüft nun für einige intensive Linien des Ra B u. Th B die Geschwindigkeitsverminderung der β-Strahlen beim Durchgang durch Materie in Abhängigkeit von der Dicke der durchquerten Folien. Es zeigt sich, daß sie bis zur Foliendicke entsprechend 20 mg pro qcm linear verläuft u. unabhängig von der Natur der benutzten Folie (Al, Cu, Ag u. Au) ist. Bei dickeren Folien ist die Geschwindigkeitsabnahme stärker. Diese Resultate stehen in Übereinstimmung mit denen von DANYSZ (Ann. Chim. et Phys. [8] **30**. 241; C.

1913. II. 1917) u. Thibaut (Journ. de Physique [6] **6**. 334; C. **1926**. I. 1763). Die Unterss. wurden sowohl nach der sogenannten Fokussierungsmethode (Danysz) als auch nach der Methode der direkten Ablenkung (Rutherford) durchgeführt u. zwar jedesmal so, daß das Präparat zur Hälfte durch die zu untersuchende Folie abgedeckt wurde. Zur Trennung der Bahnen der verlangsamten Strahlen von denen der unbeeinflußten Strahlen war eine senkrechte Scheidewand aus Al inmitten des App. angebracht. Die Dicke der Glaswände der Emanationsröhrchen wurde durch Messung der Restreichweite der α-Strahlen des Ra C bestimmt. Die Th B-Quellen waren dünne Ag-Drähte, auf denen der akt. Nd. der Th-Em in unendlich dünner Schicht niedergeschlagen war. — In einer Tabelle hat Vf. für 11 Strahlen des Th B, Ra B u. Ra C ($H\,\varrho = 1398$ bis 5904) die Abnahme ($\Delta\,H\,\varrho$) der $H\,\varrho$-Werte für eine Folie von 0,01 g pro 1 qcm u. das Verhältnis $\Delta\,H\,\varrho/H\,\varrho$ zusammengestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 458—60.) Philipp.

P. Lenard, *Zur Entwicklung der Kenntnis von den Geschwindigkeitsverlusten der Kathodenstrahlen in der Materie.* Vf. weist in scharfer Form die krit. Bemerkungen E. Warburgs (Ztschr. f. Physik **35**. 177; C. **1926**. I. 2292) zurück. (Ann.derPhysik [4] **80**. 1—16. Heidelberg.) Leszynski.

P. Lenard, *Über Sekundärstrahlung und Absorption von Kathodenstrahlen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. berichtet von einer Arbeit von J. B. Johnson (Physical Review **10**. 609 [1917]), die wenig bekannt ist u. auch vom Vf. bei der Neuherausgabe von „Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten", Heidelberg 1925, übersehen worden ist. Johnson hat zum erstenmal eine absol. Messung der totalen Sekundärstrahlung in Gasen ausgeführt. Die totale Sekundärstrahlung S kann unter Vernachlässigung des Geschwindigkeitsverlustes aus der früher schon gemessenen differentialen Sekundärstrahlung s u. dem ebenfalls gemessenen Absorptionskoeffizienten α nach der Gleichung: $S = s/\alpha$ errechnet werden. Die gemessenen Werte S_0 erwiesen sich nun größer als die in dieser Weise errechneten; dasselbe Ergebnis erhielt später Kulenkampff (Ann. der Physik [4] **79**. 97; C. **1926**. I. 3004), der mit etwas größeren Primärgeschwindigkeiten arbeitete. Während man bisher diese Ungleichheit auf einen zu groß eingesetzten Wert von α zurückgeführt hat, ist Vf. der Ansicht, daß s zu klein eingesetzt ist. Vf. unterscheidet zwischen „voller" u. „direkter" differentialer Sekundärstrahlung. Diese Betrachtungsweise führt zu der gleichen, zweifellos richtigen Erklärung, zu der auch der Weg Johnsons führte: Daß nämlich die primären Elektronen mehrfach an Gasmolekeln reflektiert werden, ehe ihre Geschwindigkeit zu gering für Sekundärstrahlungswrkg. wird. Vf. hält es für erstaunlich, wenn die von Johnson angegebene Gleichung für den Zusammenhang zwischen S_0 u. der Primärgeschwindigkeit für beliebig hohe Geschwindigkeiten gelten würde. Hier ist weiteres experimentelles Material abzuwarten.

Im 2. Teil behandelt Vf. allgemein die Vorgänge bei der Absorption von Kathodenstrahlen: die „echte" u. „unechte" Absorption, sowie den Zusammenhang mit der Diffusion u. den Geschindigkeitsverlusten. (Ann. der Physik [4] **80**. 17—32. Heidelberg.) Leszynski.

E. Lohr, *Kontinuitätstheorie der Röntgenstrahlausbreitung in Krystallen.* Die Jaumannsche Kontinuitätstheorie, die das Naturgeschehen durch ein energet. u. entrop. geschlossenes System von Differentialgesetzen beschreibt, durch welche die Differentialquotienten der Zustandsvariablen nach der Zeit bestimmt werden, ist imstande, unter Annahme einer period. Struktur der Krystalle das Problem der Röntgenstrahlausbreitung in Krystallen zu lösen. Mathemat. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **133**. IIa. 517—72. 1924.) Leszynski.

Erich Nies, *Über den Einfluß tiefer Temperatur auf die Reflexion von Röntgenstrahlen an Kalkspat.* Zur Messung des Einflusses, den die Temp. der fl. Luft auf das Reflexionsvermögen des Kalkspates für Röntgenstrahlen auszuüben imstande ist,

diente eine luftgekühlte Röhre mit Cu als Antikathode. Der durch ein Al-Fenster austretende Strahl traf auf den Kalkspatkrystall, der sich in einem von fl. Luft gekühlten Gefäße befand. Die Intensität des reflektierten Strahles wurde in einer Ionisationskammer bestimmt. Es wird eine Reihe von Verss. beschrieben, die dazu dienten, die bei der tiefen Temp. auftretenden Schwierigkeiten zu beseitigen. Aus einigen Meßreihen war nun zu ersehen, daß das Reflexionsvermögen der Spaltfläche eines Kalkspatkrystalles für Cu-Kα-Strahlung in 1. Ordnung bei Abkühlung des Krystalles von Zimmertemp. auf die Temp. der fl. Luft um ($2,0 \pm 0,4^0/_0$) zunimmt. (Ann. der Physik [4] **79**. 673—94. Würzburg, Univ., Phys. Institut.) HAASE.

Pierre Auger, *Über die Fluorescenzausbeute im Gebiet der Röntgenstrahlen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 773; C. **1926**. I. 3300.) Das He weist wie das Kr mehrere verschiedene Strahlen auf. Die sekundären Strahlen der K-Serie (10 KV) lassen sich gut von den tertiären (35 KV) u. den quarternären (5 KV) unterscheiden. Die Fluorescenzausbeute in der K-Serie beträgt 0,7, in der L-Serie 0,25. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Fluorescenzausbeute mit der Frequenz der entsprechenden Strahlungen bei den Elementen wächst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1215—16.) ENSZLIN.

William W. Watson, *Halbe Vibrationsquantenzahlen in den Magnesiumhydridbanden.* (Nature **117**. 692—93. Chicago, Univ.) JOSEPHY.

O. Laporte, *Das Fundamentalniveau des Eisenatoms.* Im Gegensatz zu SUR (Philos. Magazine [7] **1**. 433 u. Nature **117**. 380; C. **1926**. I. 2536. 3121) zeigt Vf., daß der Term 5 D, u. zwar nur dieser das Fundamentalniveau des Eisenspektrums sein kann. (Nature **117**. 721—22. Washington [D. C.], Bureau of Standards.) JOSEPHY.

C. G. Bedreag, *Über das Bogenspektrum des Kupfers.* Im Bogenspektrum des Cu werden die Rydbergschen Dubletts durch die Formel $T = n_{kj}$ wiedergegeben. Die einzelnen Linien werden tabellar. in Serien geordnet u. die berechnete Wellenlänge mit der beobachteten verglichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1209—11.) ENSZ.

Henry G. de Laszlo, *Die Absorptionsspektren einiger Naphthalinderivate in Dampf und Lösung.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **118**. 369; C. **1926**. I. 2434.) Bei den Naphthalinderivv. zeigt sich, je nachdem ob der Substituent in α- oder β-Stellung sitzt, eine bemerkenswerte Verschiedenheit in den Absorptionsspektren. Die β-Spektren gleichen denen des Naphthalins mehr als die der α-Isomeren; die Spektren enthalten 2 Teile, von denen der erste stark, der zweite weniger stark zum Rot hin verschoben ist — verglichen mit Naphthalin. Beim α-Spektrum ist es umgekehrt, die Verschiebung zum Rot ist im zweiten Teil stärker als im ersten. Teil I der β-Spektren besteht aus zahlreichen, besser definierten Banden als die α-Spektren; sie enthalten immer eine bevorzugte Bande, die der C-Bande des Naphthalins entspricht, u. die oft beim Dampfspektrum Feinstruktur besitzt. Die Hexanlösungsspektren sind immer nach Rot hin verschoben im Vergleich mit den Dampfspektren. Die Durchschnittsintensität (E) des 1. Teils der β-Spektren nimmt in dieser Reihenfolge zu: Br, Cl, CH_3, CN, COOH, OH u. NH_2. Außer den Naphthylaminen haben alle Derivv. im 2. Teil dasselbe E wie Naphthalin. — Im Dampfspektrum besitzen β-CH_3, α- u. β-OH, β-NH_2, β-Br u. β-Cl eine Feinstruktur. Aus den infraroten Absorptionsbanden berechnet sich das Trägheitsmoment für: α-Naphthol $94,8 \cdot 10^{-40}$ g qcm u. für β-Naphthol $142,5 \cdot 10^{-40}$ g qcm. Auch für β-Naphthylamin ist es größer als für die α-Verb. Wenn man annimmt, daß das Mol. um die Mittelachse rotiert, so ergibt sich für die β-Verb. der größere Wert aus dem größeren Abstand von dieser. — Es wurden die Dampf- u. Lösungsspektren (in Hexan) für folgende Verbb. untersucht: α- u. *β-Bromnaphthalin*, α- u. *β-Chlornaphthalin*, α- u. *β-Naphthol* (dieses hat seinen Teil II ausnahmsweise zum Ultraviolett hin verschoben), α- u. *β-Naphthonitril*, α- u. *β-Naphthoesäure*, α- u. *β-Naphthylamin.* (Proc. Royal Soc. London Serie A. **111**. 355—79. Zürich.) FALKENTHAL.

W. R. Orndorff, R. C. Gibbs und **C. V. Shapiro**, *Die Absorptionsspektra des Resorcinbenzeins. Resorcinbenzein* wurde nach KEHRMANN u. DENGLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 873 [1909]) erhalten. Entgegen MEYER u. GERLOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 591; C. **1924**. I. 2119) verlor es beim Erhitzen auf 140° kein W. F. 328 bis 329° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Die Vff. bevorzugen die p-chinoide Formel. Die Versuchsmethode deckt sich mit der Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2767; C. **1926**. I. 919 gegebenen. Die Absorptionskurven wurden für Lsgg. in abs. A., in alkoh. HCl, wss. u. alkoh. KOH u. konz. H_2SO_4 bestimmt u. die Maxima in Tabellenform wiedergegeben. Die sauren u. alk. Lsgg. wichen gänzlich von den neutralen Lsgg. ab u. lassen auf Salzbildung schließen. Sehr charakterist. sind 2 Banden im Ultraviolett (je nach Lösungsm. 3820—3912 u. 3958—4180) für Salze des Resorcinbenzeins u. seine Säurederivv. Analoge Banden werden in Säurelsgg. des Fluoresceins, Sulfonfluoresceins u. Eosins gefunden. Man kann sie auf die Ggw. eines Pyronrings zurückführen, da ähnliche Banden in den Absorptionskurven des Benzaurins u. Phenolphthaleins nicht auftreten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1327—33. Ithaca [New York], Univ.) HARMS.

E. Raymond Riegel und **Melvin C. Reinhard**, *Ultraviolette Absorption einer Reihe von 8 organischen Substanzen vom γ-Pyridontyp in wässeriger Lösung.* Die 8 Verbb. werden in 3 Gruppen eingeteilt. Gruppe A enthält *γ-Pyridon, N-Methyl-γ-pyridon* u. *γ-Pyron,* bei denen wegen ihrer chinoiden Struktur ultraviolette selektive Absorption zu vermuten war. Dies wurde bestätigt. Auch Gruppe B: *Chelidamsäure, N-Methylchelidamsäure* u. *Chelidonsäure* zeigte dasselbe Phänomen. Die Ergebnisse sind in Kurven zusammengestellt, in denen der molekulare Extinktionskoeffizient die Abscisse, die Wellenlänge die Ordinate abgibt. Die Werte der Gruppe A sind 3-mal so groß als diejenigen der Gruppe B. Verglichen mit den Kurven der Gruppe A sind diejenigen der Gruppe B nach rot verschoben, was auf die beiden Carboxylgruppen zurückzuführen ist u. mit HARTLEYs Regel übereinstimmt. Für *Chelidam-* u. *Chelidonsäure* beträgt die Verschiebung 230 bezw. 210 Å, während sie für *N-Methylchelidamsäure* nur 30 Å beträgt. Die Verschiebung, die durch Änderung des Ringes (Ersatz von O durch NH u. NCH_3) erzielt wird, ist nicht einheitlich. — In der Gruppe C wurden *γ-Oxypiperidin* u. *N-Methyl-γ-oxypiperidin* untersucht, deren selektive Absorption indessen sehr gering ist. Wegen der Apparatur u. weiterer Einzelheiten vgl. das Original. Sämtliche Substanzen waren in W. gel. — Die benutzten Verbb. waren sehr sorgfältig gereinigt u. die in der Literatur vorhandenen Daten konnten bestätigt werden, bis auf den F. der *N-Methylchelidamsäure* (197—200°). HAITINGER u. LIEBEN (Monatshefte f. Chemie **6**. 293 [1885]) geben an: Zers. oberhalb 180°; für *N-Methyl-γ-pyridon* F. > 89°. Er wurde zu 89° bestimmt. — *N-Methyl-γ-oxypiperidin,* Fl. bei Zimmertemp., $Kp._{36}$ 116—118°. *Hydrochlorid,* $C_6H_{13}ON \cdot HCl$, als Nd. aus der Acetonlsg. der Base auf Zusatz von anhydr. alkoh. HCl. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1334—45. Buffalo [New York], Univ.) HARMS.

J. Plotnikow und **M. Karschulin**, *Über die photochemischen Eigenschaften der Chromatsalze.* Vff. untersuchen die Lichtabsorptionsverhältnisse bei *Dichromat*-Salzen u. bestimmen spektrograph. den Streifen der photochem. Absorption. Mit Hilfe des Hilgerschen Quarzspektrographen wurden eine Reihe von Spektrogrammen bei verschiedenen Konzz. u. Schichtdicken erhalten, aus denen hervorgeht, daß die Lichtabsorption im Gelb bei etwa 595 mμ beginnt u. sich mit immer zunehmender Stärke der Absorption bis in das äußerste Ultraviolett erstreckt. — Auf dieselbe Weise wurde mit Hilfe einer Lichtquelle von etwa 100 000 Hefnerkerzen das Spektrogramm der „photochem. Absorption" auf einer Dichromatkollodiumplatte erhalten, wobei sich ergab, daß auch die photochem. Absorption im Gelb bei 595 mμ beginnt, im Grün etwa bei 500 mμ ein Maximum erreicht u. dann langsam bis etwa 240 mμ abnimmt. Betrachtungen über das Verhältnis des Einsteinschen photochem. Gesetzes zu diesem

Versuchsergebnis ließen seine volle Unbrauchbarkeit erkennen. — Farbstoff-Dichromatgemische lieferten genau dasselbe Lichtempfindlichkeitsdiagramm wie Dichromatkollodium. An verschiedenen Farbstoffen (Cyanin, Krystallviolett, Kresylblau) wurden ultramkr. Beobachtungen ausgeführt u. mikrophotograph. Aufnahmen gemacht. (Ztschr. f. Physik **36**. 277—87. Zagreb, Phys.-chem. Inst. d. Hochsch.) SIEBERT.

H. v. Halban, *Über die Lichtabsorption von Elektrolytlösungen.* (Ztschr. f. physik. Ch. **120**. 268—75; Trans. Faraday Soc. **21**. 620—25. — C. **1924**. II. 2635. 2637.) LESZ.

Walter König, *Erwiderung auf die Bemerkung von Paul Heymans zur Arbeit von A. Ramspeck. „Anomalien der accidentellen Doppelbrechung beim Celluloid“.* Polemik gegen HEYMANS (Ann. der Physik [4] **77**. 587; C. **1926**. I. 20) u. Bekräftigung der von RAMSPECK gemachten Einwände. (Ann. der Physik [4] **79**. 757—60.) HAASE.

K. C. Kar, *Die Molekularzerstreuung des Lichtes beim kritischen Zustande.* (Physikal. Ztschr. **27**. 380—81. Kalkutta [Indien].) HAASE.

T. S. Patterson, *Optische Rotationsdispersion.* Polemik gegen LOWRY (Nature **117**. 271; C. **1926**. I. 2654). (Nature **117**. 786—87. Glasgow, Univ.) JOSEPHY.

T. M. Lowry, *Optische Rotationsdispersion.* Entgegnung auf die Kritik von PATTERSON (vorst. Ref.). (Nature **117**. 787. Cambridge, Univ.) JOSEPHY.

Maria Luigia Pagliarulo, *Über die Gesetze der Variation des Drehungsvermögens und des Brechungsindex wässeriger Lösungen der optischen Isomeren von Asparagin bei Änderung der Wellenlänge.* Zur Messung der *Rotationsdispersion* wss. Lsgg. von *d*- u. *l-Asparagin* bestimmter Konzz. (2,0 g, 1,7 g, 1,5 g in 100 ccm W.) wurden mit Hilfe eines Spektroskops ohne Fernrohr u. eines Laurentschen Halbschattenapp. ohne Quarzplättchen die Drehwerte bei Anwendung verschiedener Wellenlängen zwischen λ 4046 u. λ 7665 bestimmt. Die α-Werte wurden durch Drehung des Analysators aus dem Verdunkelungsminimum abgelesen, u. aus je 100 Ablesungen einer Art der Mittelwert genommen; als Lichtquellen für die verschiedenen Wellenlängen wurden Na-Dampf in der Flamme, K-Dampf im Lichtbogen, eine He-Röhre u. eine Hg-Lampe angewandt, aus deren Spektren die zu untersuchende Wellenlänge unter sorgfältiger Ausschaltung der gleichzeitig im Spektrum vorhandenen eliminiert wurde. Die Temp.-Korrektion konnte nicht einbezogen werden, da der Temp.-Koeffizient der Asparaginlsgg. nicht bekannt war. Statt einer kontinuierlichen Abnahme mit zunehmender Wellenlänge zeigen die α-Werte von jeder Seite des Spektrums aus ein Anwachsen zu einem Maximum im Grün. Die Differenzen der absol. α-Werte der beiden opt. Antipoden bei gleichem λ liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Abgesehen von dem Einfluß der Temperaturkorrektion gelten für beide Isomere die gleichen Drehungsgesetze: Bei beiden Isomeren liegt der maximale α-Wert für die Konz. 2 g in 100 ccm W. bei 20°, für die Konz. 1,7 g in 100 ccm W. bei 17° u. für die Konz. 1,5 g in 100 ccm W. bei 13,5°. Zur Ermittlung der den maximalen α- entsprechenden λ-Werte wurden die Differenzen $\Delta\,\alpha$, die sich aus gleichen Intervallen $\Delta\,\lambda$ beim Anwachsen von λ um 100 Å ergaben, ermittelt. Die Kurve, die so aus der Beziehung $\alpha = f(\lambda)$ abgeleitet wird, muß die Abszissenachse im Punkte des maximalen λ-Wertes schneiden.

Ferner wurden die *Brechungsindices n* der gleichen untersuchten Lsgg. für dieselben λ unter Berücksichtigung eines Temp.-Koeffizienten $dn/dt = -0{,}000080$ u. der n-Wert vom benutzten dest. W. bestimmt. d- u. l-Asparagin zeigen wiederum gleiche Brechungsindices. Die Kurven der n-Werte der Asparaginlsgg. u. des reinen W. bleiben bis auf eine geringe Konvergenz bei 4046 λ immer parallel; das Dispersionsgesetz der wss. Asparaginlsgg. zeigt gegenüber dem des W. keine Abweichung. Dagegen zeigen die Kurven, die man bei Anwendung der gleichen Ableitungen wie oben erhält, an derselben Stelle, an der die Kurven der Rotationsdispersion ein Maximum aufweisen, einen kleinen Knick, der bei der Kurve des reinen W. fehlt. Trotz der geringen Konz. der untersuchten Lsgg. geht daraus ein Unterschied zwischen der

Dispersion in reinem W. u. der in Asparaginlsgg. hervor. Da die Anomalien der gewöhnlichen u. der Rotationsdispersion in derselben Gegend des Spektrums liegen, ist damit ein Hinweis auf Beziehungen zwischen den beiden Dispersionen gegeben. (Nuovo Cimento **3**. 87—97. Neapel, Kgl. Physikal. Inst.) LEHMANN.

Arnold Reimann, *Über die Photoluminescenz des Benzols und einiger Derivate in verschiedenen Aggregat- und Lösungszuständen.* Die Unterss. an *Benzol*dampf (PRINGSHEIM u. REIMANN, Ztschr. f. Physik **29**. 115; C. **1925**. I. 340) werden auf sehr niedrige u. relativ hohe Drucke ausgedehnt. Bei niedrigem Druck wurde im Gegensatz zur ersten Arbeit außer mit einer Hg-Lampe auch mit Cd-, Zn- u. Sn-Funken gearbeitet. Ferner wurden konz. alkoh. Benzollsgg., sowie reines festes u. fl. Bzl. untersucht, wobei wegen der großen Absorption Erregung u. Beobachtung durch dasselbe Quarzfenster erfolgen mußte. Außerdem wurde mit *p-* u. *o-Xylol*, *m-* u. *o-Kresol*, *m-Oxybenzoesäure*, *Naphthalin*, *Eosin* u. *Uranin* im festen Zustand, sowie mit den Xylolen u. Kresolen im reinen fl. Zustand gearbeitet. Bei Dampfunterss. mit ultraviolettem Licht mußte das benutzte Gefäß nach mehrstündiger Belichtung gereinigt werden, da einige unregelmäßige Banden beiderseits 2537 Å als Fluorescenzlicht einer photochem. gebildeten Schicht an den Wänden gedeutet werden konnten. Vff. widerlegen die Annahme, daß die Fluorescenz des „reinen" Benzols von Thiophenverunreinigung herrührt. Das Gleiche gilt von der Annahme einer wirksamen Verunreinigung im Naphthalin. Das bei Drucken von der Größenordnung 1 mm von Bzl.-Dampf emittierte Fluorescenzspektrum ist von der Wellenlänge des erregenden Lichtes abhängig. Das hieraus bei Erhöhung des Druckes durch Hinzutreten zahlreicher neuer Banden erhaltene Spektrum ist oberhalb eines bestimmten Druckes von diesem wie auch von der Art der Erregung unabhängig u. läßt sich als durch Stöße zweiter Art bedingt deuten. Die von der alkoh. Lsg. u. von der reinen Fl. emittierten Banden entsprechen den Bandengruppen des Dampfes bis auf die Abwesenheit einer Struktur u. einer kleinen, gleichmäßigen Verschiebung nach kleineren Frequenzen, die mit wachsender Konz. zunimmt, wobei die Banden gleichzeitig relativ lichtschwach u. unscharf werden. Läßt man fl. Bzl. ohne Herabsetzen der Temp. krystallisieren, so werden die Bandkanten wieder ebenso scharf begrenzt wie bei verd. Lsgg. u. die Helligkeit wächst um ein Vielfaches; analoges Verh. zeigen die Xylole u. Kresole. Die Emission des festen Bzl. weist deutlich Nachleuchten auf. Die vom festen Bzl. bei 0^0 emittierten breiten Banden zerfallen bei der Temp. der fl. Luft in relativ schmale Einzelbanden, wodurch das Spektrum dem des Dampfes sehr ähnlich wird; hierzu analog verhalten sich p-Xylol u. Naphthalin. (Ann. der Physik [4] **80**. 43—70. Berlin, Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

P. Lukirsky, **N. Gudris** und **L. Kulikowa**, *Photoeffekt an Krystallen.* Vff. untersuchen nach der Millikanschen Methode den Photoeffekt an dielektr. Körpern von bekannter, einfacher Struktur, u. zwar an Krystallen von: *NaCl, KCl, RbCl, CsCl, CuCl, NaBr, KBr, NaJ, KJ, RbJ, CsJ, NaF, KF, LiF,* $CdBr_2$. Vff. bestimmen unter Verwendung von Funken zwischen Elektroden aus verschiedenen Metallen Grenzen für die wirksamen Wellenlängen. Die Intensität des Photostroms wird nach der Zeit zwischen Anfang der Belichtung u. Beginn des Photostroms beurteilt. Die Grenzwellenlängen der Alkali-Halogenide liegen bei 2000 Å, u. zwar um so weiter im Kurzwelligen, je größer die Energie des vorliegenden Krystallgitters ist. Rechner. lassen sich die gewonnenen Resultate über den Zusammenhang zwischen Photoeffekt u. Struktur noch nicht verwerten, doch hoffen Vff. weitere Klärung durch Verss. an AgBr, die im Gange sind. (Ztschr. f. Physik **37**. 308—18. Leningrad, Physik. Institut d. Univ.) LESZYNSKI.

Otto Rietschel, *Über den lichtelektrischen Effekt im extremen Vakuum und in Abhängigkeit vom Druck.* Vf. kann die Widersprüche über die Abhängigkeit des lichtelektr. Effekts vom Gasgehalt durch Verss. im extremen Vakuum klären, bei denen

der Druck in unmittelbarer Nähe der bestrahlten Elektrode nach der Elektronenstoßmethode bestimmt wird. Vf. arbeitet mit der Bronsonschaltung. Als photoelektr. Metalle werden *Pt* u. *Ta* verwandt. Der Druck wird durch glühendes Pt bezw. Wo variiert. Es zeigt sich, daß der reine lichtelektr. Effekt fortgesetzt zunimmt, je weniger gasbeladen die Oberfläche des Metalls ist. Bei gleichzeitigem Glühen des Metalls u. Verbessern des äußeren Vakuums kann beim Abstellen des Glühprozesses eine relative Anreicherung der Metalloberfläche mit Gas eintreten, so daß also zwischen „Metallvakuum" u. „Röhrenvakuum" zu unterscheiden ist. Hierdurch werden die bisher vorhandenen Widersprüche geklärt. Der Gaszustand an der Metalloberfläche ist eine Funktion des relativen Unterschiedes der Gasdrucke innerhalb u. außerhalb des Metalls. (Ann. der Physik [4] **80**. 71—108. Leipzig.) LESZYNSKI.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

Ernesto Denina, *Die neue Theorie von Féry über den Bleiakkumulator.* Krit. Besprechung der Féryschen Theorie (Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 223; C. **1919**. III. 1032), erläutert an prakt. Verss. Sie entspricht nicht in allen Teilen der Wirklichkeit, obwohl sie vieles für sich hat. (L'Elettricista **35**. 13 Seiten. Sep.) GRIMME.

Spencer Robert Humby und **Michael Willcox Perrin**, *Abscheidung von metallischem Zink auf dem positiven Pol eines gewöhnlichen Voltaelements.* Werden *Zn* u. *Cu*, die in verd. H_2SO_4 oder in $ZnSO_4$-Lsg. tauchen, außen verbunden, so bedeckt sich das Cu nach einiger Zeit mit einer Zn-Schicht; entsprechend verhalten sich Paare von Zn u. *Pt*, Zn u. *Ag*, Zn u. *Pb*, Zn u. *Fe*, Fe u. Ag. In Daniellelementen, die einige Tage kurzgeschlossen waren, entsteht auf dem Cu-Pol ein Nd. von Cu + Zn. In der Zelle Zn | H_2SO_4 | Cu tritt die Abscheidung des Zn, die langsam u. kontinuierlich erfolgt, ein, noch wenn die Lsg. sauer ist, bei Trennung der Pole löst es sich, sofern die Lsg. noch sauer war. Der Strom in der Zelle Zn | $ZnSO_4$ | Cu fiel fast sofort auf 0,006 Amp., dann allmählich weiter auf 0,0001 Amp. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 959—60. Oxford, Winchester Coll. u. New Coll.) KRÜGER.

Albert Nodon, *Kolloidkondensator.* Der kolloide Kondensator besteht aus zwei Al- oder Mg-Platten, welche durch eine Paste von Glycerin u. kolloidalem $Fe(OH)_3$ oder ähnlichen Stoffen, wie $Ni(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ oder $MnO(OH)_2$ als Dielektrikum voneinander getrennt sind. Er hat den Vorteil, daß er durch innere Entladungen, welche durch höhere Beanspruchung als 8—10 V pro Element eintreten, keinen Schaden leidet. Ein Element von 150 g Schwere hat eine Kapazität von mehreren hundert Mikrofarad. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1270—72.) ENSZLIN.

J. A. V. Butler, **W. E. Hugh** und **D. H. Hey**, *Bemerkung zu der Wirkung des Elektrodenmaterials auf Oxydationspotentiale.* Auf Grund thermodynam. Betrachtungen ergibt sich, daß das Elektrodenmaterial, solange es keinen Anteil an den Vorgängen in der Zelle hat, u. vorausgesetzt, daß Oxydation u. Red. an der Elektrode abwechselnd vor sich gehen, keine Wrkg. auf die EK. haben kann; denn die EK. ist nun ein Maß der freien Energie der Rk. in der Zelle u. von der Elektrode unabhängig. Vff. haben nun die Reihenfolge der Metalle festgestellt, in der diese Bedingungen erfüllt sind. Sie benutzen zuerst das wohl definierte Ferro-Ferricyanidpotential u. finden, daß bei Elektroden aus *Pt, Pd, Ir, Os, Au, Rh* u. *Ru* sich bereits nach einer Stde. ein konstantes Potential einstellt. Elektroden aus *Mo, W, Ni, Ag* u. *Hg* dagegen ergaben kein konstantes Potential, sondern wurden deutlich durch die Lsg. angegriffen. — Um eine größere Anzahl von Metallen untersuchen zu können, mußte ein System mit niedrigerem Oxydationspotential u. zwar eine Lsg. von Cupro-Cuprichloriden in wss. Ammoniak gewonnen werden. Bei Elektroden aus *Pd, Ir, Au, Os, Rh, Ru, Ag, Ni* u. *Hg* wurde schnell das gleiche Potential wie bei Pt-Elektroden (± 0,0001 V) erreicht, während *Mo, W, Ta, As* u. *Sb* kein konstantes Potential ergeben. *Se* (metallisch) u. *Graphit* gaben

ebenfalls konstante Potentiale, die um 0,3 u. 0,6 Millivolt von dem des Pt verschieden waren. (Trans. Faraday Soc. **22**. 24—26. Swansea.) FALKENTHAL.

Sydney Raymond Carter, John A. V. Butler und **Frank James**, *Das Oxydationspotential des Systems Selendioxyd-Selen.* (Vgl. CARTER u. JAMES, Journ. Chem. Soc. London **125**. 2231 [1924]; C. **1925**. I. 1389.) Die Elektroden (Pt) | 0,1-mol. SeO_2, 0,1-mol. Na_2SO_4, H_2O ... u. (Pt) | 0,1-mol. SeO_2, festes *Se* (rotes amorphes), H_2O ... geben schlecht definierte u. durch Polarisation stark beeinflußte Potentiale gegen die Kalomelelektrode, die Elektroden (Pt) | 0,1-mol. SeO_2, festes Se, 10-n. HCl ... u. (Pt) | 0,1-mol. SeO_2, gel. Se, 10-n. HCl ... sowie auch (Pt) | festes Se, 10-n. HCl ... nach Zusatz von etwas SeO_2 stetige Werte; die Einstellung eines definierten Potentials ist danach an hohe Acidität u. die gleichzeitige Anwesenheit von Se u. SeO_2 gebunden. Rotes amorphes Se ist in reiner konz. HCl unl., bei Ggw. von SeO_2 l., die Löslichkeit in 0,1-mol. SeO_2 u. 11,6-n. HCl beträgt bei 20° ca. 1,35 g/l u. fällt rasch mit abnehmender [HCl]. Beim Schütteln von Se mit konz. HCl unter Luftzutritt wird kein SeO_2 gebildet. Vff. bestimmen die EK. der Kette (Pt) | SeO_2, Se, 11,6-n. HCl | n. HCl | gesätt. KCl, | gesätt. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg bei 20° in Abhängigkeit von der SeO_2- u. Se-Konz. In konzentrierteren Lsgg. waren die EKK. gut reproduzierbar u. konstant, in der verdünnteren nehmen sie — wahrscheinlich infolge Zers. des Elektrolyten (Red. des SeO_2) — langsam ab. Vff. ziehen folgende Möglichkeiten des Reduktionsmechanismus in Betracht:

$$\text{(I)}\quad SeO_2 + 4\,HCl \rightleftharpoons SeCl_4 + 2\,H_2O \rightleftharpoons Se^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,Cl' + 2\,H_2O \rightleftharpoons$$
$$Se + 4\,Cl' + 2\,H_2O + 4\,\oplus$$
$$\text{(II)}\quad Se^{\cdot\cdot\cdot\cdot} = Se^{\cdot\cdot} + 2\,\oplus$$

Nach (I) ergibt sich für die Änderung ΔE der EK. bei 10-facher Konzentrationsänderung von Se oder SeO_2 0,0145 V, nach (II) 0,0290 V; die gemessenen ΔE-Werte liegen zwischen beiden Zahlen, aber näher an (II). — Das Potential einer im Dunkeln gehaltenen Oxydationskette ändert sich bei Belichtung nicht. Blanke, durch Aufschmelzen von Se auf Pt erhaltene Elektroden sind lichtempfindlich, werden aber bald stumpf u. lichtunempfindlich. Mit einer Schicht von amorphem Se bedeckte Elektroden werden durch Belichtung nicht beeinflußt. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 930—37. Birmingham, Edgbaston, Univ.; Univ. Coll. of Swansea.) KRÜ.

Sydney Raymond Carter und **Frederick Measham Lea**, *Beobachtungen über Flüssigkeitsgrenzen und Diffusionspotentiale.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 487; 499. C. **1925**. I. 2292.) Vff. untersuchen die Konstanz u. Reproduzierbarkeit der Diffusionspotentiale bei verschiedenen Arten von Flüssigkeitsverbb. zwischen den Halbzellen (Pt) | oxydierendes Salz, x-n. HCl u. n. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg bezw. n. H_2SO_4, Hg_2SO_4 | Hg. Berührungsstellen vom Typus x-n. *HCl* | n. HCl (Verb. zwischen x-n. HCl u. n. HCl durch ein umgekehrtes, mit x-n. HCl oder n. HCl gefülltes U-Rohr) liefern zeitlich gut konstante Diffusionspotentiale. Direkte Verb. zwischen x-n. HCl u. n. KCl führt zu beträchtlichen Schwankungen der EK., wenn x hoch ist; Zwischenschaltung von n. HCl gibt, wenn die x-n. HCl keine zu hohen Salzkonzz. enthält, bis auf 0,0010—0,0015 V konstante Werte; das gesamte Diffusionspotential zwischen x-n. HCl u. n. KCl ist bei beiden Anordnungen erheblich verschieden (bis um 0,020 V für x = 10—11-n.) Die Einschaltung von gesätt. KCl-Lsg. zwischen x-n. HCl u. n. KCl verringert das Diffusionspotential, aber bringt es für starke HCl nicht zum Verschwinden. Vff. erhielten folgende Diffusionspotentiale 9-n. HCl | n. KCl 0,090 V, 9-n. HCl | n. HCl | n. KCl 0,105 V, 9-n. HCl | gesätt. KCl | n. KCl 0,0,050 Volt. Zwischen direkter Verb. von x-n. HCl u. n. H_2SO_4 u. Einschiebung von n. HCl ist kaum Unterschied vorhanden. Bei entsprechenden Konzz. sind Berührungen vom Typus Säure | Säure besser konstant als diejenigen von Säure | Salz. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 834—36. Birmingham, Univ.) KRÜGER.

Heinrich Goldschmidt und **Erling Mathiesen**, *Leitfähigkeit und katalytische Wirkung der Halogenwasserstoffsäuren in n-Butylalkohol.* (Vgl. H. GOLDSCHMIDT u. DAHLL, Ztschr. f. physik. Ch. **114**. 1; C. **1925**. I. 1165 u. H. GOLDSCHMIDT u. AARFLOT, Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 1; C. **1926**. I. 2884.) Vff. untersuchen die Leitfähigkeit von *HCl, HBr* u. *HJ* in absol. *n-Butylalkohol* (Kp. 116—117°; $D.^{25}{}_4$ 0,8059). Es zeigt sich, daß HCl die kleinste, HJ die größte Leitfähigkeit besitzt. Zusatz von W. zur Lsg. von HCl in n-Butylalkohol bewirkt erst eine Abnahme der Leitfähigkeit, bei größerem Wasserzusatz steigt sie wieder. Bei Unters. der katalyt. Wrkg. von HCl, HBr u. HJ bei der Veresterung der *Phenylessigsäure* in n-Butylalkohol finden Vff., daß HCl etwas schwächer als HBr wirkt; HJ scheint sich wie HBr zu verhalten. Wasserzusatz bewirkt einen starken Rückgang der Veresterungsgeschwindigkeit. Dieser antikatalyt. Einfluß des W. bei der Veresterung in n-Butylalkohol erweist sich als größer als der bei A. gefundene. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 153—58. Oslo, Univ.) ULMANN.

A. E. Brodsky, *Die elektromotorischen Kräfte und das Lösungsmittel.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 5; C. **1926**. I. 1922.) Vf. entwickelt eine allgemeine thermodynam. Theorie des Einflusses des Lösungsm. auf das chem. Gleichgewicht u. dehnt diese Theorie auf den speziellen Fall der EK. aus. Verss. bestätigen, daß die Einw. der Lösungsmm. auf eine Rk. rein thermodynam. behandelt werden kann u. daß dieselbe nur von Löslichkeits- u. Dissoziationsveränderungen verursacht wird. — Vf. mißt die EK. der *Ketten*: $Hg \mid Hg_2Cl_2 \cdot KCl \mid KBr \cdot Hg_2Br_2 \mid Hg$ in W., Methylalkohol u. sieben Mischungen von Methylalkohol u. A. mit W. bei verschiedenen Tempp. (10 bis 40°). Durch Anwendung besonders gereinigter Reagentien u. bei Berücksichtigung verschiedener Vorsichtsmaßregeln bei der Darst. der *Kalomelelektroden* gelang es Vf., Messungen mit einer Genauigkeit von 0,0002—0,0003 V zu erreichen. Die Resultate werden tabellar. u. graph. gebracht. Sämtliche Ketten zeigen eine genau lineare Temperaturabhängigkeit. Die Temperaturkoeffizienten verändern sich mit dem Lösungsm. wenig. Weiter mißt Vf. in einigen Alkohol-W.-Mischungen mit geringerer Genauigkeit u. bei ca. 20° die Ketten $Hg \mid Hg_2Cl_2 \cdot KCl$ bezw. $Hg \mid Hg_2Br_2 \cdot KBr \mid KJ \cdot Hg_2J_2 \mid Hg$. Die Messungen zeigen einen starken Einfluß der Lösungsmm. auf die EK. auf, der sicher mit dem Einfluß auf die elektrolyt. Lösungstensionen verknüpft ist. Wie erwartet, steht die Veränderung der EK. mit dem Lösungsm. in guter Übereinstimmung mit der auf thermodynam. Wege entwickelten Gleichung, u. die EK. erweist sich in der Tat in gesätt. Lsgg. als vom Lösungsm. unabhängig.

Unters. der Wärmetönungen der *Rk.* $Hg_2Cl_2 + 2\,KBr = 2\,KCl_{0.1} + Hg_2Br_2$ in verschiedenen Lösungsmm. ergab regelmäßige Abhängigkeit vom W.-Gehalt der Alkohole. Vf. berechnet aus der EK. für die Wärmetönung des *W.* in Abwesenheit vom Lösungsm. $Q_k = 3490$, was in guter Übereinstimmung mit dem aus therm. Messungen erhaltenen Wert von THOMSON u. VARET $Q = 4120$ steht. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 1—25.) ULMANN.

A. E. Brodsky, *Die Elektrodenpotentiale und das Lösungsmittel.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. mißt die *Elektrodenpotentiale* der $Hg \mid Hg_2Cl_2 \cdot KCl$- u. $Hg \mid Hg_2Br_2 \cdot KBr$-Elektroden gegen die $^1/_{10}$-n. Kalomelelektrode in W., Äthyl- u. Methylalkohol-Wassergemischen bei verschiedenen KCl- u. KBr-Verdd. Die gefundenen Werte stimmen gut mit den auf Grund allgemeiner thermodynam. Betrachtungen aus Löslichkeiten berechneten überein. In gesätt. Lsgg. sind die Potentiale in Einklang mit der Theorie von dem Lösungsm. unabhängig. Eine zwischen den Potentialen u. dem reziproken Wert der DE. des Lösungsm. festgestellte lineare Beziehung sucht Vf. theoret. zu deuten. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 26—38. Jekaterinoslaw, Univ.) ULMANN.

Serg. Wosnessensky, **K. Astachow** und **K. Tschmutow**, *Über die thermodynamischen Potentialunterschiede an der Grenze zweier flüssigen Phasen.* IV. (III. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **118**. 295; C. **1926**. I. 1117.) Auf Grund dessen, daß einige

mit W. in allen Verhältnissen mischbare Fll. sich mit wss. Lsgg. verschiedener Elektrolyte nicht vermischen, kann man Ketten mit nur einem Potentialunterschied an der Grenze zweier nicht mischbarer Fll. zusammenstellen. Tabellar. bringen Vff. die Messungsergebnisse der EK. solcher Ketten mit *Methylalkohol*, *A.* u. *Aceton* u. den Salzen *KCl*, K_2CO_3 u. $(NH_4)_2SO_4$. Es zeigt sich, daß die EK. der Ketten mit K_2CO_3 u. $(NH_4)_2SO_4$ mit Methylalkohol u. A. ihrem Werte nach unbedeutend (Maximum 21,8 Millivolt) ist. In den Fällen, wo ein gleicher Verteilungskoeffizient erhalten wird, werden auch gleiche EK. erhalten. Ausnehmend große EK. (Maximum 186 Millivolt) finden Vff. bei den Ketten mit KCl in Aceton, wobei die EK. mit Zunahme des Verteilungskoeffizienten abnimmt. — Verss., die Vff. zwecks Unters. der Abhängigkeit der B. der Potentialdifferenz an der Grenze zweier nicht mischbarer Phasen von der Differenz der Bewegungsgeschwindigkeiten der verteilten Ionen in einem besonderen App. vorgenommen haben, zeigen bei Ketten mit *Amylalkohol* bei fließender wss. Phase, KCl-Lsg., verd. HCl oder KOH, eine Änderung der EK. im Zeitintervall (bei HCl Abnahme, bei KOH Zunahme). (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 143—52. Moskau, Techn. Hochsch. u. Sanitärhygien. Inst.) ULMANN.

R. E. W. Maddison, *Das elektromotorische Verhalten von Kupfer (II)-oxyd.* Vf. benutzte zu den Unterss. Pt/CuO, Cu_2O, n. NaOH-Elektroden mit Hg-Kontakt. Anfangs erhielt man eine positive Potentialdifferenz, die allmählich negativ wurde. Es wurde nun festgestellt, daß das Anfangs- u. Endpotential von der Behandlung u. Darst. des CuO abhängt; in verschiedenen Tabellen u. Kurven wird der Grad u. die Zeit der Erhitzung sowohl in Luft als auch im Vakuum angegeben. — Auf Grund der Verss. kann man sich aber doch nicht endgültig für oder wider ALLMAND (Journ. Chem. Soc. London **97**. 603 [1910]) entscheiden, der die Hypothese aufstellte, daß die einzelnen Sorten von CuO aus verschiedenen molekularen im Gleichgewicht befindlichen Modifikationen bestehen. Andererseits nimmt HEDVALL an, daß der Wechsel in den physikal. Eigenschaften der Oxyde in einem gewissen Gasgehalt (vielleicht O_2) begründet ist, der die Elektrode zu einer Sauerstoffelektrode machen würde. Auch hierfür sind die Versuchsergebnisse nicht entscheidend. (Trans. Faraday Soc. **22**. 27—33. London.) F.

I. M. Kolthoff, *Der Einfluß von Borsäure auf die elektrolytische Dissoziation von Elektrolyten.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**. 975; C. **1926**. I. 1357.) Der Vf. wendet sich gegen die von BÖESEKEN u. VERKADE, Rec. trav. chim. Pays-Bas **36**. 167; C. **1917**. I. 167) aus ihren Verss. gezogenen Schlußfolgerungen betreffend die Beeinflussung der Leitfähigkeit von Elektrolyten in 0,5-molarer Borsäurelsg. u. deren Bestätigung durch VERKADE (Rec. trav. chim. Pays-Bas **43**. 889; C. **1925**. I. 849). Die diesen Autoren bewußte Vernachlässigung der Dissoziationsdepression der Borsäure durch die stärkeren Säuren übt einen so enormen Einfluß aus, daß die Schlußfolgerungen völlig hinfällig werden. — Die vom Vf. benutzte 0,5-mol. Borsäurelsg. zeigte die spezif. Leitfähigkeit $2,3 \times 10^{-5}$ bei 18^0. K berechnet sich zu $8,45 \times 10^{-9}$; bei Berücksichtigung der Viscosität der Lsg. wird der Wert noch etwas höher. Mit diesem Wert wird für bekannte $[H^{\cdot}]$ die Konz. des H_2BO_3'-Ions u. $\varkappa_{18}$ des dissoziierten Teils der Borsäure berechnet (Tabelle) u. von der für die schwachen organ. Säuren gefundenen Leitfähigkeit als Korrektur in Abzug gebracht, um die wahre Leitfähigkeit der organ. Säure in Borsäurelsg. zu bestimmen. Bei Salzen war die Korrektur gleich der Leitfähigkeit der 0,5-mol. Borsäurelsg. selbst.

Es stellte sich heraus, daß starke Elektrolyte in 0,5-mol. Borsäurelsg. unabhängig von der Verdünnung um 5—6$^0/_0$ niedrigere Leitfähigkeitswerte zeigten, was nicht auf veränderte Dissoziation oder Ionengeschwindigkeit, sondern auf erhöhte Viscosität des Mediums zurückzuführen ist. Für *Bernsteinsäure* betrug der Wert 5,3$^0/_0$, für *Essig-* u. *Adipinsäure* 7$^0/_0$, für *Fumarsäure* 8,8$^0/_0$. Auch in diesen Fällen ist die Abweichung prakt. unabhängig von der Verdünnung. Bei den schwachen Elektrolyten scheint eine sehr geringe Abnahme der Dissoziation vorzuliegen, vermutlich weil die Borsäure die

DE. des W. ein wenig verringert, jedoch kann sie prakt. vernachlässigt werden. — K_1 der Bernsteinsäure wurde zu $5,4 \times 10^{-5}$ (18°) bestimmt; in den anderen Fällen die bekannten Werte bestätigt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 394—99. Utrecht, Univ.) HARMS.

J. Böeseken und **J. Coops**, *Der Gebrauch von Borsäure zur Strukturbestimmung verschiedener organischer Verbindungen. I. Die Dissoziationskonstante verschiedener Säuren in Gegenwart von Borsäure.* Im allgemeinen zeigen organ. u. anorgan. Säuren in Borsäurelsg. kleinere Leitfähigkeit als in W. Vergrößerung findet nur statt, wenn eine zum COOH α-ständige OH-Gruppe vorliegt (BÖESEKEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas **35**. 211. 315; C. **1916**. I. 203. BÖESEKEN u. KALSHOVEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**. 130; C. **1918**. I. 994) bezw. eine β-ständige, vorausgesetzt, daß α- u. β-C-Atome Teile eines Ringsystems bilden, so daß COOH u. OH in einer Ebene liegen. Auf Grund der vorliegenden Unterss. ist der Schluß berechtigt, daß im Falle größerer Leitfähigkeit in Borsäurelsg. obige Konstst. vorliegen. Zur Erklärung kleinerer Leitfähigkeit macht der Vf. folgende Annahmen: Die Leitfähigkeit einer verd. Borsäurelsg. wird durch die Ionen $H^{\cdot}$ u. $B(OH)_4'$ bedingt. Letzteres ist amphoter, so daß wenigstens ein Teil der $B(OH)_3$ als „Zwitterion" betrachtet werden muß. Folglich muß das $\pm$Ion $B(OH)_3$ fähig sein, ein leicht dissoziierbares Anion mit jedem eigentlichen Anion zu bilden. Ist ZH die Säure, so ist die neue Säure $[Z \cdot B(OH)_3]H$. Die Verb. wird die Tendenz behalten, OH' abzuspalten, so daß sie im Gleichgewicht mit der neutralen Verb. $ZB(OH)_2$ ist: $ZH + B(OH)_3 \rightleftharpoons [ZB(OH)_3]H \rightleftharpoons ZB(OH)_2 + H_2O$. Wegen dieser Zers. wird die K der Säure $[ZB(OH)_3]H$ sehr klein sein u. zwischen derjenigen der Säure ZH u. der der Borsäure liegen. Es ist also ein Teil von ZH in eine weniger dissoziierte Verb. verwandelt, so daß die Leitfähigkeit sinkt. Jede Säure, die dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz in W. folgt, muß auch eine K für Borsäurelsg. haben, die zum mindesten so lange konstant ist, als die totale Borsäurekonz. die der Säure ZH bedeutend überwiegt. — Ist K_1 die K der ursprünglichen Säure, K_2 diejenige der neuen Säure $[ZB(OH)_3]H$ u. $ZB(OH)_2$, V die Zers.-Konst. dieser Säure in die ursprüngliche u. Borsäure, B die Totalkonz. der Borsäure u. K_s die scheinbare K der ursprünglichen Säure in Borsäurelsg. (als homogenes Medium betrachtet), so ist $K_s/K_1 = (V + B \cdot K_2/K_1) : (V + B)$. Die Gültigkeit der Formel wird an den Leitfähigkeitsmessungen von BÖESEKEN u. Mitarbeitern, z. T. auch von MAGNANINI (Gazz. chim. ital. **21**. 212 [1891]) für *Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Glutacon-, Fumar-, β-Oxyhydrozimt-, Diglykol-, m-Oxybenzoe-* u. *p-Oxybenzoesäure* bestätigt. In einigen Fällen ist $K_s : K_1$ besser konstant als K_s selbst. — Da der Annahme gemäß die Säure $[ZB(OH)_3]H$ u. $ZB(OH)_2$ viel schwächer als die ursprüngliche Säure ist u. B nie größer als ca. 0,7 (bei 25°) werden kann, ergibt sich für V ein Näherungswert von $V = (B \cdot K_s/K_1) : (1 - K_s/K_1)$. Auf die Messungen MAGNANINIS für *Essig-* u. *Benzoesäure* angewendet, ergibt sich auch hier befriedigende Konstanz. — Aus der Zusammenstellung von V für alle zitierten Säuren ergibt sich kein Zusammenhang zwischen Stärke der Säure u. V. Die Verb. der Fumar- mit Borsäure ist bedeutend beständiger als die der Bernsteinsäure. Glutaconsäure ähnelt Glutar- u. nicht Fumarsäure. Die Einführung einer m-OH-Gruppe in Benzoesäure verringert, die einer p-OH-Gruppe erhöht die Stabilität der Borsäureverb. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 407—13. Delft, Rotterdam.) HARMS.

E. Grüneisen und **E. Goens**, *Untersuchungen an Metallkrystallen. IV. Thermoelektrische Eigenschaften von Zink und Cadmium.* (III. vgl. Ztschr. f. Physik **29**. 141; C. **1925**. I. 7.) Vff. messen an den früher geschilderten Einkrystallstäbchen von *Zn* u. *Cd*, parallel u. senkrecht zur hexagonalen Achse, die Thermospannungen gegen Cu zwischen —253 u. +100°. Aus den Resultaten werden die Thermokräfte u. unter der Voraussetzung, daß die Kelvinschen Gleichungen streng gelten, daß also die irreversible Wärmeleitung nicht zur Wrkg. kommt, die Peltierkoeffizienten u. die Thomsonkoeffizient-Differenzen für die Kombination der beiden krystallograph. Hauptrichtungen abgeleitet.

Die beiden Richtungen sind bei Zn u. Cd thermoelektr. verschieden. Der Thermostrom fließt bei allen Tempp. an der k. Lötstelle von dem senkrecht zu dem parallel zur Achse orientierten Krystall. Thermospannung u. Thermokraft zwischen den beiden Richtungen eines u. desselben Krystalls sind für Zn u. Cd sehr ähnliche Temp.-Funktionen, die, obgleich noch reichlich kompliziert, einfacher sind, als im allgemeinen die Temp.-Funktionen zwischen zwei verschiedenen Metallen. Für die Theorie ergibt sich, daß die bisher aufgestellten Formeln, nach denen die Thermokraft durch die verschiedenen „Elektronenkonzz." oder „Elektronendampfdrucke" im Innern des Metalls bestimmt sein soll, versagen, da sie von dem thermoelektr. verschiedenen Verh. der beiden Hauptrichtungen keine Rechenschaft geben können. Es ergibt sich ein Zusammenhang mit den Leitfähigkeitsmessungen (Ztschr. f. Physik **26**. 250; C. **1924**. II. 1659) u. damit mit den Atomschwingungsfrequenzen, doch scheiterte die Aufstellung einer rationellen Formel bisher daran, daß nicht die absol. Werte der Thomsonkoeffizienten, sondern nur die Differenzen bekannt waren. — In einem Nachtrag teilen Vff. mit, daß die nach den Messungen von E. G. LINDER (Physical Review [2] **26**. 486; C. **1926**. I. 591) berechneten Thermospannungen für Zn zwischen 0 u. 300° sich gut an die Werte der Vff. anschließen. (Ztschr. f. Physik. **37**. 278—91. Charlottenburg.) LESZYNSKI.

Stefan Meyer, *Magnetisierungszahlen seltener Erden.* Vf. teilt die Ergebnisse von Neubestst. der Magnetisierungszahlen der *Elemente 57—72* nach einer einfachen Methode mit. Die Elemente wurden meist als Sulfate mit 8 Krystallwassern, zum Teil als wasserfreie Sulfate, Oxalate u. Oxyde untersucht. Die erhaltenen Werte stehen in Übereinstimmung mit neu bestimmten Zahlen von B. CARBRERA, die von diesem dem Vf. brieflich mitgeteilt wurden u. die im Original ebenfalls wiedergegeben sind. Vf. geht dann kurz auf einige Folgerungen für Fragen des Atombaus ein. Es läßt beispielsweise der Befund, daß Pr^{IV} u. Ce^{III} sowie Ce^{IV} u. La^{III} nahe gleichen Magnetismus zeigen, darauf schließen, daß das 4. Valenzelektron der N-Schale entstammt. Vf. hält es prinzipiell für möglich, daß Stoffe mit gleichem At.-Gew. u. gleicher Kernladung sich etwa in der Elektronenanordnung der N- u. O-Schale unterscheiden können; einige Befunde von AUER-WELSBACH ließen sich auf diese Weise deuten. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **133**. IIa. 491—96. 1924. Inst. f. Radiumforsch.) LESZ.

R. Forrer, *Struktur von Atommagneten. Demonstration des Vorhandenseins eines Dubletts beim Nickel.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1272—75.) ENSZLIN.

Francesco Rizzi, *Veränderungen des elektrischen Widerstandes in Nickel- und Eisendrähten, unterworfen einem Belastungsdruck und durch Drehung geschädigt.* Messungen im magnet. Felde ergaben, daß *Ni*-Draht durch Drehung eine Vergrößerung, *Fe*-Draht eine Verringerung der magnet. Intensität zeigen. Es ist anzunehmen, daß die Drehung bei Ni eine Umlagerung der Moleküle in eine offene Kette, bei Fe dagegen in eine geschlossene Kette hervorruft. (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. [Napoli] [3] **31**. 198—202. 1925.) GRIMME.

Shinroku Mitsukuri und **Akira Nakatsuchi**, *Die Schmelzpunktskurven und einige physikalische Eigenschaften des Systems Benzol-Toluol.* Reines *Benzol* durch trockene Dest. von reinem Calciumbenzoat mit Natronkalk, Schütteln des Destillats mit konz. H_2SO_4, NaOH u. W. u. Dest. F. 5,56°, $n_D^{20} = 1{,}50153$. Die für die Best. der FF. benötigten großen Mengen wurden aus gewöhnlichem Bzl. durch 5-maliges Ausfrieren, Waschen mit H_2SO_4 u. W., Trocknen mit $CaCl_2$ u. P_2O_5 u. Dest. gewonnen, F. 5,56°. — *Toluol* aus diazotiertem reinem p-Toluidin mit alkal. Zinnoxydullsg. bei niedriger Temp.; man dest., wäscht mit konz. H_2SO_4 u. W., trocknet mit $CaCl_2$ u. P_2O_5 u. dest. F. —95,4° bis —95,7°, $n_D^{20} = 1{,}49712$. Das für Best. der FF. benötigte Toluol wurde analog dem Benzol gereinigt.

Zur Best. der FF. diente ein doppelwandiges Glasgefäß, dessen zwischen den Wänden befindlicher Raum mit einer Vakuumpumpe verbunden war; es wurde in einem Dewargefäß mit fl. Luft, fl. Luft + A., CO_2 + Ä. oder Eis + NaCl gekühlt,

die FF. wurden elektr. gegen schm. Bzl. gemessen. — Die Schmelzkurve der Benzol-Toluolgemische zeigt ein Eutektikum bei —103,0° für 86,46—87,84 Gewichts-% Toluol.

Gewichts-%-Toluol	14,08	30,08	39,85	50,21	66,86	79,71	81,13
F.	—2,6	—14,7	—21,4	—33,6	—61,4	—92,6	—94,0
Gewichts-%-Toluol	84,87	86,46	87,84	90,54	94,11	96,93	
F.	—101,3	—103,0	—103,0	—102,2	—99,7	—97,4	

Dichten u. Brechungsindices von Benzol-Toluol-Gemischen:

Gewichts-%-Toluol	0,00	8,67	19,53	46,87	74,96	100,00
D	0,8784	0,8775	0,8761	0,8722	0,8689	0,8664
n^{20}_D	1,50153	1,50097	1,50022	1,49892	1,49769	1,49712
Spez. Brechung .	0,3357	0,3357	0,3358	0,3366	0,3372	0,3378

Vff. berechnen aus den FF. der Benzol-Toluol-Gemische die Schmelzwärmen von Benzol u. Toluol bei den betreffenden Tempp. — Die Annahme von ALFRED SCHULZE (Ztschr. f. physik. Ch. **97**. 417; C. **1921**. III. 866), daß *Toluol* zu einem hohen Prozentsatz assoziiert ist, läßt sich nach Ansicht der Vff. mit ihren Refraktionsbestst. nicht vereinbaren. (The Science Reports of the Tôhoku Imp. Univ. **15**. 45—52.) OSTERTAG.

Akira Nakatsuchi, *Die Schmelzpunktskurven der Systeme Benzol-m-Xylol, Toluol-m-Xylol und m-Xylol-p-Xylol.* Vf. ermittelte die Schmelzpunktskurven der genannten Systeme nach dem von MITSUKURI u. NAKATSUCHI (vgl. vorst. Ref.) angegebenen Verf. — *Benzol-m-Xylol* zeigt ein Eutektikum bei —60,2°, entsprechend 21,74% Benzol, (Tab. I.), *Toluol-m-Xylol* bei —105,5°, entsprechend 77,56% Toluol (im Original irrtümlich Benzol!) (Tab. II.), *m-Xylol-p-Xylol* bei —57°, entsprechend 85,95% m-Xylol (im Original einmal irrtümlich Benzol!) (Tab. III.).

I.	Gewichts-%-Benzol . .	0,00	8,69	15,86	21,74	24,91	
	F.	—50,5	—54,7	—59,1	—60,2	—59,7	
	Gewichts-%-Benzol . .	33,29	38,83	49,74	55,75	74,26	
	F.	—45,8	—39,5	—26,7	—21,5	—8,8	
II.	Gewichts-%-Toluol	0,00	12,53	24,76	43,05	60,91	72,05
	F.	—50,0	—56,6	—64,5	—73,4	—87,0	—97,7
	Gewichts-%-Toluol	77,56	83,71	85,27	86,90	90,17	94,15
	F.	—105,5	—104,5	—102,2	—101,5	—99,7	—97,7
III.	Gewichts-%-m-Xylol .	0,00	13,82	22,28	40,86	52,53	
	F.	13,15	7,3	3,2	—7,9	—15,8	
	Gewichts-%-m-Xylol .	66,14	76,73	82,87	85,95	89,29	
	F.	—28,0	—42,7	—53,7	—57,0	—55,9	

Aus den vorliegenden, sowie den in der vorhergehenden Abhandlung ermittelten Schmelzpunktskurven werden die Schmelzwärmen für *Benzol* (2400 cal.), *Toluol* (1150 cal.), *m-Xylol* (2400 cal.) u. *p-Xylol* (4100 cal.) berechnet. (The Science Reports of the Tôhoku Imp. Univ. **15**. 53—59.) OSTERTAG.

Shinroku Mitsukuri und **Sennosuke Aoki**, *Die Schmelzwärmen von Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff.* (Vgl. vorst. Reff.) Die Schmelzwärmen wurden aus der molekularen Gefrierpunktserniedrigung bezw. aus der Gefrierpunktsdifferenz von Lsgg. verschiedener Konz. berechnet. Die Apparatur war der von MITSUKURI u. NAKATSUCHI benutzten nachgebildet; Einzelheiten vgl. im Original. Für *Chloroform* (gel. Stoffe Toluol, Aceton, Äther) wurde 2080 cal., für *Aceton* (gel. Stoffe Toluol, Äther) 1300 cal., für *Schwefelkohlenstoff* (gel. Stoff Toluol) 660 cal. gefunden. — Anzeichen für die B. einer Verb. aus *Chloroform* u. *Aceton* (vgl. BECKMANN u. FAUST, Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 249; C. **1915**. I. 1300) wurden nicht beobachtet. (The Science Reports of the Tôhoku Imp. Univ. **15**. 61—71.) OSTERTAG.

Jean Barbaudy, *Beitrag zur Kenntnis der Destillation ternärer heterogener Gemische. I. Das System Wasser-Benzol-Toluol.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 1616; C. **1923**. III. 1264, Der Dampfdruck der binären Gemische von W. mit Bzl. bezw.

Toluol befriedigt die Gleichung $m_A = \pi_A / P$, worin m_A der Molenbruch im Dampf der Substanz A, π_A ihr Dampfdruck in reinem Zustande, P der Totaldampfdruck über dem Gemisch bedeutet. — Der Kp. von heterogenen Gemischen ist eine Funktion der Intensität der Rührung; als wahren Kp. nimmt Vf. denjenigen an, zu dem die beobachteten bei steigender Rührgeschwindigkeit streben. — Der Kp. des ternären Gemisches W. + Bzl. + Toluol nimmt bei allmählichem Ersetzen des Bzl. durch gleiche Molmenge des Toluols fast geradlinig zu. Der Totaldampfdruck ist beinahe gleich der Summe der Dampfdrucke des W. u. der KW-stoffschicht. — Die Kpp. des Systems W. + Bzl. + Toluol bei 760 mm werden in einem Dreieck eingezeichnet. Unterhalb 69,25° sind nur zwei fl. Schichten vorhanden, bei höheren Tempp. ist auch der Dampf existenzfähig. Gleichfalls werden die Dreiecke für die Zus. des Dampfes u. des Destillats angeführt. (Journ. de chim. physique **23**. 289—320. Paris, Sorbonne.) BIKERMAN.

Nicola de Kolossowsky, *Kinetische Theorie der spezifischen Wärme von Lösungen.* Bequeme Zusammenfassung der früheren Arbeiten (vgl. Journ. de Chim. physique **22**. 225 C. **1925**. II. 1136). (Gazz. chim. ital. **55**. 844—58. 1925. St. Petersburg.) W. A. ROTH.

Giuseppe Carpentieri, *Veränderungen der Dichte und der spezifischen Wärme von deformierten Metallen.* Vf. folgert aus seinen Verss. mit durch Zug deformiertem *Ni* u. *Cu*, daß mit Verringerung der D. ein Anwachsen der spezif. Wärme eintritt, hervorgerufen durch Vergrößerung der Atomentfernung. (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. [Napoli] [3] **31**. 203—08. 1925. Neapel.) GRIMME.

Max Bodenstein und **Gerhard Jung**, *Die Dissoziation der Wasserstoffmolekel.* K. F. HERZFELD (Ann. der Physik [4] **59**. 635; C. **1919**. III. 1036) hat aus einer Deutung der experimentell ermittelten Geschwindigkeit der *HBr*-B. aus Br_2 u. H_2 die Dissoziationswärme der H_2-Dissoziation zu 103 000 ± 3100 cal abgeleitet, er hält aber die Grundlagen dieser Rechnung nicht mehr für richtig. Vff. schließen nun aus vergleichenden Verss. zur HBr-B. aus H_2 u. Br_2 u. aus theoret. Überlegungen, daß die Herzfeldschen Voraussetzungen doch richtig sind u. berechnen $2\,H = H_2 + 106\,700 \pm 3000$ cal für 0°. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 127—35.) ULMANN.

H. Herbst, *Über die Dampfdruckkurve und die molekulare Verdampfungswärme des flüssigen Kohlenstoffs.* Auf Grund von Tabellen, die LUMMER angegeben hatte, stellt Vf. fest, daß die Temp. des Lichtbogens nicht nur von dem äußeren Druck abhängig ist, sondern in viel höherem Maße von der Stromstärke. Vf. zeichnet nach den Lummerschen Werten die dazu gehörenden Kurven u. diskutiert sie, wobei sich die Unrichtigkeit der Annahme ergibt, daß der C unter n. Bedingungen bei 4200° sd., was Vf. auch durch eigene Verss. bestätigt, wo er die Temp. des positiven Kraters an freier Luft durch Steigerung der Stromstärke bis zu 6000° abs. erreichen konnte. Nach Ansicht des Vf. liegt der wahre Kp. des C bei etwas mehr als 6000°, was auch mit den berechneten u. beobachteten Werten über die mol. Verdampfungswärme übereinstimmt. Vf. betrachtet die vorher beschriebenen Siedevorgänge als Schmelzvorgänge des C, da er selbst noch bei 6000° kein eigentliches Sieden beobachten konnte. (Physikal. Ztschr. **27**. 366—71.) HAASE.

Frederick Ernest King und **James Riddick Partington**, *Die Dampfdrucke von Chlordioxyd.* Vff. messen den Dampfdruck von ClO_2 zwischen —80 u. +11°. ClO_2 wird durch Leiten von Cl_2 über $AgClO_3$ bei 85—95° u. Kühlen der austretenden Gase durch eine Mischung von festem CO_2 u. Ä. in rotgelben Krystallen erhalten; die Rk. verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung: $2\,AgClO_3 + Cl_2 = 2\,AgCl + 2\,ClO_2 + O_2$ — Werden die Logarithmen der gemessenen ClO_2-Dampfdrucke gegen die reziproken Werte der absol. Temp. aufgetragen, so entstehen nahezu gerade Linien; F. = —59°, $Kp._{760} = 11{,}0°$. Die latente Verdampfungswärme λ des fl. ClO_2 beträgt 6520 cal. pro Mol., der Troutonsche Koeffizient λ/T_0 23, das Verhältnis der absol. Tempp., die Dampfdrucken von 760 u. 200 mm Hg entsprechen 1,114. Es geht daraus hervor,

daß fl. ClO_2 nicht merklich assoziiert ist. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 925—29. London, Univ.) Krüger.

B. Anorganische Chemie.

J. R. Partington, *Die Oxydation von Ammoniak.* Vf. beschreibt Verss. über die Oxydation von NH_3 mit Pt als Katalysator. Das vom Vf. aufgestellte Reaktionsschema (vgl. S. 175) wird folgendermaßen berichtigt. 3 Schemata sind möglich:

A. (1) $NH_3 + O_2 = NH(OH)_2$; (2) $NH(OH)_2 + O = N(OH)_3$;
(3) $4N(OH)_3 = 4NO + 6H_2O + O_2$

B. (1) $NH_3 = NH + H_2$; (2) $NH + O_2 = HNO_2$; etc.

C. (1) $NH_3 + O_2 = NH(OH)_2$; $NH(OH)_2 + O_2 = HNO_3 + H_2O$; etc.

(Nature **117**. 756—57. London, Univ.) Josephy.

W. A. Roth, G. Naeser und **O. Döpke**, *Über das spezifische Gewicht von Carbonado und von Glanzkohle.* Von einem fast Fe_2O_3-freien *Carbonado* (Verbrennungswärme 7884; Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 461; C. **1926**. I. 37) wird pyknometr. mit kleiner Menge $D._{16,9}$ zu $3,457 \pm 0,001$ bestimmt. Ist D. von amorphem C = 1,88, so sind dem weißen Diamant in der untersuchten Probe 3,5% amorpher C beigemischt u. die daraus berechnete Verbrennungswärme ist mit der beobachteten bis auf $^1/_2$‰ ident. — *Glanzkohle* wird besser nach der Schwebemethode mit Thouletscher Lsg. untersucht, die jede Inhomogenität erkennen läßt. Vff. finden für die Hauptmenge einer bei 700° von K. A. Hofmann hergestellten Probe D_{16} $1,878 \pm 0,001$, während einzelne Teilchen bis 1,91 hinaufgehen. Eine in der I.-G. an Quarz bei ca. 1000° niedergeschlagene Probe hat D. 2,071 (genau wie K. A. Hofmann u. C. Röchling, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 2071; C. **1923**. III. 1303, fanden), einzelne Teilchen mit weniger grauem Schimmer u. glatterer Oberfläche D. 2,019. Die Best. von D. nach der Schwebemethode ist also ein empfindliches u. bequemes Mittel, Schwankungen nachzuweisen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1397—99. Braunschweig, Techn. Hochschule.) W. A. Roth.

Pierre Jolibois, Henri Lefebvre und **Pierre Montagne**, *Einfluß der Entladungsstromstärke auf die Zersetzung des Kohlenoxyds durch Funken unter vermindertem Druck.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 608; C. **1926**. I. 1236). Es wird der Einfluß der Entladestromstärke auf die Zers. von CO bei 3,4 mm Druck bestimmt. Die Dissoziation betrug bei 22 ccm Elektrodenabstand bei einer Kapazität von $1,1 \cdot 10^{-3}$ Mikrofarad bei 1300 Joules 0,27, bei $5,26 \cdot 10^{-1}$ Mikrofarad u. 130 Joules 0,90 u. bei 10,8 Mikrofarad u. 290 Joules 0,94. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1145—46.) Enszlin.

Henry Vincent Aird Briscoe, Percy Lucock Robinson und **George Edward Stephenson**, *Dichte von Borsäureanhydrid aus fraktionierter Krystallisation von Borsäure.* Best. des At.-Gew. des *B* in verschiedenen Fraktionen krystallisierter H_3BO_3 nach Umwandlung in B_2O_3 Borsäure unter Anwendung der Flotationsmethode (vgl. Journ. Chem. Soc. London **1926**. 70; C. **1926**. I. 2312) zeigt, daß die fraktionierte Krystallisation eine Änderung von weniger als 0,01 im At.-Gew. des *B* herbeiführt. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 954—55. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham.) Krüger.

Arthur Robert Hogg, *Das ternäre System Natriumsulfid-Natriumsulfat-Wasser.* Die Gleichgewichtsdiagramme im System *Na_2S-Na_2SO_4-W.* werden bei 0,1, 18, 25, 31 u. 40° bestimmt. Bei 0,1° beobachtet Vf. das bisher nicht beschriebene Hydrat *$Na_2S \cdot 10\ H_2O$*; $Na_2S \cdot 10\ H_2O$ u. $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ sind gegenseitig l. Bei 18° kommen Mischkrystalle von $Na_2S \cdot 9\ H_2O$ mit etwas $Na_2SO_4 \cdot 9(?) H_2O$ u. $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ als Bodenkörper vor, am Sulfatende findet keine merkliche Lsg. von $Na_2S \cdot 9\ H_2O$ in $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ statt. Bei 25, 31 u. 40° tritt keine Mischkrystallbildung ein, die festen Phasen sind in den ersten beiden Fällen: $Na_2S \cdot 9\ H_2O$, Na_2SO_4 u. $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$,

bei 40° $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ u. Na_2SO_4. Aufnahme der Erhitzungs- u. Abkühlungskurven zeigt, daß der Übergangspunkt zwischen $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ u. $Na_2S \cdot 10\,H_2O$ im binären System bei 4,7°, in gesätt. Na_2SO_4-Lsg. bei 2,3° liegt. Der Übergangspunkt vonNa_2SO_4 u. $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ sinkt bei Ggw. von Na_2S auf 20,6°, die Erniedrigung ist bei kleinen Na_2S-Konzz. diesen proportional; ein Haltepunkt bei 29,6° konnte nicht erklärt werden. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 855—62. Melbourne, Univ.) KRÜGER.

Richard Randolph Garran, *Das ternäre System Natriumthiosulfat-Natriumsulfat-Wasser.* Vf. untersucht die Gleichgewichte im System $Na_2S_2O_3$—Na_2SO_4-*W.* bei 0,8, 18, 25 u. 40°; bei allen Tempp. existiert eine kurze Reihe von Mischkrystallen aus $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ u. (wahrscheinlich) $Na_2SO_4 \cdot 5\,H_2O$, bei 0,8 u. 18° treten ferner $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, Mischkrystalle der Dekahydrate u. $N_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$, bei 40° Na_2SO_4, Mischkrystalle der anhydr. Salze u. $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ als Bodenkörper auf. Die 25°-Isotherme besteht aus 3 Kurven, den Lsgg. im Gleichgewicht mit Mischkrystallen der Pentahydrate (vorwiegend $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$), der anhydr. Salze (vorwiegend Na_2SO_4) u. der Dekahydrate (vorwiegend $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$) entsprechend. Der Übergangspunkt von Na_2SO_4 in $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ wird durch $Na_2S_2O_3$ auf 20,05° herabgesetzt. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 848—55. Melbourne, Univ.) KRÜGER.

Percy Lucock Robinson, Harold Cecil Smith und **Henry Vincent Aird Briscoe**, *Die hydrolytische Wirkung von schwach gespanntem überhitztem Wasserdampf auf Salze der Erdalkalimetalle.* Vff. untersuchen die Hydrolyse von $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $CaBr_2$, $SrBr_2$, $BaBr_2$, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, indem sie *W.-Dampf* mit konstanter Geschwindigkeit über die in einem erhitzten Quarzrohr befindliche Substanz leiten u. in gewissen Zeitabständen den Säuregehalt der kondensierten Dämpfe titrimetr. bestimmen. $BaSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$ u. $Ca_3(PO_4)_2$ werden bis 970° nicht zers. Die niedrigsten Tempp., bei denen merkliche Zers. eintritt, sind:

$CaCl_2$ 425°	$CaBr_2$ 348°	$CaCO_3$ 440°
$SrCl_2$ 640°	$SrBr_2$ 443°	
$BaCl_3$ 970°	$BaBr_2$ 640°	

Vergleich mit den Angaben von FREMY (Ann. Chim. et Phys. **47**. 17 [1856]) u. POULENC (Ann. Chim. et Phys. **2**. 5 [1894]) über das Verh. der Fluoride zeigt, daß die Zersetzlichkeit der Halogenide in der Reihenfolge F < Cl < Br < J u. Ba < Sr < Ca zunimmt. KNO_3 u. $NaNO_3$ werden etwas unter 600° weitgehend zers. unter B. eines stark alkal. Rückstandes u. Abgabe von HNO_3 u. Stickoxyden. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 836—39. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham.) KRÜGER.

R. Fricke und **O. Rode**, *Untersuchungen über das komplexchemische Verhalten des Berylliums.* III. (II. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **146**. 121; C. **1925**. II. 1417.) Von Verbb. des $BeCl_2$ mit organ. Addenden wurden weiter dargestellt: *$BeCl_2 \cdot 2$Chinolin,* welches an feuchter Luft rasch unter Entw. von HCl zerfließt. In W. unter Zers. l., weiter l. in A. u. w. Chinolin, wl. in Ä. u. Bzl. Es ist ein weißgelber, feinteiliger Nd. *$BeCl_2 \cdot 2$o-Toluidin* erhält man durch Kochen von 1 g $BeCl_2$ u. 100 g frisch dest. o-Toluidin als rosa Körper. Er ist an der Luft verhältnismäßig haltbar. Ll. in W., A. u. Aceton, wl. in Essigester, Chlf., Bzl. u. Ä. Beim Einleiten von Dicyan in eine Lsg. von $BeCl_2$ in Ä. bei —10° bildeten sich kompakte Kryställchen, welche sich aber bei Zimmertemp. sofort wieder zersetzten. Durch Einleiten von HCN in eine äth. Lsg. von $BeCl_2$ bei +10° u. Zersetzen von 4 ccm trockener fl. HCN entstand ein grobflockiger weißer Nd. von *$BeCl_2 \cdot 4HCN$.* Der Körper ist weniger hygroskop. als die beschriebenen Nitrilverbb. Ll. in W. u. A. unter Zers., wl. in Ä., Bzl. u. Bzn. Durch Mischen von $BeCl_2$ mit Bernsteinsäurenitril entsteht nach Zusatz von viel Bzl. ein weißer flockiger Nd. von *$BeCl_2 \cdot 1$Bernsteinsäurenitril.* Es ist sehr hygroskop., zers. sich mit W. u. A., ist l. in Ä., Bzl. u. wl. in Bzn. u. Petroläther. Durch Eintragen von $BeCl_2$ in Propionitril erhält man unter starker Wärmetönung eine Lsg., welche beim Erkalten farblose, kurz prismat. Krystalle der Zus. *$BeCl_2 \cdot 2$Propionitril* abscheidet.

Diese sind stark hygroskop., in Bzl. u. Bzn. wl., in Ä. u. Propionitril ll. *$BeCl_2$·2-Isocapronitril* ist ebenfalls stark hygroskop., zers. sich mit W. unter Wärmeentw., ist ll. in A., schwerer l. in Ä. u. wl. in Bzl. u. Bzn. *$BeCl_2$·2-Benzylcyanid* bildet kleine nadelförmige, weiße Krystalle, welche an feuchter Luft unter Entw. von HCl zers. werden u. in absol. A., Ä. u. Benzylcyanid ll., in Bzn. u. Bzl. wl. sind. *$BeCl_2$·2-p-Toluonitril* bildet feine blättrige, farblose Kryställchen, welche sich mit W. nur wenig zersetzen, in A. u. Ä. wl. u. in Bzl. u. Bzn. swl. *$BeCl_2$-2-α-Naphthonitril* bildet schwach gelbliche u. Mk. klare, kompakte Kryställchen, welche in k. W. langsam unter Abscheidung von Naphthonitril l. sind. Sie sind ll. in Ä. u. A., wl. in Bzl. u. Bzn. — Aus diesen Unterss. läßt sich kein endgültiger Schluß auf die Variierbarkeit der Anzahl der Addenden mit der Größe des KW-stoffrestes ziehen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 347 bis 56.) Enszlin.

R. Fricke und **L. Havestadt**, *Untersuchungen über das komplexchemische Verhalten des Berylliums. IV.* (III. vgl. vorst. Ref.) Beim Versetzen einer äth. Lsg. von $BeCl_2$ mit Phenylhydrazin entsteht zunächst ein Nd. von $BeCl_2$·3Phenylhydrazin, welcher sich im Überschuß von Phenylhydrazin wieder löst, um nach einiger Zeit kleine warzenförmige Krystalle abzuscheiden. Diese zuerst weiße, dann gelbliche Verb. hat die Zus. *$BeCl_2$·4Phenylhydrazin* u. zers. sich an der Luft unter Gelb- bis Braunfärbung. Die Herst. der analogen Verb. mit Hydrazin gelang auf drei verschiedenen Wegen nicht, dagegen wurde eine Verb. *$BeCl_2$·3Hydrazin* als weißer, feinpulvriger Nd. erhalten, welcher im Glasrohr eingeschm. rosa oder grünlich wurde. Swl. in Chlf., Bzl., Bzn., Ä., Aceton, A., Essigester u. W. In verd. Säuren unter Zers. l. Äther. Lsgg. vom $BeCl_2$ u. Äthylendiamin(en) geben einen weißen, feinen Nd. von *$BeCl_2$ en$_2$*, welcher en noch adsorbiert u. dadurch stark hygroskop. wird. Bei der Fällung von stöchiometr. Mengen enthält die Mutterlauge keine merklichen Mengen von Be u. en. Der entstandene Nd. ist nicht merklich hygroskop. Sämtliche entstandenen Fällungen sind swl. in A., Ä., Aceton, Chlf., Toluol, Bzn., Essigester, Py., CS_2 u. W. Bei der Mischung äth. Lsgg. von $BeCl_2$ u. Benzidin in einer N_2-Atmosphäre fiel ein weißer Nd., welcher wl. in A., Py., Ä., CS_2 u. Petroläther ist. Der Nd. hat die Zus. *2$BeCl_2$·3Benzidin*. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 357—67. Münster, Univ.) Enszlin.

Edmund Brydges Rudhall Prideaux und **Edwin Claxton Roper**, *Zirkonfluorwasserstoffsäure und die Analyse von Zirkonfluorid.* Beim Eindampfen von Zirkonfluoridlsgg. bei gewöhnlicher Temp. unter vermindertem Druck werden große, tafelförmige, durchsichtige Krystalle der Zus. *ZrF_4·2,4—3,4-H_2O* erhalten, mit charakterist. Winkeln von 109, 113, 121 u. 126°. Im Gegensatz zu den Angaben von Chauvenet (C. r. d. l'Acad. des sciences **164**. 727; C. **1917**. II. 152) können diese Krystalle nicht ohne Verlust an HF an der Luft getrocknet u. keine definierten Oxyfluoridhydrate durch Trocknen oder Erhitzen des Tetrafluorids bei Luftzutritt dargestellt werden. Best. des Zr-Gehalts genügt nicht zur Identifizierung der Verbb. Vff. bestimmen daher gleichzeitig auch den HF-Gehalt ihrer Präparate durch Erhitzen im Dampfstrom auf Rotglut u. Auffangen der sauren Dämpfe in einer gemessenen Menge Alkali; ZrF_4 geht dabei nahezu vollständig in ZrO_2 über; beim Erhitzen in trockner Luft ist die Zers. unvollkommen. — Durch Zusatz von viel wasserfreiem HF zu etwas gel. ZrF_4, Abkühlen in einer Kältemischung u. Waschen des gebildeten weißen Nd. durch Dekantieren mit Ä. wird *Zirkonfluorwasserstoffsäure* in länglichen Prismen erhalten, die in W. sehr ll. sind u. an der Luft unter Abgabe von HF verwittern. Die wss. Lsg. bleibt auf Zusatz von Pb-Acetat klar, trübt sich aber durch einen Tropfen HF. Aus der Analyse ergibt sich die Formel ZrF_4·1,5 HF·3,74 H_2O; Vff. nehmen unter Berücksichtigung der wahrscheinlichen Versuchsfehler an, daß die wahre Zus. *H_2ZrF_6·3 H_2O* ist. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 898—903. Nottingham, Univ.) Krüger.

Louis Blanc, *Über das magnetische Oxyd des Chroms.* Durch magnet. Messungen an Oxyden des Chroms wurde festgestellt, daß die magnet. Eigenschaften sich proportional der O_2-Menge, welche das Gemisch zu entwickeln vermag, verschieben. Diese Eigenschaften wurden einem Oxyd der Zus. m CrO_3, n Cr_2O_3 zugeschrieben, welches aber nicht isoliert werden konnte. Vf. glaubt, daß dieselben auf ein Cr_5O_9 μ zurückzuführen sind, welches bei der vorsichtigen Umwandlung des Cr_5O_9 α in das Cr_5O_9 β entsteht. χ ist im Mittel 6,6 (für Fe_3O_4 7,4). (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 718—22.) ENSZLIN.

Alan Newton Campbell, *Die direkte Oxydation von Manganoion zu Permanganat.* Vf. benutzt eine Lsg. von $MnSO_4 \cdot 5\,H_2O$ in einer Lsg. von K_2SO_4 in H_2SO_4. Es werden die einzelnen Faktoren in verschiedenen Verss. geändert (Tabellen im Original), u. Vf. findet als beste Bedingungen für die anod. Permanganatproduktion: Stromdichte = 1,7 Amp./dm², H_2SO_4-Konz. = 198 g/l, gesätt. Lsg. von K_2SO_4 in dieser H_2SO_4, Zeit = 3 Stdn., Mn-Gehalt 0,7767 g Mn pro l des Elektrolyten u. eine Temp. von 0°. Außerdem muß verhindert werden, daß Nitrate oder Chloride zugegen sind. Es bildet sich bei dieser Oxydation nur Permanganat, wie durch spektrometr. Messungen festgestellt wird. Der Prozeß kann weder techn. noch quantitativ, wohl aber als analyt. Nachweis verwendet werden. (Trans. Faraday Soc. **22**. 46—51. Aberdeen.) FALKENTHAL.

Clément Duval, *Über eine allgemeine Methode zur Darstellung der Nitrite. Anwendung zur Darstellung der einfachen Nitrite des Kobalts und des Nickels und zu der des Kobaltihexammins.* Die Nitrite können allgemein durch Behandlung der Acetate mit Alkalinitrit in Ggw. von NH_4-Acetat dargestellt werden. Am besten arbeitet man in alkoh., aceton. oder ammoniakal. Lsg., jedenfalls ist ein Überschuß von W. zu vermeiden, um die Hydrolyse zu verhindern. Es konnten auf diese Weise $Zn(NO_2)_2$, $Cd(NO_2)_2$, $Cu(NO_2)_2$, $Pb(NO_2)_2$ u. $Mn(NO_2)_2$ dargestellt werden. Das $Co(NO_2)_2$ wurde neu dargestellt. Es ist ein gelbes, wl. Salz. $Ni(NO_2)_2$ entsteht über das $Ni(NO_2)_2 \cdot 4\,NH_4NO_2$. Die Darst. der komplexen Nitrite geht bedeutend leichter als die der einfachen. Nach der oben angegebenen Methode wurde $[Co(NH_3)_6](NO_2)_2$ *Hexammincobaltinitrit* aus dem Acetat hergestellt. Im Verlauf einiger Tage geht es durch Hydrolyse in das *Triamminotrinitritocobaltiat* über. $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3 = [Co(NH_3)_3(NO_2)_3] + 3\,NH_3$. Auf die Art wurden noch dargestellt $[Co(NH_3)_5H_2O](NO_2)_3$, $[Co(NH_3)_5NO_2](NO_2)_2$, *cis- u. trans-* $[Co(NH_3)_4Cl_2](NO_2)$, *cis- u. trans-* $[Co(NH_3)_4Br_2](NO_2)$, u. $[Co(NH_3)_4J_2] \cdot (NO_2)$, $[Co(NH_3)_4ClNO_2](NO_2)$, $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2](NO_2)_3$, $[Co(NH_3)_4ClH_2O](NO_2)_2$, $[Co(NH_3)_5SO_4]NO_2$, $[Co(NH_3)_5C_2O_2]NO_2$ u. $[Co(NH_3)_5CO_3]NO_2$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1156—58.) ENSZLIN.

Leonard Alfred Sayce und **Henry Vincent Aird Briscoe**, *Kritische Temperatur des Quecksilbers.* Vff. versuchen, die krit. Temp. des *Hg* zu messen, indem sie einen Hg-Faden in einer zugeschmolzenen Quarzcapillare unter Beobachtung mit einem Teleskop erhitzen. Bei 1000°, wo die Quarzbombe zersplitterte, war das Hg hell rotglühend, aber noch fl. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 957—58. Newcastle-upon-Thyne, ARMSTRONG College.) KRÜGER.

M. Pernot, *Über die Jodmercurate des Kaliums, welche aus acetonischer Lösung krystallisieren.* Nach der Methode von SCHREINEMAKERS wurde in aceton. Lsg. von KJ u. HgJ_2 bei 56° die Existenz der Verbb. $HgJ_2 \cdot 2\,KJ$, $2\,HgJ_2 \cdot 3\,KJ$ u. $HgJ_2 \cdot KJ \cdot {}^1/_4\,C_3H_6O$ nachgewiesen. Letztere besteht wahrscheinlich aus 3 verschiedenen isomeren Verbb., welche der Verb. $HgJ_2 \cdot KJ \cdot H_2O$ in wss. Lsg. entsprechen, wobei das Aceton u. W. sich in gleichen Raumteilen, wie bei den Chloromercuraten, ersetzen sollen. Allgemein haben die Komplexe die Zus. m $HgJ_2 \cdot$n KJ, worin m/n nie größer als 1 wird. Das Gleichgewicht im Gebiet der Doppelsalze zwischen fester u. fl. Phase stellt sich selbst bei sehr starkem Rühren bei 56° nur sehr langsam ein. Die Verbb. krystallisieren nur aus sehr stark übersätt. Lsgg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1154—56.) ENSZLIN.

A. H. W. Aten und **M. F. van Putten**, *Die Elektroabscheidung von Silber-Cadmium-Legierungen.* Beim elektrolyt. Versilbern wird dem Bad häufig Cadmiumcyanid zugesetzt. Vff. prüfen, unter welchen Bedingungen sich aus Silber-Cadmium-Legierungen durch Elektrolyse der Cyanidlsgg. Cd mit ausscheidet, indem sie die Elektrolyse einer Lsg. von Kaliumsilbercyanid in Ggw. von Cadmiumcyanid untersuchen. Auffallend ist der Unterschied im Verlauf der Potentialkurve in Sulfatlsgg. (vgl. Schreiner, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **125**. 173. **127**. 389; C. **1923**. I. 731. **1924**. II. 1444) u. Cyanidlsgg. In Cyanidlsgg. enthält die Gleichgewichtslsg. eine bemerkenswerte Menge Ag, welche von der Zus. der Legierung abhängt. Ob eine Ag-Cd-Legierung elektrolyt. abgeschieden wird oder nicht, hängt von der Änderung des Abscheidungspotentials mit der Stromdichte ab. Bei Stromstärken von 0,3 Amp/dm², wie sie beim Elektroplattieren angewandt werden, wurden gut reproduzierbare Werte bei der Aufnahme der Stromspannungskurve erhalten. Unter diesen Bedingungen wird Cd nicht in solchen Mengen abgeschieden, die den Wert des Silberplattierens beeinflussen können. Um mehr Cd mit abzuscheiden, muß man mit größeren Stromdichten arbeiten, oder das Verhältnis Cd : Ag muß größer als 1 sein. — Zur Best. des Cd-Gehaltes der abgeschiedenen Legierungen wurden Lsgg. von K-Ag-Cyanid mit $Cd(CN)_2$ u. KCN elektrolysiert mit einem Strom von 0,02 bis 1,2 Amp/dm². Das Metall wurde auf einer gewogenen Pt-Platte abgeschieden, die nach dem Vers. wieder gewogen wurde. Die Gewichtszunahme wurde mit der der Kathode eines Silbervoltameters verglichen. Die Zus. des Metalls wurde durch Auflösen in verd. HNO_3, Fällen des Ag als AgCl u. Wägen des Cd als $CdSO_4$ bestimmt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**. 861—85. 1925. Amsterdam, Univ.) Josephy.

O. Swjaginzew, *Über ternäre Salze des Rhodiums.* Es wurde die Struktur von *Rhodiumchlornitrat* untersucht u. gefunden, daß sich die Cl-Atome in der inneren Sphäre des Moleküls befinden u. mit $AgNO_3$ nicht reagieren. 3 Ammoniumgruppen lassen sich durch andere Elemente ersetzen, so wurde z. B. das Ag-Salz $(RhCl_6)Ag_3 \cdot NH_4NO_3$ durch Einw. von $AgNO_3$ auf eine frische Lsg. von „Chlornitrat“ erhalten, das beim Erhitzen NH_4NO_3 abspaltet. Auch das Hg-Salz $(RhCl_6)Hg_3 \cdot NH_4NO_3$ entsteht durch Einw. von Quecksilber-(I)-nitrat auf das „Chlornitrat“. Die Gruppe $RhCl_6$ verhält sich wie ein Metall vom Typus Co, Ni, Pt. Die NH_4NO_3-Gruppe ist wie Krystallwasser an das Doppelsalz $RhCl_6Me_3$ angelagert u. läßt sich beim Erhitzen abspalten. Vf. wendet hier zum erstenmal die Erhitzungskurven zur Strukturaufklärung komplexer Verbb. an. Die sich dabei ergebende Vorstellung von einer „Dreisphärenstruktur“ widerspricht nicht der Wernerschen Theorie, sondern stellt eher eine Erweiterung derselben dar. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 143—48. Leningrad, Platininst. d. Akad. d. Wissenschaft.) Falkenthal.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

L. W. Fisher und **F. L. Simons**, *Anwendungen der Kolloidchemie auf die Mineralogie.* I. Vorl. Mitt. Ein Gel von SiO_2 eignet sich besonders zur Klarstellung natürlicher Vorgänge im kolloidalen Zustand. Es wird der Einfluß der Acidität, die Ggw. von Fremdstoffen, der Einfluß der Konz. u. der Diffusion auf die Krystallbildung untersucht. Als vorläufiges Ergebnis der Unterss. an PbJ_2, HgJ_2 u. $CaCO_3$ ist zu berichten, daß die Wachstumsgeschwindigkeit durch die Säurekonz. nicht beeinflußt wird. Instabile polymorphe Zustandsformen halten sich in suspendiertem Zustand gewöhnlich lange genug für eine passende Unters. Großen Einfluß auf die Krystallform üben die Konzz. u. der Säuregrad aus. (Amer. Mineralogist **11**. 124—30. Brown Univ.) Ensz.

Friedrich Rinne, *Bemerkungen über optische Anomalien, insbesondere des Brasilianer Topas.* Die primären Spannungen eines Krystalls entstehen durch den Zusammenhang von Feinbauteilchen. Sekundäre Spannungen stellen Atomverlagerungen durch

irgendwelche äußere Kräfte vor. Es werden brasilianische Topase als Beispiel gestörten Oberflächenbaus u. abnormer opt. Eigenschaften untersucht. (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 236—46. Leipzig, Mineralog. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

R. Weil, *Über die Temperatur der paramorphen Umwandlung des Cristobalits.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 423; C. **1926**. I. 615.) Die Umwandlung des Quarzes in Cristobalit geht nicht wie SMITS annimmt in verschiedenen Phasen, sondern bei einem ganz bestimmten Umwandlungspunkt vor sich, welcher sowohl beim Erhitzen, wie beim Erkalten bei den einzelnen Individuen auf 1° genau bestimmt werden kann, wenn nur dafür gesorgt wird, daß sich die Temp. nur langsam verändert (8° in der Stde. als Maximum) u. zwar wandeln sich die Lamellen plötzlich um. Der Umwandlungspunkt liegt je nach der Herkunft des Quarzes zwischen 170 u. 265°. Die Individuen gleicher Lagerstätte zeigen auch gleiche Umwandlungstempp. Für Cristobalit, welcher auf nassem Wege u. durch Glühen bei 700° erhalten wurde, liegt derselbe bei 240—265°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1165—67.) ENSZLIN.

J. Barthoux, *Einige Mineralien von Constantine* (*Zusatz*). (Vgl. Bull. Soc. franç. Minéral. **48**. 99; C. **1926**. I. 864.) Es werden weiter *Nadorit, Zinkblende, Quarz, Pyromorphit, Baryt, Cerussit* beschrieben. (Bull. Soc. franç. Minéral. **48**. 246—51. 1925.) ENSZLIN.

E. V. Shannon und **H. Berman**, *Barysilit von Franklin Furnace, New Jersey.* Barysilit, ein Bleisilicat, wurde jetzt auch in Franklin Furnace gefunden. Es enthält 71,14% PbO u. hat die Zus. $3(Pb,Mn)O \cdot 2SiO_2$. Es schm. leicht zu einem dunkelpurpurnen Glas u. wird durch h. konz. HCl langsam unter Abscheidung von SiO_2 zers. (Amer. Mineralogist **11**. 130—32.) ENSZLIN.

Joseph L. Gillson, *Conichalcit von der Bristol Mine, Lincoln County, Nevada.* Die faserigen Aggregate zeigten die Zus. $2CuO \cdot 2CaO \cdot As_2O_5\ 1^1/_2H_2O$, was dem Conichalcit entsprechen würde. Im Gegensatz zu diesem ist das Mineral opt. negativ. Entweder besteht nun ein dem Conichalcit ähnliches opt. negatives Mineral oder wurde dessen opt. Charakter nicht richtig bestimmt. (Amer. Mineralogist **11**. 109—14. Mass. Inst. of Techn.) ENSZLIN.

A. Chermette, *Krystallographische Bemerkungen über den Flußspat von Mont de Vannes, Mélisey* (*Haute Saône*). (Bull. Soc. franç. Minéral. **48**. 269—72. 1925.) ENSZ.

J. Orcel, *Über eine besondere Phlogopitart, welche eisenarm ist.* Die seither unter dem Namen Pennin vorkommenden großen, olivgrünen, hexagonalen Krystalle von Snake Creek, Salt Lake City, Wasatch Cy, Utah sind eisenarme Phlogopite mit der Lichtbrechung $\alpha = 1,5910$ u. $\beta = 1,5529$ u. einem Gehalt an Fe_2O_3 von 1,14% u. an FeO von 0,41%. Die Analyse entspricht der Formel $9SiO_2 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 9MgO \cdot 1,5K_2O \cdot 3,5H_2O$. (Bull. Soc. franç. Minéral. **48**. 362—66. 1925.) ENSZLIN.

A. Kastler, *Beitrag zum Studium des Pollucits. Pollucit*, ein Cs-haltiges Mineral von Elba ist nicht radioaktiv. Seine Zus. ist 46,48% SiO_2, 17,24% $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, 30,53% Cs_2O, 2,3% Na_2O u. 2,32% H_2O. Spektrograph. konnten außerdem Ca, Li, K u. Rb nachgewiesen werden u. zwar beträgt der K-Gehalt etwa 0,03%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1285—86.) ENSZLIN.

Georg Lämmlein, *Quarzzwilling nach dem Gesetze 𝔄 von Tiflis.* In einem postvulkan. hydrothermalen Gang wurden neben anderen Mineralien Quarzkrystalle nach dem Gesetz 𝔄 bei Tiflis gefunden. Beschreibung derselben. (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 291—94. Leningrad, Mineralog. Kab. d. Univ.) ENSZLIN.

A. Duffour, *Über anormale Formen des Quarzes und die Bildung von pseudoflächigen, nicht rechtwinkligen Ebenen.* (Bull. Soc. franç. Minéral. **48**. 240—46. 1925.) ENSZLIN.

Paul Niggli, *Beziehungen zwischen Struktur und äußerer Morphologie am Quarz.* (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 295—311. Zürich.) ENSZLIN.

John Melhase, *Bentonitbergbau in Kalifornien.* Vf. gibt einen Überblick über die Entw. u. techn. Bedeutung der *Bentonit*-Industrie in Kalifornien u. macht genaue Angaben über Entstehung, Abbau u. Zus. der Bentonitlager von Otay (Otaylite), Dagget u. Amargosa River (Amargosite). Mit Ausnahme des Daggetbentonits, der in einzelnen Nestern im Rhyolith vorkommt, tritt der Otaylite u. Amargosite zwischen marinen Ablagerungen aus dem Miocän u. Pliocän in auskeilenden Schichten zutage. Er ist durch Entglasung aus vulkan. Asche, Tuff oder Lava entstanden, mikrokrystallin, stark H_2O-haltig u. von weißer bis brauner Farbe. Seine Hauptverwendung ist als Ersatz für Fullererde. Zus.: *Otaylite* $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5\,SiO_2 \cdot 8\,H_2O$, *Amargosite* $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5\,SiO_2 \cdot 7\,H_2O$. (Eng. Mining Journ.-Press **121**. 837—42.) Rakow.

Joseph Daniels, *Die Eisenerze an der Westküste Chiles.* Es wird die Lage, Gewinnung u. Verarbeitung der oxyd. Eisenerze in den Provinzen Antofagsta, Atakama u. Coquimbo beschrieben. (Mining and Metall **7**. 200—06. Seattle, Wash., Univ.) Ensz.

James E. Harding, *Entstehung des Chilesalpeters.* Es werden die verschiedenen Theorien der Entstehung der chilen. Salpeterlager besprochen. Als wahrscheinlichste Bildungsweise ist anzunehmen, daß das $NaNO_3$ als Bestandteil von vulkan. Aschen u. Tuffen durch Eruption an die Oberfläche gebracht, durch W. aus denselben ausgelaugt wurde u. in den arriden Gebieten wieder auskrystallisierte. Dafür spricht die Nähe der Eruptivzentren. (Eng. Mining Journ.-Press **121**. 885—88.) Enszlin.

W. A. P. Graham, *Bemerkungen über Hornblende.* Klarstellung der chem. Beziehungen der Hornblenden untereinander je nach ihrer Herkunft aus sauren oder bas. Eruptivgesteinen. Die braunen Hornblenden enthalten weniger SiO_2 u. FeO u. mehr Al_2O_3, Fe_2O_3 u. TiO_2 als die grünen. (Amer. Mineralogist **11**. 118—23. Minnesota, Univ.) Enszlin.

C. H. Wright, *Die heißen Quellen von Nasavusavu.* Vf. fand im Jahre 1921 drei h. Quellen vor, von denen zwei 100° anzeigten, die dritte 79°. Die Zus. des W. war (Teile in 100 000 Teilen): Gesamtrückstand 871,9 (120°), CaO 248,4, Cl 496,0, $CaSO_4$ 34,3, $CaCl_2$ 463,8, $MgCl_2$ 1,7, NaCl 299,7, KCl 36,6, Na-Silicat 31,9, SiO_2 15,7. Das W. enthält also in der Hauptsache die Chloride von Ca u. Na, daneben kleinere Mengen Mg, K, Sulfate u. Silicate, u. hat, wie frühere Analysen zeigen, diese Zus. seit 1876 im wesentlichen beibehalten. (Analyst **51**. 235—37.) Rühle.

Ferruccio Zambonini und **Luca Coniglio**, *Über das Vorkommen von Cäsium in beträchtlicher Menge in einem Produkt der gegenwärtigen Tätigkeit des Vesuvs.* Vff. stellten spektroskop. das V. von *Cs* in einem gelblich bis rötlich gefärbten Sublimationsprod., das sich aus den Ausdünstungen des Vesuvs auf einem im Kratergrunde gefundenen Lavastücke niedergeschlagen hatte, fest. Die Unters. des in h. W. l. Teils ergab die Anwesenheit von Cl, SO_4, F, B, neben Cu, Pb, Ti, Fe, Al, Ca, Mg, Na u. K bei einem Gehalt von ca. 12% Cs. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 521—24. Neapel, Univ.) Raecke.

D. Organische Chemie.

N. Schapiro, *Über eine bequeme Apparatur bei der Gattermann-Kochschen Synthese.* Bei der *Aldehyd*synthese nach Gattermann-Koch benutzt man am besten zur Mischung der Gase eine dreifach tubulierte, mit H_2SO_4 gefüllte Woulffsche Flasche. Die Einleitungsrohre sind rechtwinklig gebogen u. gegeneinander gerichtet. Durch Wahl von ungleichen Querschnitten der Einleitungsrohre kann man bei gleicher Blasenschnelligkeit das Verhältnis 2:1 einhalten. (Chem.-Ztg. **50**. 438.) Jung.

Louis Longchambon, *Krystallographische Notizen.* Zur Mikrobest. der *Maltose* wurde die Krystallform derselben oder der Oktaacetylverb. verwandt, u. zwar bildet die Maltose bei langsamer Krystallisation schwach doppelbrechende, dreieckige Kryställchen mit abgerundeten Flächen. Die *Oktoacetylmaltose* schm. bei 157—58° u.

krystallisiert aus A. in gut ausgebildeten Prismen, welche fast parallel zur Achse auslöschen. Sie sind wahrscheinlich monoklin. Das *m-Nitrobenzylidendiacetat*, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CH(OCOCH_3)_2$ schm. bei 66—67°, hat die D. 1,393 u. ist monoklin holoedr. Aus den alkoh. Lsgg. erhält man wohlausgebildete Krystalle mit der Lichtbrechung $\alpha = 1,635$, $\beta = 1,576$ u. $\gamma = 1,457$. Der Achsenwinkel ist ungefähr 70°. Das *Menthylmethylcinnamenat*, $C_6H_5CH{=}C(CH_3)CO_2C_{10}H_{19}$, hat die D. 1,420 u. den F. 54°. Es krystallisiert monoklin hemiedr. mit $a:b:c = 0,6738:1:0,4255$ u. $\beta = 97° 23'$. Die enantiomorphen Krystalle können aus alkoh. Lsg. erhalten werden. (Bull. Soc. franç. Minéral. **48**. 367—72. 1925.) ENSZLIN.

J. M. van der Zanden, *Die Geschwindigkeit der Addition von Sulfiten an Maleinsäure und Fumarsäure.* (Vgl. HÄGGLUND u. RINGBOM, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150**. 231; C. **1926**. I. 1951.) Zum Zweck der Feststellung der günstigsten Bedingungen zur Darst. der Sulfobernsteinsäure wurden äquimol. Mengen H_2SO_3 u. Fumar- u. Maleinsäure bei 25,23° ±0,02° mit 1, 2 u. 3 NaOH zur Rk. gebracht. Für die jodometr. Best. wurde das Rk.-Gemisch in überschüssige 0,1-n. Jod-, für die acidimetr. in überschüssige H_2O_2-Lsg. gebracht. Die Übereinstimmung war fast immer befriedigend. Die Rk. wurde als bimolekular angesehen. Die Reaktionskonstanten sind von der Anfangskonz. abhängig. Sie haben für vergleichbare Konzz. die Werte:

	+ 1 NaOH	+ 2 NaOH	+ 3 NaOH
Fumarsäure + H_2SO_3	59×10^{-5}	19×10^{-4}	53×10^{-5}
Maleinsäure + H_2SO_3	112×10^{-5}	40×10^{-4}	60×10^{-3}

Im allgemeinen zeigen die Konstanten die Neigung, mit fortschreitender Rk. zu sinken. Der Vf. neigt zu der Annahme, daß bei Fumarsäure die Wrkg. der 1. Dissoziation auf die Doppelbindung durch die der 2. kompensiert wird, u. daß die symm. Stellung der Carboxylgruppen in bezug auf die Doppelbindung hiermit zusammenhängt. Bei Maleinsäure verstärken beide Wrkgg. einander. Die K der Sulfobernsteinsäure wurde vorläufig colorimetr. zu $1,1 \times 10^{-5}$ bei Zimmertemp. bestimmt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 424—27. Groningen, Univ.) HARMS.

E. Darmois, *Salzwirkung und Drehungsvermögen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 455; C. **1926**. I. 2903.) Die Neutralsalze (KCl, NaCl, $CaCl_2$) üben auf das Drehungsvermögen opt.-akt. Stoffe einen gewissen Einfluß aus. Dieser beträgt bei Weinsäure usw. gewöhnlich nur wenige Grade, kann aber auch bei komplexen Säuren sehr erhebliche Werte annehmen. So beträgt das spez. Drehvermögen $[\alpha]_v$ einer Konz. c der *Molybdatoweinsäure* a) mit W., b) mit n. KCl

	c	0,18	0,45	0,90	1,80	4,50	9,0	18,0
$[\alpha]_v$	a	132	140	127,8	116,5	85,5	60,5	34,8
	b	238	229,5	211,0	181,0	135	89,3	

Die Wrkg. der einzelnen Neutralsalze ist verschieden. So entspricht in diesem Fall eine 0,2-molare Lsg. von KCl einer 0,05-molaren von $CaCl_2$. Ähnlich verhalten sich die Verbb. der *Borsäure* mit *Wein-* u. *Äpfelsäure* u. die Salze dieser Säuren. Diese Wrkg. kann auf die Hydratation der Neutralsalze, welche die Hydrolyse der komplexen Verbb. zurückdrängt, zurückgeführt werden. Erklären läßt sich diese Erscheinung auch durch die Veränderung des Dissoziationsgrads der Komplexe durch die Neutralsalze. Die Mutarotation wird durch die Anwesenheit von Neutralsalzen ebenfalls beeinflußt. So beträgt [α] einer Lsg. von Ammoniummolybdat mit Methyltartrat in wss. Lsg. nach 2 Min. 2,69°, nach 10 Min. 4,59°, nach 36 Min. 6,54°, nach 66 Min. 7,31°, während dieselbe Stoffmenge in 0,125-molarer $CaCl_2$ in 2 Min. eine Drehung von 1,95°, in 10 Min. von 2,69°, in 36 Min. von 4,31° u. in 66 Min. von 5,36° hervorruft. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1211—14.) ENSZLIN.

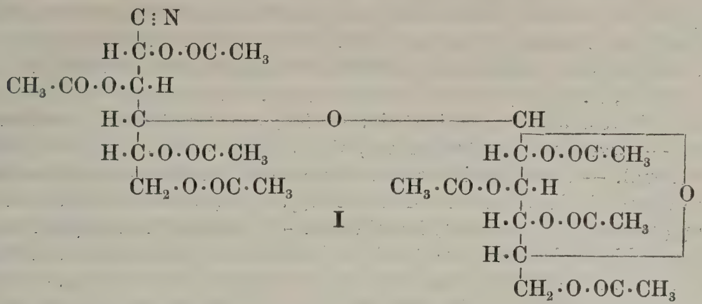
S. Gottfried und **F. Ulzer**, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Myricylalkohols.* Vff. zeigen einen Weg, den Alkohol leichter zugänglich zu machen, indem sie von *Carnauba-*

wachs ausgehen. Dieses wird nach Reinigung mittels A. verseift u. die Seife in bekannter Weise, am besten jedoch nach Stürke, extrahiert. Das aus dem Extrakt isolierte Alkoholgemisch wird in die Acetylester übergeführt u. diese der wiederholten fraktionierten Dest. im Vakuum unterworfen. Nach Verseifung der einheitlich sd. Fraktionen wird fraktioniert krystallisiert. Es wurden isoliert: *n-Heptakosan*, F. 59—59,5°, *Cerylalkohol*, F. 79°, F. des Acetats 64,5°, als Hauptfraktion *Myricylalkohol*. Aus Gemisch von 1 Teil Trichloräthylen u. 5 Teilen A. krystallisiert das Acetat als weiße, seidenglänzende Blättchen, F. 74°, Kp. 311—313° (8 mm). Hieraus durch Verseifen u. nachfolgende Krystallisation aus Bzl. der reine Myricylalkohol, silberglänzende Schüppchen, F. 88°. Ausbeute 45% des rohen Carnaubawachses. Aus Analyse u. VZ. des Acetates folgt die Formel $C_{30}H_{62}O$ für den Alkohol. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **33**. 141—45. Wien.) Heller.

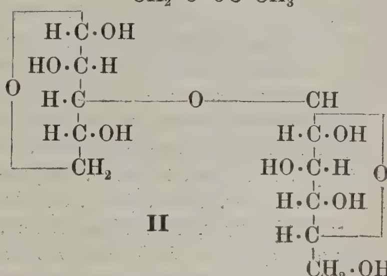
Hans v. Euler und **Arne Ölander**, *Theorie der Katalyse.* II. *Kinetik der Mutarotation.* II. (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **146**. 45; C. **1925**. II. 1950.) Vff. messen die Aktivitäts-p_H-Kurve für die Mutarotation der *α-Glucose* bei 20°, was im Zusammenhang mit den früheren, bei 5° ausgeführten Messungen zur Best. des Temp.-Koeffizienten der spezif. Reaktionsfähigkeiten der „reaktionsvermittelnden“, d. h. der Glucoseanionen u. -Kationen, führt. Die Verhältnisse werden sowohl durch Zusatz von Glycerin als auch von HCl, Na_2CO_3 u. NaCl variiert; diese Zusätze beeinflussen sowohl die Salzbildung der Glucoseionen, d. h. die Z a h l der reaktionsvermittelnden Ionen, als auch deren spezif. Reaktionsfähigkeiten. Durch Einsetzen der bekannten Dissoziationskonstanten der Glucose unter Berücksichtigung der gemessenen p_H-Werte läßt sich der Temp.-Koeffizient der spezif. Reaktionsfähigkeit der reaktionsvermittelnden Ionen errechnen. Der physikal. Sinn der spezif. Reaktionsfähigkeiten scheint darin zu liegen, daß bei einem gewissen Bruchteil der Moleküle des Ausgangsstoffes (Glucose) eine mehr oder minder starke gegenseitige Entfernung ihres positiv u. negativ geladenen Bestandteils stattgefunden hat u. daß diese Lockerung, die in gewissen Fällen bis zur völligen Trennung (Dissoziation) zu führen vermag, die erhöhte Reaktionsfähigkeit dieser Gebilde verursacht. Vff. stellen fest, daß diese spezif. Reaktionsfähigkeiten für zahlreiche Fälle von hydrolyt. Rkk., bei denen reaktionsvermittelnde Ionen auftreten, von gleicher Größenordnung sind. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 113—32.) Frankenburger.

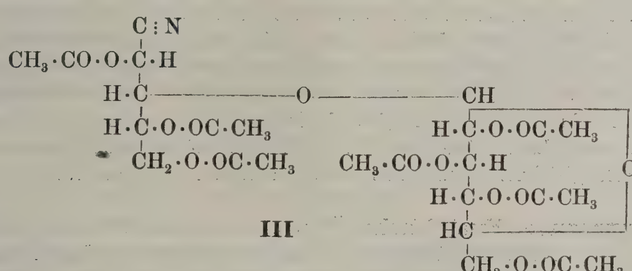
Géza Zemplén, *Abbau der reduzierenden Biosen.* I. *Direkte Konstitutionsermittlung der Cellobiose.* Um die Unsicherheiten, die bei der Methylierung der reduzierenden Biosen zu Konstitutionsbestst. auftreten können, auszuschließen, wendet Vf. zur Konst.-Ermittlung den systemat. Abbau der Biosen an. Verss. ergaben, daß die Oximbildung bei den Biosen n. verläuft, ohne zu krystallisierten Verbb. zu führen. In Ggw. von W.-freiem Na-Acetat erfolgt die Nitrilbildung bei der Acetylierung der Oxime. Das so dargestellte *Oktacetylcellobionsäurenitril* **I** liefert bei der Verseifung mit Na-Methylat (vgl. Zemplén u. Kunz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 1705; C. **1923**. III. 1554) unter Abspaltung der Cyangruppe als Cyannatrium u. der Acetyle als Essigester über 80% *d-Gluco-d-arabinose* **II**, die als krystallisierende Acetylverb. isoliert werden kann. Ein direkter Abbau des acetylierten Nitrils mit CH_3COOAg führte nicht zum Ziel. Die Acetylierung der Glucoarabinose ergab 3 Heptacetylverbb.; A vom F. 196° u. $[\alpha]_D = -16,9°$ (Chlf.), B vom F. 157—161° u. $[\alpha]_D = -50,24°$ (Chlf.) u. C vom F. 105,5—106° u. $[\alpha]_D = +12,0°$ (Chlf.). Alle 3 Verbb. geben bei der Verseifung dieselbe Glucoarabinose u. dasselbe Glucoarabinosephenylosazon. Die sirupöse Glucoarabinose gibt mit NH_2OH ein Oxim u. dieses mit Acetanhydrid u. W.-freiem Na-Acetat teilweise das *acetylierte Nitril der Glucoarabonsäure* **III**. Der Abbau dieses Prod. zur *d-Glucoerythrose* **IV** ergab eine zur Osazonbildung nicht mehr befähigte Biose, woraus die Konst. der Cellobiose gemäß Formel **V** folgt.

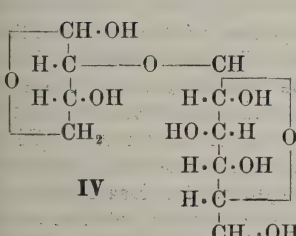
Versuche. Fügt man unter Schütteln zu einer eiskalten Chlf.-Lsg. der Oktaacetylcellobiose eine ebensolche Na-Methylatlsg. hinzu, so scheidet sich bald die

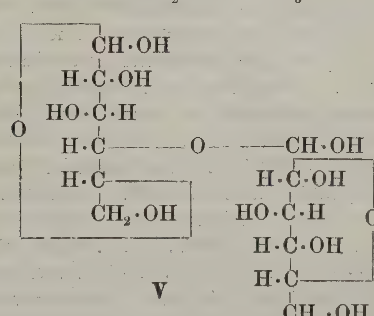

I

Natriummethylat - Additionsverb. als gelatinöse M. aus. Der Zusatz von kleinen Portionen Eiswasser bewirkt die Lsg. der Additionsverb. unter Abspaltung von Essigester. Die *Cellobiose* krystallisiert nach Einrühren des resultierenden Sirups in warmen, absol. A. u. ist ohne weiteres zur Nitrildarst. geeignet. — Zur Darst. des *Oktaacetylcellobion-*


II


III


IV


V

säurenitrils, $C_{28}H_{37}O_{18}N$, wird alkoh. Hydroxylaminlsg. in kleinen Portionen zu einer wss. Cellobioselsg. auf dem W.-Bad hinzugefügt. Bei vorsichtiger Behandlung mit Acetanhydrid u. Na-Acetat auf dem W.-Bad resultiert das acetylierte Nitril als Öl, das nach W.-Zusatz erstarrt. Aus h. A. Nadeln. F. 132°. Ausbeute 50% der Theorie. $[\alpha]_D^{18,5} = +34,3°$ (Chlf.). — Aus den ersten Mutterlaugen des Oktaacetylcellobionsäurenitrils resultiert *Oktaacetylcellobioseantioxim*, $C_{28}H_{39}O_{13}N$, aus A. Nädelchen.

F. 165°. Diese Substanz kann durch Acetylierung nicht in das Nitril übergeführt werden. $[\alpha]_D^{19} = -7{,}9^0$ (Chlf.). — Der Abbau des Oktaacetylcellobionsäurenitrils mit CH_3ONa liefert nach Abscheidung des HCN als AgCN *Glucoarabinose*, die mit Acetanhydrid u. W.-freiem Na-Acetat auf dem W.-Bad ein Öl liefert, das in W. krystallin erstarrt. Die Chlf.-Lsg. dieses Prod. enthält die *Heptaacetylglucoarabinose A*, $C_{25}H_{34}O_{17}$. Aus A., Nadeln, F. 196°, $[\alpha]_D^{16} = -16{,}95^0$ (Chlf.). Die Drehung der Glucoarabinose wurde nach Verseifung des Acetylderiv. zu $[\alpha]_D = -99{,}8^0$ in W. bestimmt (Enddrehung). — *Glucoarabinosephenylosazon*, $C_{23}H_{30}O_8N_4$, aus h. A., gelbe Nadeln, F. ca. 210° (Zers.). — Nach der Hydrolyse der bei der Verseifung entstehenden Glucoarabinose wurde die Arabinose als *d-Arabinosediphenylhydrazon*, F. 204°, u. die Glucose als *Phenylglucosazon*, F. ca. 205°, identifiziert. — Aus den Mutterlaugen der Heptaacetylglucoarabinose A resultieren 2 weitere Heptaacetylglucoarabinosen, B aus h. A., Nadeln vom F. 157—161° u. $[\alpha]_D^{16} = -50{,}25^0$ (Chlf.), u. C aus A. + Ä. + PAe., Prismen, F. 105,5—106°, $[\alpha]_D^{16} = +12{,}0^0$ (Chlf.). — Die Mutterlaugen der 3 krystallinen Heptaacetylglucoarabinosen enthalten ein Gemisch amorpher Heptaacetylglucoarabinosen; ihre Verseifung liefert die gleiche Glucoarabinose wie die der krystallisierten Präparate. — Das aus der Glucoarabinose dargestellte *Heptacetylglucoarabonsäurenitril* wurde unter den beim Abbau des Oktaacetylcellobionsäurenitrils angegebenen Bedingungen verseift. Die gebildete *Glucoerythrose* liefert nach der Hydrolyse mit verd. Säure u. folgender Einw. von Phenylhydrazin *Erythrosazon* u. *Glucosazon*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1254—66. Budapest, Techn. Hochsch.) Ber.

R. O. Herzog, *Bemerkungen zu der Mitteilung von E. Ott: „Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren organischen Substanzen zum Zwecke einer Abgrenzung des Molekulargewichts derselben.“* Es wird festgestellt, daß die von Ott (Physikal. Ztschr. **27**. 174; C. **1926**. I. 3028) mitgeteilten Ergebnisse über die maximalen Molekulargrößen auf Grund des augenblicklichen Standes der Röntgenanalyse, nicht als sicher angenommen werden können, sondern nur größenordnungsmäßig gewertet werden können. Ferner wird ein Irrtum betreffend die Bestätigung eines Wertes dahin aufgeklärt, daß es sich nur um die Auffindung einer Tatsache handelte, die Scherrer gleichzeitig ebenfalls entdeckt hatte. (Physikal. Ztschr. **27**. 378 bis 379.) Haase.

Max Bergmann und **Ewald Knehe**, *Über ein assoziierendes Hexosan.* Pringsheims Ansicht von der Existenzmöglichkeit des Elementarkörpers des Lichenins, Lichosan (Pringsheim, Knoll u. Kasten, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2135; C. **1926**. I. 622), läßt sich nicht aufrechterhalten. Die nach den angegebenen Verff. dargestellten u. über P_2O_5 bei 78° vollständig getrockneten Präparate zeigten ein Mol.-Gew. von 575—622. Die schonende Acetylierung mit Pyridin + $(CH_3CO)_2O$ führt zu einer molekulardispergierenden *Triacetylverb.*, die bei der Spaltung wieder eine Verb. liefert, deren Mol.-Gew. 583 u. 670, dem dreifachen eines völlig dispergierenden Hexoseanhydrids entspricht. Es entsteht jedoch keine Cellobiose durch Zusammenlagerung labiler Lichosan-Moll. Das von den Vff. zum Unterschied von Pringsheims unreinem Lichosan *Lichohexosan* genannte Präparat reagiert nicht mit $C_6H_5NHNH_2$ u. mit 1%ig. methylalkoh. HCl u. bildet bei der Acetolyse Cellobioseacetat. Es handelt sich daher offenbar um ein nicht reduzierendes Polysaccharid. Das Lichohexosan steht in der Festigkeit seines übermolekularen Zusammenschlusses zwischen den einfachen Zuckern u. den bisher bekannten Monoseanhydriden einerseits u. dem unl. Cellobioseanhydrid u. den natürlichen komplexen Kohlenhydraten andererseits. Schon eine geringe Beimengung von Asche genügt, um die Aggregationstendenz des Hexosans herabzusetzen u. in wss. Lsg. Mol.-Gew. von etwa 200 zu geben. Im Zusammenhang damit stehen analoge Feststellungen bei den Proteinen, z. B. die Unlöslichkeit aschefreier Gelatine (M. H. Fischer, Seifen u. Eiweißstoffe, deutsche Ausgabe von J. Matula, Dresden-Leipzig 1922, Verlag Th. Steinkopf, S. 139, Anm.) u. die W.-

Löslichkeit der Globuline bei Ggw. von Salzen. Das Lichohexosan erinnert daran, daß sich die Verbb., welche man als „nicht zuckerähnliche Polysaccharide“ zusammenfaßt, weniger durch das Vorhandensein von Saccharidbindungen kennzeichnen, als durch den Widerstand, den sie der Aufteilung in den molekularen Zustand entgegensetzen. Vff. bringen daher hierfür die Bezeichnung *komplexe Kohlenhydrate* in Erwägung, betonend, daß eine ununterbrochene Reihe von den bimolekularen einfachen Oxyaldehyden u. Oxyketonen u. ihren „assoziierten“ Lactoliden über das Lichohexosan u. das unl. Cellobioseanhydrid zu Inulin, Stärke u. Cellulose führt. Die Annahme einer gleichen Struktur für Lichenin u. Lichosan bezw. Lichohexosan scheint unbewiesen, ja unwahrscheinlich. — *Lichohexosantriacetat*, $C_{12}H_{16}O_8$. B. durch 2-tägige Einw. von $(CH_3CO)_2O$ auf rohes Hexosan in Pyridinlsg. bei 37°. Die mit W. abgeschiedene Verb. wurde aus Essigester + PAe. u. aus A. umgefällt. Gelbe mikroskop. Nädelchen, sll. in Chlf., Essigester u. Aceton, wl. in Eg., h. CH_3OH u. A., wl. in Pyridin, Bzl. u. PAe. Sintert bei 145°. F. 180—182°. Mol.-Gew. in Eg. 264—278. $[\alpha]_D^{22}$ in Chlf. = —18,9 u. —19,5°. Bei 2-tägigem Schütteln mit alkoh. KOH entsteht *Lichohexosan* $(C_6H_{10}O_5)_x$, welches in der alkoh. Lsg. als flockige Masse suspendiert bleibt. Man neutralisiert mit Essigsäure, filtriert von der klebrigen Masse u. zerreibt diese mit A. Geringe Mengen von Asche werden mit h. CH_3OH ausgekocht. Fehlingsche Lsg. u. alkal. NaOJ-Lsg. werden nicht reduziert. 1%ig. methylalkoh. HCl löst nicht, kein Phenylhydrazon. Die Mol.-Geww. in wss. Lsgg. schwankten zwischen 583—628 u. stiegen etwas beim Aufbewahren der wss. Lsg., sanken jedoch unter dem dispergierenden Einfluß von 2% CH_3COOK auf 220. Beim kurzen Erwärmen auf 115° des Lichohexosans mit $(CH_3CO)_2O$ + H_2SO_4 entsteht *Oktacetylcellobiose*, F. 224°. (LIEBIGs Ann. **448**. 76—89). GUGGENHEIM.

C. J. Enklaar, *Über Regelmäßigkeiten im Schmelzpunkte und Siedepunkte von Methylquecksilbersalzen und den zugehörigen Säuren, sowie die Struktur der Blausäure und der Cyanide.* (Vgl. C. **1926**. I. 1798.) Aus der Gleichung:

(Kp. von HCl [—82,9°] — Kp. von HBr [—68,7°]) : (Kp. von HCl — Kp. von HX) =
f·(F. von CH_3HgCl [169°] — F. von CH_3HgBr [160°]) :
(F. von CH_3HgCl — F. von CH_3HgX) ,

wobei X J oder Cy sein kann u. *f* nach Ersatz von X durch J [F. für CH_3HgJ 144,5°] zu 0,809 berechnet wurde, findet der Vf. bei Verwendung des F. 90,5 für CH_3HgCy den zugehörigen Kp. der Blausäure zu 70,8°. Wird für CH_3HgX der F. der zu der labilen Blausäure (vgl. C. **1926**. I. 1798) gehörigen Verb. CH_3HgCy mit 60° eingesetzt, so ergibt sich für den Kp. der Blausäure 129,7°. Nach Ansicht des Vfs. muß der Kp. der H·C≡N bei 69° liegen, weil die Kpp. mehrerer Nitrile nahe beim Kp. der Chloride liegen, die an Stelle von ≡N Cl_3 enthalten. (CH_3·C≡N, Kp. 81,5°; CH_3CCl_3, Kp. 74°; $HCCl_3$, Kp. 61,5°). Dieselbe Übereinstimmung findet sich zwischen den Gruppen —C≡N u. COOH. — Da der Kp. der Blausäure mit 25,5° so stark von 69° abweicht, nimmt der Vf. an, daß die gewöhnliche Blausäure größtenteils aus H—(NC)-Moll. besteht. Die in einer, die Isopurpursäurerk. liefernden Gruppe zusammengefaßten Metallsalze der Blausäure mit Ausnahme von Ag, Hg u. Cu, leiten sich wahrscheinlich ganz oder teilweise von H(NC) auf n. Weise ab. Die genannten u. einige andere Metalle (darunter Pd) bilden dann eine 2. Gruppe, von der erwartet wird, daß ihre Salze den Nitriltypus besitzen, z. B. CH_3Hg·(C≡N). Der mit dem F. 60° dieser Verb. berechnete Kp. der Blausäure (129,7°) stimmt so gut mit dem von NEF (LIEBIGs Ann. **287**. 338 [1895]) für Dicyanwasserstoffsäure gefundenen überein (120—125°), daß der Vf. die Formel $(H·C≡N)_2$ oder $H_2(CN)_2$ für die labile Blau- oder Isocyanwasserstoffsäure für sehr wahrscheinlich hält. Von dieser, durch Erhitzen von Ferrocyanwasserstoffsäure entstandenen, dimeren zweibas. Säure leiten sich $HgCy_2$, AgCy u. $PdCy_2$ ab. Ob die von ihm erhaltene Säure mit der dimeren Nefschen Säure ident. ist, entscheidet der Vf. noch nicht. Er findet keine Übereinstimmung zwischen den Kpp. der Säuren,

die NaCy u. KCy zugrunde liegen. Der Kp. der KCy zugehörigen Säure berechnet sich nach einer der obigen analogen Formel zu 18°, woraus auf gewöhnliche Blausäure H(NC) zu schließen ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 414—16. Den Haag.) Harms.

Rudolf Andreasch, *Über Carbamid- und Guanidinderivate der Sulfofettsäuren*. IV. (III. vgl. Monatshefte f. Chemie **46**. 23; C. **1926**. I. 2355.) In Halogenfettsäureestern läßt sich das Halogen durch SO_3H ersetzen. Führt man sodann das CO_2R in $CONH_2$ über, so resultieren die früher (2. u. 3. Mitt.) durch Austausch des Halogens in den Halogenfettsäureamiden gegen SO_3H erhaltenen Verbb. — *Sulfoessigsäuremonoäthylester.* Aus Chloressigester u. K_2SO_3 in W. u. etwas A. (Wasserbad) als *K-Salz,* $CH_2(SO_3K)\cdot CO_2C_2H_5$, mkr. Nadeln u. Platten, F. 183°, ll. in W., etwas l. in sd. A. Gibt mit NH_4OH *acetamidsulfonsaures K,* $C_2H_4O_4NSK$. — *α-Sulfopropionsäuremonoäthylester.* Aus α-Brompropionsäureester als *K-Salz,* $CH_3\cdot CH(SO_3K)\cdot CO_2C_2H_5$, mkr. Platten u. Wetzsteinformen, F. 214°, ll. in W. (neutral), sd. A. Leitet man in die alkoh. Lsg. NH_3, so entsteht *propionamid-α-sulfonsaures K,* $C_3H_6O_4NSK$, Tafeln. — Über *α-Sulfobuttersäureäthylester* (NH_4-Salz) vgl. Backer u. de Boer (Rac. trav. chim. Pays-Bas **43**. 297; C. **1924**. II. 171). — Weiter wurde versucht, ob sich die früher beschriebenen Sulfonsäuren der Acylharnstoffe, Acylguanidine u. Acylamide auch aus den Muttersubstanzen mit $ClSO_3H$ darstellen lassen. Verss. mit Acetamid u. Acetylharnstoff waren erfolglos; ersteres lieferte nur Sulfoessigsäure. Dagegen wurden aus den Acylguanidinen die erwarteten Verbb. erhalten. Diese, früher als Guanidosulfofettsäuren beschrieben, werden jetzt als Iminoallophanylderivv. aufgefaßt. — *Acetylguanidin.* Darst. des Acetats u. Hydrochlorids nach Korndörfer (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **241**. 467 [1903]). *Pikrat,* $C_3H_7ON_3$, $C_6H_3O_7N_3$, hellgelbe mkr. Sternchen aus W., F. ca. 300° (Zers.). — *Iminoallophanylmethansulfonsäure* (*Acetylguanidinsulfonsäure*), $NH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_3H$. Aus dem vorigen Acetat oder besser Hydrochlorid u. $ClSO_3H$, innerhalb 1 Stde. auf 160° erhitzen, mit W. fällen, aus W. umkrystallisieren. 1 Teil löst sich bei 20° in 1452, bei 100° in 107 Teilen W. Wird von sd. $Ba(OH)_2$-Lsg. in *Guanidin* u. *sulfoessigsaures Ba,* $C_2H_2O_5SBa + H_2O$, gespalten. — *Sulfoessigsaures Guanidin,* $(CH_5N_3)_2$, $C_2H_4O_5S$. Aus der Säure u. Guanidincarbonat. Nadeln aus A., F. 192°, sll. in W. — *Propionylguanidinpikrat,* $C_4H_9ON_3$, $C_6H_3O_7N_3$, orangegelbe Nadeln, F. 227°, l. in h. W., sd. A. — *Iminoallophanyläthan-α-sulfonsäure* (*Propionylguanidin-α-sulfonsäure*), $NH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_3$. Aus Propionylguanidinhydrochlorid. F. 315° nach Sinterung bei 280°. Spaltung wie oben liefert *α-sulfopropionsaures Ba,* $C_3H_4O_5SBa + 2\,H_2O$. — *Butyrylguanidin.* Das *Hydrochlorid,* $C_5H_{11}ON_3$, HCl, entsteht aus Guanidinhydrochlorid u. Butyrylchlorid (Rohr, 105°); Nadeln aus A., sll. in W., A., Aceton, wl. in Ä. *Pikrat,* $C_5H_{11}ON_3$, $C_6H_3O_7N_3$, mkr. Nadeln, F. ca. 225° nach Sinterung bei 200°, ll. in h. W., A. — *Iminoallophanylpropan-α-sulfonsäure* (*Butyrylguanidin-α-sulfonsäure*), $NH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CH_3$, Nadeln, F. ca. 314° nach Sinterung bei 290°. Spaltung liefert *α-sulfobuttersaures Ba,* $C_4H_6O_5\cdot SBa + 2\,H_2O$, Blättchen. — *Isobutyrylguanidin. Hydrochlorid,* $C_5H_{11}ON_3$, $HCl + H_2O$, analog dargestellt, Nadeln oder Plättchen, F. 122—123° (wasserfrei), sll. in W., A. *Pikrat,* $C_5H_{11}ON_3$, $C_6H_3O_7N_3$, hochgelbe Nädelchen, F. über 300° (Zers.), ll. in h. W., wl. in A. *Chloroplatinat,* $(C_5H_{12}ON_3)_2PtCl_6$, orangegelbe Plättchen oder Körner, F. ca. 203° unter Gasentw. — *β-[Iminoallophanyl]-propan-β-sulfonsäure* (*Isobutyrylguanidin-α-sulfonsäure*), $NH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot C(SO_3H)(CH_3)_2$, Nadeln oder Schüppchen, F. 325° (nicht 168°, wie in der 3. Mitt. angegeben). 1 Teil löst sich bei 20° in 75, bei 100° in 9,92 Teilen W. Spaltung liefert *α-sulfoisobuttersaures Ba,* $C_4H_6O_5\cdot SBa + 3\,H_2O$. Vf. hat früher (Monatshefte f. Chemie **8**. 411 [1887]) dasselbe Salz mit $4\,H_2O$ beschrieben; ein noch vorhandenes Präparat desselben bildete nach nochmaligem Umkrystallisieren feine Nadelrosetten mit $4\,H_2O$, nach zweimaligem Umkrystallisieren jedoch dicke Nadeln mit $3\,H_2O$. Rückverwandlung in das Salz mit

$4H_2O$ gelang nicht. (Monatshefte f. Chemie **46**. 639—47. 1925. Graz, Techn. Hochschule.) Lindenbaum.

Samuel Coffey, *Die Mercurierung aromatischer Verbindungen und ihre Übertragung auf die Substitution im Benzolring.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **1926**. 637; C. **1926**. I. 3221.) Vf. bespricht die Tatsache, daß Benzoesäure, Nitrobenzol, die 3 Nitrotoluole, Benzophenon u. ihre Derivv. bei der Mercurierung beträchtliche Mengen von o-Verbb. geben, während Brombenzol u. Toluol wieder m-Mercuriverbb. liefern. Dieses Verh. läßt sich mit den bisherigen Anschauungen nicht vereinbaren. Hollemans Substitutionstheorie besagt, daß der Ort des Eintritts einer neuen Gruppe unabhängig von ihrer Natur nur durch den dirigierenden Einfluß des bereits vorhandenen Substituenten bestimmt wird. Vf. kommt jedoch mit Dimroth zu dem Schluß, daß das Gesetz von der Erhaltung des Substitutionstypus nicht aufrechterhalten werden kann; der Typ ist nicht nur durch den schon vorhandenen Substituenten bedingt, sondern beruht auf einer Wechselwrkg. zwischen dem vorhandenen u. dem eintretenden Substituenten. (Chem. Weekblad **23**. 194—96. Crumpsall, Manchester.) Raecke.

Linus Pauling, *Das dynamische Modell der chemischen Bindung und seine Anwendung auf die Struktur des Benzols.* Die auf dem Bohrschen Atommodell fußende, von Knorr (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **129**. 109; C. **1924**. I. 389) aufgestellte Hypothese der chem. Bindung u. dessen Anordnung der Elektronenbahnen in Molekülen wird vom Vf. eingehend dargest. u. durch Anwendung auf das Mol. des *Bzl.* erweitert. Die für das Bzl. vorgeschlagene Elektronenstruktur wird durch nebenst. Fig. 1 diagrammat. wiedergegeben. Die inneren schwarzen Punkte stellen C-Kerne mit ihren beiden K-Elektroden dar, die äußeren schwarzen Punkte H-Kerne. Die Kurven um die Kerne stellen Bahnen von je 2 Elektronen dar, die um die beiden Kerne rotieren, welche die Bahnen einschließen. Alle 6 C-Atome u. alle 6 H-Atome liegen in derselben Ebene, an den Ecken zweier ähnlicher regulärer Sechsecke. Die ungewöhnliche Stabilität der aromat. Verbb. im Vergleich zu den gewöhnlichen ungesätt. Verbb. wird der Stabilität der Gruppe der 6 langen, sich im Innern kreuzenden Bahnen zugeschrieben. Bei der teilweisen Red. zu Dihydro- u. Tetrahydroderivv. werden diese Bahnen gestört u. gewöhnliche ungesätt. Verbb. gebildet. Die Symmetrie des Benzolrings ist von der Gruppe D_{6h}, dementsprechend sind auch alle monosubstituierten u. alle o-disubstituierten Derivv. ident. Jedes C-Atom ist mit seinem p-C-Atom direkt verbunden, aber nicht direkt mit den m-C-Atomen. Bei diesem Mechanismus kann ein Substituent die p-Lage direkt beeinflussen. Diese Eigenschaft unterscheidet dieses Modell für das Bzl.-Mol. von allen übrigen mit Ausnahme von dem von Claus längst vor der modernen Atomtheorie aufgestellten. Dieses alte Modell erweist sich vom Standpunkt der Elektronentheorie aus als richtig. Analoge Elektronenstrukturformeln werden für *Naphthalin* u. *Anthracen* aufgestellt, die mit den chem. Eigenschaften dieser Verbb. im Einklang stehen. Daten über Krystallstruktur u. Molekülgröße werden angeführt, welche die vorgeschlagenen Molekularstrukturen stützen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1132—43. Pasadena [Cal.], Inst. of Technology.) Josephy



Fig. 1.

Lee Irvin Smith und **F. J. Dobrovolny**, *Eine Studie der Methylierung von Xylol. Die Darstellung von Durol, Pentamethylbenzol und Hexamethylbenzol.* Als Ausgangsmaterial diente das handelsübliche Gemisch der homologen Xylole. (Kp. 135—140°, ca. 70% m-Xylol.) Die Methylierung erfolgte nach Friedel-Crafts bei W.-Badtemp., wobei CH_3Cl unter leichtem Überdruck (10 cm Hg) in die Xylol-$AlCl_3$-Mischung geleitet wurde. Die Methylierung erfolgte, besonders am Anfang der Rk. sehr leicht u. konnte so geleitet werden, daß in der Hauptsache *Tri-*, *Tetra-* oder *Pentamethylbenzole* als Hauptprodd. entstanden. Den Vff. kam es auf größere Mengen Durol an, u. es gelang, dieses so anzureichern, daß es sich bei mindestens —10° aus der betreffenden

Fraktion ausfrieren ließ. Durch Wiederholung der Operation mit den Mutterlaugen konnte eine Endausbeute von ca. 35% Durol, bezogen auf Xylol, erhalten werden. Die Darst. größerer Mengen *Hexamethylbenzol* gelingt nur durch schnelle (3 Stdn.) Methylierung (reichlicher $AlCl_3$-Zusatz!) von Pentamethylbenzol u. schnelle Vakuumdest., da anderenfalls zu starke Verharzung eintritt. Die Rohausbeute betrug 48%.

Versuche. Von größter Bedeutung ist abs. Reinheit des $AlCl_3$, da sonst die Absorption zu langsam verläuft u. in der Hauptsache Harze entstehen. CH_3Cl wurde aus NaCl, H_2SO_4 u. CH_3OH in so großen Gefäßen entwickelt, daß bei der langen Dauer der Verss. (bis 100 Stdn.) nur zweimal nachgefüllt zu werden brauchte. Auf 30 g Äquivalente Xylol wurden ca. 6,7 $AlCl_3$ u. ca. 120 g-Äquivalente CH_3Cl genommen, um die Höchstausbeute an Tetramethylbenzol zu erzielen. $^1/_4$—$^1/_2$ der berechneten Menge CH_3Cl wird äußerst schnell absorbiert, der Rest sehr langsam. *Durol* wird fast rein erhalten. Es ist sehr flüchtig mit A.-Dämpfen u. schon an der Luft. F. 80°. *Pentamethylbenzol* entstand bei Verwendung von Xylol: $AlCl_3 = 3:2$ u. großem Überschuß an CH_3Cl mit 33% Ausbeute. *Hexamethylbenzol* wird in kleineren Mengen (bis 25 g) am besten aus A., in größeren aus Ä. + A. oder Bzl. u. A. umkrystallisiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1413—19.) Harms.

Lee Irvin Smith und **F. J. Dobrovolny**, *Durochinon und einige Derivate des Durols.* Die beste bisher bekannte Methode zur Darst. von Durochinon (vgl. Nef, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 2806 [1885]. Liebigs Ann. **237**. 5 [1887]) wurde in ihren Einzelheiten nachgeprüft, um die Ausbeuten zu verbessern. *Dinitrodurol* konnte mit durchschnittlich 80% Ausbeute durch vorsichtige Nitrierung kleinerer Mengen Durol (0,1 Mol.), in Chlf.-Lsg. mit konz. H_2SO_4 gerührt, u. sofortiges Eingießen in Na_2CO_3-Lsg. erhalten werden. Die Reinheit des Durols ist für die Ausbeute sehr wesentlich. — *Diaminodurol* bezw. dessen *Diacetat* brauchten nicht rein hergestellt zu werden, da schon die Oxydation des Sn-Doppelsalzes sehr gute Ausbeuten gab. Es hat die Zus.:

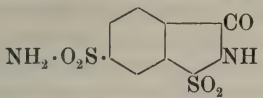
$$2C_{10}H_{12}(NH_2 \cdot HCl)_2 + SnCl_4 = C_{20}H_{36}N_4Cl_8Sn\,,$$

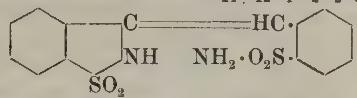
glänzende, fast farblose Tafeln. Ausbeute 85% der Theorie. Die Oxydation mit konz., schwach salzsaurer $FeCl_3$-Lsg. gab Durchschnittsausbeuten von 85% *Durochinon*, bezogen auf Nitrodurol, so daß die Endausbeute 67—70% des Durols beträgt. Für das *Hydrochinon* wurde, abweichend von allen Literaturangaben F. 233° gefunden (leichtes Sintern um 220°). *Diacetat*, $C_{14}H_{18}O_4$, F. 207°, *Dibromid*, $C_{10}H_{12}O_2Br$, F. 73 bis 74°. Die von Bugheimer u. Hankel (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2172 [1896]) dem *Didurochinon* zugeschriebene Konstitutionsformel wird von den Vff. angezweifelt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1420—23. Minneapolis [Minnesota], Univ.) Harms.

Ronald Rumsey Widdowson, *Einige Organosiliciumverbindungen.* Vf. schlägt nach eingehender Unters. der Resultate von Hart (Rep. Brit. Assoc. **1887**. 661) vor, die Verbb. *Dichlorsilicoäthylen*, *Trimethylensiliciumdichlorid*, *Trimethylensiliciumoxyd* u. *Di-o-diphenylensilicium* aus der Literatur zu streichen. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 958—59. Nottingham, Univ. Coll.) Taube.

Walther Herzog, *Über einige Beobachtungen auf dem Saccharingebiete.* Über die Gewinnung von *o*- u. *p-Toluolsulfamid* aus den Amidrückständen bei der Saccharinfabrikation vgl. D. R. P. 373 848; C. **1925**. I. 1807. — Bei energischerer Chlorsulfonierung des Toluols — besonders scheinbar dann, wenn die techn. $ClSO_3H$ etwas SO_3 enthält — entsteht *Toluol-2,4-disulfochlorid* u. aus diesem bei der Amidierung *Toluol-2,4-disulfamid*, $C_7H_{10}O_4N_2S_2$, aus W., F. 190—191° (korr), während in der Literatur 185—186° angegeben ist. Es bleibt, da in A. ll., in den Amidrückständen u. fällt bei deren Aufarbeitung (l. c.), da stärker sauer, bei der Säuerung als letzte Fraktion aus. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ liefert es *Sulfaminosaccharin*, $C_7H_6O_5N_2S_2$ (I.), das nicht süß schmeckt u. daher die Süßstoffausbeute schmälert. — Ferner hat Vf. die Natur des bei der alkal. Oxydation des o-Toluolsulfamids entstehenden „*Oxydationsbitterstoffs*“ aufgeklärt. Da dieser bei der Hydrolyse in o-Sulfaminobenzoe-

säure u. o-Toluolsulfamid zerfällt, so war anzunehmen, daß ihm Formel II. zukommt. Dies hat sich als richtig erwiesen. Der Stoff reichert sich, da in Alkali ll., in den Mutterlaugen der Krystallose (Saccharinnatrium) an u. wird durch Säure zusammen mit Saccharin u. p-Sulfaminobenzoesäure als stark käsiger Nd. ausgefällt. Nach Auskochen mit W. liefern die Filtrate seidige Nadeln der Formel $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2$ (II.),

I. 

II. 

aus W., F. 246—247° (korr.), von enorm bitterem Geschmack. *Mono-Na-Salz* fällt aus alkal. Lsg. mit konz. NaOH aus, wird mit Ä. gewaschen u. aus A. umkrystallisiert. Verss., II. aus Saccharinnatrium u. o-Toluolsulfamid zu synthetisieren, schlugen fehl. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 728—29.) Lindenbaum.

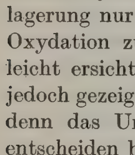
Jakob Pollak und **Erich Gebauer-Fülnegg**, *Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole.* II. **Eugen Blumenstock**, *Über Derivate des Resorcins.* (I. vgl. S. 22.) Mit *Resorcin* reagiert *Chlorsulfonsäure* je nach den Versuchsbedingungen verschieden. Bei gemäßigter Einw. entsteht die *4,6-Disulfonsäure.* Konst.-Best. durch Überführung mit PCl_5 in *1,3-Dichlorbenzol-4,6-disulfochlorid* (Pollak u. Wienerberger, Monatshefte f. Chemie **35**. 1467 [1914]). Unter etwas schärferen Bedingungen erhält man das *4,6-Disulfochlorid* u. weiter das *2,4,6-Trisulfochlorid.* Ersteres wurde ebenfalls in obiges 1,3-Dichlorderiv. übergeführt. Aus letzterem entsteht nicht das Dichlorbenzoltrisulfochlorid, sondern ein *Trichlorbenzoldisulfochlorid,* indem eine SO_2Cl-Gruppe, wahrscheinlich die zwischen den OH-Gruppen stehende, gegen Cl ausgetauscht wird. Das Di- u. Trisulfochlorid des Resorcins zeichnen sich durch auffallend leichte Verseifbarkeit aus, eine Folge der durch die OH-Gruppen bedingten Löslichkeit in W. In der Kalischmelze liefern sie kleine Mengen *Phloroglucin.* Mit Anilin setzen sie sich zu den entsprechenden *Sulfaniliden* um. Interesse verdient das Verh. des *4,6-Disulfanilids* gegen diazotiertes p-Nitroanilin, indem der Diazorest nicht wie sonst bei Sulfaniliden (vgl. Witt u. Schmitt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 2374 [1894]) mit einem der Anilinreste kuppelt, sondern zwischen die OH-Gruppen des Resorcinkerns tritt, denn der Farbstoff besitzt eine ähnliche Nuance wie der analoge aus Resorcin selbst. Daß die Sulfanilidgruppen in der Tat für die Farbstoffbildung nicht in Betracht kommen, folgt daraus, daß das *1,3-Dichlorbenzol-4,6-disulfanilid* überhaupt nicht kuppelt, offenbar infolge Fehlens der wirksamen OH-Gruppen. — Bei noch stärkerer Einw. der $ClSO_3H$ auf Resorcin werden sämtliche SO_2Cl-Gruppen durch Cl verdrängt, gleichzeitig tritt Oxydation ein unter B. von *Trichlorchinon* u. *Chloranil.* Bei sehr langer Versuchsdauer ist *Hexachlorbenzol* das einzige Rk.-Prod. Dieses bildet sich auch aus Chloranil, welches demnach als Zwischenprod. anzusehen ist. — B. von Sulfonyliden (1. Mitt.) wurde nicht beobachtet.

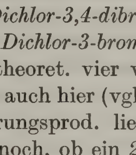
Versuche. *Resorcin-4,6-disulfonsäure.* Durch Zutropfen von 15 g $ClSO_3H$ zu 7 g Resorcin in CS_2. Sehr hygroskop. — *1,3-Dichlorbenzol-4,6-disulfochlorid,* $C_6H_2O_4Cl_4S_2$. K-Salz des vorigen mit PCl_5 auf 130—140° erhitzen, in W. gießen, in Ä. aufnehmen. Nadeln aus Lg., F. 122—123°. — *Resorcin-4,6-disulfochlorid,* $C_6H_4O_6Cl_2S_2$. 5 g Resorcin in 50 g $ClSO_3H$ eintragen (Temp. steigt auf 80—90°), in 3—400 ccm konz. HCl gießen. Prismen aus CS_2, F. 178—179°, swl. in CS_2, in W., A., Aceton unter Verseifung l. Färbung mit $FeCl_3$ tiefrot. Beim Lösen in W. werden sofort 96%, der Rest innerhalb einer Stde. verseift. Rk. mit PCl_5 wie oben. — *Resorcin-4,6-disulfanilid,* $C_{18}H_{16}O_6N_2S_2$. Aus dem vorigen mit Anilin in Ä. Nadeln aus A., F. 262°, ll. in A., Aceton, Lauge, wl. in Ä. Färbung mit $FeCl_3$ braun. — *Resorcin-4,6-disulfamid,* $C_6H_8O_6N_2S_2$. Durch Erhitzen mit $(NH_4)_2CO_3$ u. NH_4OH. In A.-W. lösen, einengen, Prod. mit A. auskochen. Schm. nicht bei 300°, meist unl., l. in W., h. HCl, KOH. Färbung mit $FeCl_3$ dunkelrot. — *Farbstoff* $C_{24}H_{19}O_8N_5S_2$. Zur alkal. Lsg. des Disulfanilids gibt man p-Nitro-

phenyldiazoniumlsg. Rote Nadeln aus Lg.-Aceton, F. 246—247°, l. in KOH. — *1,3-Dichlorbenzol-4,6-disulfanilid*, $C_{18}H_{14}O_4N_2Cl_2S_2$. Aus obigem Dichlorbenzoldisulfochlorid. Aus verd. A., F. 235°, ll. in A., Aceton, KOH, unl. in W. Keine $FeCl_3$-Rk. — *Resorcin-2,4,6-trisulfochlorid*, $C_6H_3O_8Cl_3S_3$. Aus 5 g Resorcin in 250 g $ClSO_3H$ (110° Badtemp., 2 Stdn.), dann in konz. HCl. Nadeln aus CS_2, F. 168°, ll. in Ä., wl. in CS_2, sll. in W. unter völliger Verseifung. Färbung mit $FeCl_3$ dunkelrot. — *Resorcin-2,4,6-trisulfanilid*, $C_{24}H_{21}O_8N_3S_3$, F. 243° (Rohprod.), wl. außer in Aceton, nicht umkrystallisierbar. Färbung mit $FeCl_3$ rotbraun. — *1,2,3-Trichlorbenzol-4,6-disulfochlorid*, $C_6HO_4Cl_5S_2$. Aus dem Trisulfochlorid u. PCl_5 wie oben. Nadeln aus Bzl.-Bzn., noch besser durch Sublimation, F. 175°, meist ll. Keine $FeCl_3$-Rk. — *1,2,3-Trichlorbenzol-4,6-disulfanilid*, $C_{18}H_{13}O_4N_2Cl_3S_2$, aus KOH + Säure, amorph, gefärbt, F. 100—110°, nicht ganz rein. — Erhitzt man 5 g Resorcin mit 200 g $ClSO_3H$ 25 Stdn. bei 150—160° Badtemp., wobei ein Teil der Säure abdest., u. gießt in W., so erhält man durch *Trichlorchinon* verunreinigtes *Chloranil*, F. ca. 255°. — 5 g Resorcin u. 500 g $ClSO_3H$ (160—170°, 110 Stdn., Kolben bedecken!) liefern *Hexachlorbenzol*, Nadeln aus A., F. 228°. (Monatshefte f. Chemie **46**. 499—514. 1925. Wien, Univ.) Lindenbaum.

Moritz Kohn und **Severin Sußmann**, *Über einige Tri- und Tetrahalogenphenole.* 18. Mitt. *über Bromphenole.* (17. vgl. Kohn u. Schwarz, Monatshefte f. Chemie **46**. 347; C. **1926**. I. 3143.) Im *2,3,4,6-Tetrabromphenol* wird mittels HNO_2 ein zum OH o-ständiges Br durch NO_2 ersetzt. Dieselbe Verb. entsteht bei der Entmethylierung des von Kohn u. Strassmann (9. Mitt.) vom m-Bromphenol aus dargestellten Tribrom-o-nitroanisols. Ihre Konst. als *2,3,4-Tribrom-6-nitrophenol* folgt daraus, daß sie u. das Anisol ident. sind mit den von Jackson u. Fiske (C. **1903**. II. 355) auf andere Art erhaltenen Verbb. Im Tetrabromphenol wird also das freistehende Br gegen NO_2 ausgetauscht. Das Bromierungsprod. des m-Bromphenols ist damit unzweifelhaft als *2,3,4-Tribromphenol* erkannt. — Einige gemischte *2,4,6-Trihalogenphenole* wurden dargestellt u. zu weiteren Umsetzungen benutzt. — Um in das 2,4- u. 2,6-Dichlorphenol zwei weitere Br-Atome einzuführen, wurde wieder das Verf. der „Ketobromierung" (Kohn u. Rosenfeld, 14. Mitt.) angewendet. Nur geht man im zweiten Falle statt von dem schwer zugänglichen 2,6-Dichlorphenol selbst besser von seinem leicht erhältlichen 4-Bromderiv. aus. Man erhält die beiden *Ketobromide* I. u. II. Daß sich II. wirklich vom 2,6-Dichlorphenol herleitet, folgt aus seiner Oxydation zu 2,6-Dichlorchinon. II. kann wegen seines symm. Baues bei der Umlagerung nur *2,6-Dichlor-3,4-dibromphenol* liefern. Beweis wie früher (14. Mitt.) durch Oxydation zu *2,6-Dichlor-3-bromchinon.* Für die Umlagerung von I. kommen, wie leicht ersichtlich, theoret. vier verschiedene Möglichkeiten in Betracht. Es hat sich jedoch gezeigt, daß auch hier (vgl. 14. Mitt.) das Br-Atom als das beweglichere wandert, denn das Umlagerungsprod. liefert bei der Oxydation ein *Dibromchlorchinon.* Zu entscheiden bleibt noch, ob ein *2,4-Dichlor-3,6-dibrom-* oder ein *2,4-Dichlor-5,6-dibromphenol* oder etwa ein Gemisch beider vorliegt. — Beide Tetrahalogenphenole wurden über die *Anisole* in die *Nitrophenole* übergeführt.

Versuche. *Tribromphenolbrom.* Darst. erheblich verbessert. Zur Lsg. von 70 g Phenol in 7 l W. gibt man Lsg. von 1000 g KBr u. 370 ccm Br in 2,5 l W., saugt nach Stehen über Nacht ab, wäscht mit sehr verd. Lauge u. trocknet auf Ton. Für das Absaugen wird eine Vorr. angegeben, die jede Belästigung ausschließt. — *2,3,4,6-Tetrabromphenol.* Aus dem vorigen mit konz. H_2SO_4 nach Benedikt. — *2,3,4,6-Tetrabromanisol* (Kohn u. Fink, Monatshefte f. Chemie **44**. 194; C. **1924**. I. 1179), $Kp._{756}$ 338—342°. — *Tribromchinon*, $C_6HO_2Br_3$. Aus Tetrabromphenol u. konz. HNO_3. Gelbe Blättchen aus A., F. 148°. — *2,3,4-Tribrom-6-nitro-*





phenol, $C_6H_2O_3NBr_3$. 1. Aus Tetrabromphenol in Eg. u. KNO_2, bis zur Lsg. erwärmen, 1½ Stdn. stehen lassen, in W. gießen. 2. Aus 2,3,4-Tribrom-6-nitroanisol (9. Mitt., F. jetzt 109°) mit 66%ig. HBr in sd. Eg. Gelbe Krystalle aus A., F. 121°. — *2,4,6-Tribromanisol* (KOHN u. FINK, l. c.). Man führt Anisol mit 2 Br_2 in CCl_4 (Zimmertemp., 48 Stdn.) in 2,4-Dibromanisol ($Kp._{15}$ 118—120°) über u. erhitzt dieses mit überschüssigem Br auf dem Wasserbad. — *2,6-Dichlor-4-bromphenol.* In die Lsg. von p-Bromphenol in Eg. leitet man 2 Cl_2, verd. mit CO_2, u. gießt in W. $Kp._{762}$ 264 bis 266°, aus verd. A., F. 68°. — *2,6-Dichlor-4-bromanisol*, $C_7H_5OCl_2Br$. Mit $(CH_3)_2SO_4$ u. Alkali. $Kp._{765}$ 250—255°, aus A., F. 68—69°. — *3,5-Dinitroderiv.*, $C_7H_3O_5N_2Cl_2Br$. In konz. HNO_3 eintragen, nach Lsg. konz. H_2SO_4 zugeben, nach 5 Min. in Eiswasser. Weiße Krystalle aus A., F. 122—123°. — *2,6-Dichlor-4-brom-3,5-dinitrophenol*, $C_6HO_5N_2Cl_2Br$. Aus dem vorigen mit HBr in sd. Eg. Nach Umfällen aus alkal. Lsg. Prismen aus verd. Eg., F. 170—172°. — *2,6-Dichlor-4-bromphenolbrom* (II.). Man löst Dichlorbromphenol in 20%ig. Lauge, gießt in mit HBr angesäuertes W., fügt Br-KBr-Lsg. zu u. läßt 5 Tage stehen. Gelber Nd., zers. sich beim Erhitzen unter Br-Abspaltung. Färbung mit KOH schmutzig grün. Eintragen in konz. HNO_3 liefert *2,6-Dichlorchinon*, aus verd. A., F. 120°. — *2,6-Dichlor-3,4-dibromphenol*, $C_6H_2OCl_2Br_2$. Durch Erhitzen von II. mit konz. H_2SO_4 bis auf 95°, nach Abkühlen in W. Nach Umfällen aus A. + W., Lauge + Säure Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 90—91°. — *2,6-Dichlor-3-bromchinon*, $C_6HO_2Cl_2Br$. Aus dem vorigen mit konz. HNO_3. Citronengelbe Blätter aus A., F. 165—166°. — *2,6-Dichlor-3,4-dibromanisol*, $C_7H_4OCl_2Br_2$, $Kp._{760}$ 309—313°, wollige Nadeln aus A., F. 73°. — *5-Nitroderiv.*, $C_7H_3O_3NCl_2Br_2$. In konz. HNO_3 lösen, sofort in Eiswasser, saure Anteile mit h. verd. Lauge entfernen. Prismen aus A., F. 85,5°. — *2,6-Dichlor-3,4-dibrom-5-nitrophenol*, $C_6HO_3NCl_2Br_2$, nach Umfällen aus alkal. Lsg. Blätter u. Tafeln aus verd. Essigsäure, F. 156—158°. — *2,6-Dijod-4-bromphenol*, $C_6H_3OBrJ_2$. Zur Lsg. von 1 Mol. p-Bromphenol in 2 Moll. stark verd. NaOH gibt man 2 Moll. stark verd. J-KJ-Lsg. u. gießt nach ½ Stde. in SO_2-Lsg. Prismen aus verd. A., F. 129—130°. — *2,6-Dijod-4-bromanisol*, $C_7H_5OBrJ_2$, Prismen aus A., F. 81°. Krystallograph. Unters. (nach **K. Hlawatsch**) vgl. Original. — *2,4-Dichlorphenol.* Aus Phenol entsprechend der Chlorierung des p-Bromphenols (vgl. oben). $Kp._{753}$ 206—208°, zu Krystallen erstarrend. — *2,4-Dichlor-6-bromanisol*, $C_7H_5OCl_2Br$. Das vorige wird in Eg. zum 6-Bromderiv. (F. 68°) bromiert u. dieses methyliert. $Kp._{749}$ 253—258°, Nadeln aus verd. A., F. 65°. — *3,5-Dinitroderiv.*, $C_7H_3O_5N_2Cl_2Br$. Darst. wie oben beim Isomeren. Nadeln aus A., F. 119—120°. — *2,4-Dichlor-6-brom-3,5-dinitrophenol*, $C_6HO_5N_2Cl_2Br$, nach Umfällen aus alkal. Lsg. Prismen aus verd. A., F. 170—171°. — *2,4-Dichlor-6-bromphenolbrom* (I.). Aus 2,4-Dichlorphenol oder dessen 6-Bromderiv. wie bei II. Mit ersterem ist die Rk. schon nach 24 Stdn. beendet. — *2,4-Dichlor-3,6 (oder 5,6)-dibromphenol*, $C_6H_2OCl_2Br_2$. Aus dem vorigen wie oben. Nach Umfällen aus alkal. Lsg. wollige Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 88—89°. Wird von konz. HNO_3 zu *2-Chlor-3,6 (oder 5,6)-dibromchinon*, gelbe Blätter aus A., F. 159°, oxydiert. — *2,4-Dichlor-3,6 (oder 5,6)-dibromanisol*, $C_7H_4OCl_2Br_2$, $Kp._{755}$ 305—312°, Nadeln aus A., F. 78,5—79,5°. — *5 (oder 3)-Nitroderiv.*, $C_7H_3O_3NCl_2Br_2$, nach Entfernung saurer Anteile Krystalle aus A., F. 99—100°. — *2,4-Dichlor-3,6 (oder 5,6)-dibrom-5 (oder 3)-nitrophenol*, $C_6HO_3NCl_2Br_2$, nach Umfällen aus alkal. Lsg. Krystalle aus verd. Essigsäure, F. 134—135°. — *2,4-Dichlor-6-jodphenol*, $C_6H_3OCl_2J$. Zur Lsg. von 2,4-Dichlorphenol in 1 Mol. stark verd. NaOH gibt man 1 Mol. J-KJ-Lsg. u. gießt nach ½ Stde. in SO_2-Lsg. Nadeln aus verd. A., F. 63°. — *2,4-Dichlor-6-jodanisol*, $C_7H_5OCl_2J$, $Kp._{756}$ 278—285°, Prismen aus A., F. 35°. — *2,4-Dibrom-6-jodphenol*, $C_6H_3OBr_2J$. Analog aus 2,4-Dibromphenol. Nadeln aus verd. A., F. 106°. — *2,4-Dibrom-6-jodanisol*, $C_7H_5OBr_2J$, Krystalle aus A., F. 76°. Krystallograph. Unters. vgl. Original. (Monatshefte f. Chemie **46**. 575—95. 1925.) LINDENBAUM.

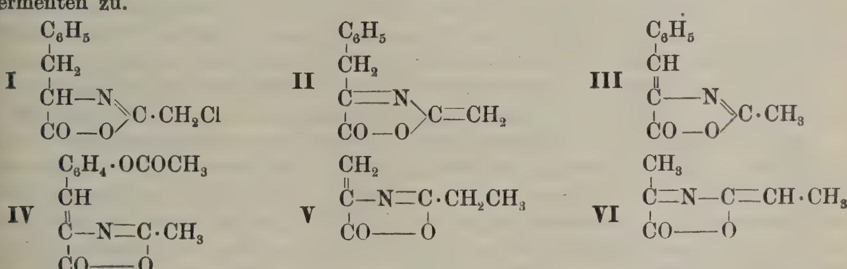
Moritz Kohn und **Alma Segel**, *Gebromte Nitro- und Dinitrokresole.* 19. Mitt. *über Bromphenole.* (18. vgl. vorst. Ref.) Vom o- u. p-Kresol aus wurden nach üblichen Verff. das *3,5-Dibrom-4,6-dinitro-o-kresol* u. *3,5-Dibrom-2,6-dinitro-p-kresol* dargestellt, Isomere der von Kohn u. Weissberg (6. Mitt.) beschriebenen Verbb. — Der *Methyläther des 2,3,5-Tribrom-p-kresols* von Zincke (Liebigs Ann. **320**. 205 [1900]) verhält sich bei der Nitrierung nicht n. Es entsteht nämlich — unter Verseifung des OCH_3 u. Ersatz eines zum OH o-ständigen Br durch NO_2 — dieselbe Verb., welche Zincke durch Einw. von HNO_2 auf das Tribromkresol erhalten hat. Nach den Erfahrungen von Kohn u. Sussmann (vorst. Ref.) dürfte das freistehende Br ausgetauscht sein, also das *2,3-Dibrom-5-nitro-p-kresol* vorliegen. — *2,4,6-Tribrom-m-kresolmethyläther* u. *2,4,6-Tribromanisol* (Kohn u. Fink, Monatshefte f. Chemie **44**. 183; C. **1924**. I. 1179) werden in n. Weise nitriert.

Versuche. *3,5-Dibrom-o-kresol* (*1-Methyl-2-oxy-3,5-dibrombenzol*). o-Kresol in Eg. (+ etwas Fe) wird mit etwas über 2 Br_2 in Eg. unter Kühlung versetzt, nach einigen Stdn. in W. gegossen. $Kp._{745}$ 263—266° unter geringer Zers., zu Nadeln erstarrend. — *Methyläther.* Mit $(CH_3)_2SO_4$ u. KOH. $Kp._{742}$ 266—269°, Nadeln aus A., F. 38°. — *4,6-Dinitroderiv.*, $C_8H_6O_5N_2Br_2$. Durch Eintragen des vorigen (4 g) in 20 ccm konz. HNO_3 (Kühlung) u. Zugabe von konz. H_2SO_4, dann in Eiswasser. Nach Extraktion mit verd. KOH Prismen aus verd. A., F. 149—151° (korr.). — *3,5-Dibrom-4,6-dinitro-o-kresol*, $C_7H_4O_5N_2Br_2$. Aus dem vorigen mit rauchender HBr in sd. Eg. Nach Umfällen aus der KOH-Lsg. Krystallrosetten aus verd. A., F. 188° (korr.). — *3,5-Dibrom-p-kresol.* Darst. analog. $Kp._{738}$ 268—271° unter geringer Zers., völlig erstarrend. — *Methyläther*, $Kp._{746}$ 262—266°, bisher nicht krystallisierend. — *2,6-Dinitroderiv.*, $C_8H_6O_5N_2Br_2$, Nadeln aus A., F. 172° (korr.). — *3,5-Dibrom-2,6-dinitro-p-kresol*, $C_7H_4O_5N_2Br_2$, nach Umfällen aus der NaOH-Lsg. Prismen aus verd. A., F. 198° (korr.). — *2,3,5-Tribrom-p-kresol.* Aus Dibrom-p-kresol u. Br in CCl_4 (+ Fe) bei Zimmertemp. F. 102°. — *Methyläther*, $Kp._{744}$ 311—313°, Nadeln aus A., F. 70°. — *2,3-Dibrom-5-nitro-p-kresol* (?), $C_7H_5O_3NBr_2$. Durch vorsichtiges Eintragen des vorigen in konz. HNO_3 (Kühlung), nach 5 Min. auf Eis. Reinigung über das rote K-Salz. Aus A., dann Lg.-PAe., F. 120—121°. Wurde auch nach Zincke dargestellt. — *2,4,6-Tribrom-m-kresolmethyläther.* m-Kresol wird in k. Eg. bromiert, dann methyliert. Nadeln aus A., F. 78° (korr.), $Kp._{748}$ 308—311°. — *5-Nitroderiv.*, $C_8H_6O_3NBr_3$. Mit konz. HNO_3. Nach Extraktion mit verd. Lauge prismat. Krystalle aus A., F. 127° (korr.). — *2,4,6-Tribrom-5-nitro-m-kresol*, $C_7H_4O_3NBr_3$, Rhomboeder aus A., F. 151—152° (vgl. Blanksma, Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 31). — *2,4,6-Tribrom-3-nitroanisol*, $C_7H_4O_3NBr_3$, Nadeln aus verd. A., F. 80—82°. — *2,4,6-Tribrom-3-nitrophenol*, aus A., F. 86—88°. (Monatshefte f. Chemie **46**. 661—69. 1925. Wien, Handelsakademie.) Lindenbaum.

Ellen Susan Hill, *Die Reduktion des Dibenzylacetessigesters.* Dibenzylacetessigester sollte bei der Red. wie folgt Äthylisopropyldibenzylmethan liefern: $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2COOC_2H_5 \longrightarrow (C_2H_5) \cdot (CH_2 \cdot C_6H_5)_2 : C \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH \longrightarrow (C_2H_5)(CH_2C_6H_5) : C \cdot CH(CH_3)_2$. Die Red. mit Na in Ä .über NaOH-Lsg. geschichtet gibt ein Öl vom Kp. ca. 290°, wahrscheinlich *Dibenzylaceton* u. eine Säure, aus PAe, F. 152—153°, wahrscheinlich *Oxyäthyldibenzylessigsäure.* Die Ausbeuten sind sehr gering. Bei einem Vers., Dibenzylacetessigester aus Benzylchlorid durch Einw. in methylalkoh. Lsg. auf Na-Methylat herzustellen, entstand *Dibenzylessigsäuremethylester*, F. 41°. Bei der Verseifung des Dibenzylacetessigesters entsteht nicht, wie Fittig u. Christ (Liebigs Ann. **268**. 123 [1892]) angeben, Dibenzylacetessigsäure, sondern *Dibenzylessigsäure*, F. 89°. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 956. Nottingham, Univ. Coll.) Taube.

Max Bergmann und **Ferdinand Stern**, *Über Dehydrierung von Aminosäuren.* 8. *Mitteilung über Umlagerungen peptidähnlicher Stoffe.* (7. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch.

152. 189; C. **1926**. I. 3051.) Führt man N-Chloracetyl-d,l-phenylalanin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NHCO \cdot CH_2Cl)CO_2H$ mit $(CH_3CO)_2O$ in das cycl. Anhydrid I über, so verwandelt sich dieses sofort in das *Anhydrid der N-Acetyl-α-aminozimtsäure* (III) vielleicht unter intermediärer B. von II. Aus *Chloracetyl-l-tyrosin*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl)COOH$ entsteht in analoger Weise das *Azlakton* der *α-Acetamino-p-acetoxyzimtsäure* IV, aus dem sich mit Alkali die *α-Acetamino-p-oxyzimtsäure*, $HO \cdot C_6H_4CH{=}C(NH \cdot COCH_3)COOH$ bildet. Das Azlakton IV erwies sich ident. mit einem aus $C_6H_5 \cdot CHO$, Glykokoll, $(CH_3CO)_2O$ u. Na-Acetat bereiteten Prod. Sehr leicht vollzieht sich die Umwandlung von *d-Alanin* in *Brenztraubensäure*, wenn man α-Brompropionylalanin $CH_3CH \cdot (NH \cdot CO \cdot CHBrCH_3)COOH$ mit $(CH_3CO)_2O$ u. Na-Acetat verreibt, wobei das Azlakton der *α-Propionamidoacrylsäure* (V) entsteht, das sich beim Erwärmen in Brenztraubensäure verwandelt. Ausbeute 50% des Alanins. Das Azlakton V läßt sich in bescheidener Menge aus dem Rk.-Gemisch herausdestillieren, wenn man mit $(C_6H_5CO)_2O$ arbeitet. Die leichte Spaltbarkeit in $CH_3 \cdot COCOOH$ macht die Existenz eines isomeren *2-Äthyliden-4-methlyoxazolinon-(5)* (VI) wahrscheinlich, das sich von der α-Imidopropionsäure ableitet. Die Dehydrierung der Aminosäure gelingt nicht, wenn man statt $(CH_3CO)_2O$ Eg. verwendet. Aus *Asparagin* entsteht $HOOC \cdot CH = C(NH \cdot Acyl) \cdot COOH$ bezw. $HOOC \cdot CH_2 \cdot C(= N \cdot Acyl) \cdot COOH$. Bei den beschriebenen Umwandlungen ist die Oxydation der Aminosäuren intramolekular gekuppelt mit der Red. von Halogenfettsäuren (Oxydationsstufe der Oxysäuren) zu Fettsäuren, worin ein den biolog. Verhältnissen entsprechender Dismutationsvorgang zu erblicken ist. Die Aufgabe, die intramolekulare Kuppelung herbeizuführen, fällt im Stoffwechsel den Fermenten zu.

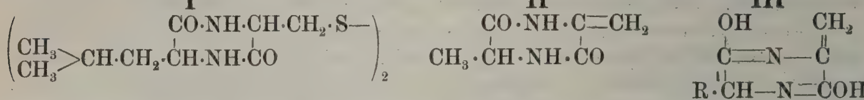


Azlakton der *α-Acetaminozimtsäure*, $C_{11}H_9O_2N$ (III), ident. mit der von ERLENMEYER jun. u. FRÜSTÜCK (LIEBIGS Ann. **284**. 48) dargestellten Verb. Krystalle aus CCl_4 oder Essigäther + PAe., F. 151—152°. Das Azlakton entsteht in 44—50% Ausbeute, wenn man 20 g Glykokoll, 33 ccm Benzaldehyd, 100 ccm $(CH_3CO)_2O$ u. 12 g Na-Acetat erst auf 100° erhitzt u. 45 Min. kocht. Das Azlakton krystallisiert nach dem Zersetzen von überschüssiger $(CH_3CO)_2O$ mit W. — *Acetaminozimtsäure*, $C_{11}H_{11}O_3N$. F. 186—187° unter Zers. Aus h. W. in spitzen Nadeln u. aus alkal. Lsg. mit HCl gefällt derbe Nadeln, F. 191—192°. Die verschiedenen F. erklären sich vielleicht durch die Existenz tautomerer Formen. *Azlakton* der *α-Acetamino-p-acetoxyzimtsäure*. B. beim Erhitzen von 1 g $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl)CO_2H$ mit 7 ccm $(CH_3CO)_2O$ auf 100°. Nach dem Abdestillieren des $(CH_3CO)_2O$ krystallisiert der Rückstand aus Ä. + PAe., blätterige Krystalle. Ausbeute 0,45 g, F. 131—132°. *α-Acetamino-p-oxyzimtsäure*, $C_{11}H_{11}O_4N + H_2O$ entsteht aus dem vorst. Prod. mit Alkali beim Ansäuern. Mkr. schief abgeschnittene Prismen, F. 148°. 2. F. 203°. Ll in A., zl. in w. Aceton, wl. in Essigester, Bzl. u. Chlf. Zur Darst. der Säure aus $HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ wurden 20 g Glykokoll mit 34 g HOC_6H_4CHO, 120 ccm $(CH_3CO)_2O$ u. 9 g Na-Acetat 45 Min. auf 100° u. 30 Min. auf 115° erhitzt. Beim Verd. mit W. scheiden sich 20—25 g des *Azlaktons* der *α-Acetamino-p-acetoxyzimtsäure* ab, F. 131—132°. *Azlakton* der *α-Propionamidoacrylsäure*, $C_6H_7O_2N$ (V). Zur Fassung dieses Zwischenprod. werden 4,5 g Brom-

propionylalanin, 1,64 g Na-Acetat u. 6,8 g $(C_6H_5CO)_2O$ verrieben u. bei 12 mm Druck bei 100° dest. Das Azlakton sd. bei 60—75°, nach Redest. bei 76—77°. Farblose ölige Fl. von bas. brennend scharfem Geruch. Unl. in k. W., in w. ll. unter Spaltung. Beim Stehen Umwandlung in eine glasharte Masse, bisweilen mit Krystallbildung. (Liebigs Ann. **448**. 20—31. Dresden, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Lederforschg.) Guggenheim.

Max Bergmann und **Fritz Stather**, *Über isomere Dioxopiperazine: Iso-3-methylen-6-isobutyl-2,5-dioxopiperazin.* 9. *Mitteilung über Umlagerungen peptidähnlicher Stoffe.* (8. vgl. vorst. Ref.) *Dileucyl-l-cystindianhydrid* (I), entstanden aus Dileucylcystin über den Ester mit NH_3, spaltet den S unter der Einw. von NaOH viel langsamer ab als Dialanylcystindianhydrid (Ztschr. f. physiol. Ch. **152**. 189; C. **1926**. I. 3051), jedoch bedeutend rascher als Cystin. Die entstandene Na-Verb. liefert beim Ansäuern *Iso-3-methylen-6-isobutyl-2,5-dioxopiperazin*, $(C_9H_{14}O_2N_2)_x$, dessen Mol.-Gew. in Phenol u. Eg. der Formel $C_9H_{14}O_2N_2$ entspricht. *Methylenmethyl-dioxopiperazin* (II) u. seine Isoverb. $(C_6H_8O_2N_2)_x$ zeigen in schmelzendem Phenol das Mol.-Gew. $C_6H_8O_2N_2$, in sd. $(C_6H_8O_2N_2)_2$. Die Isoverb. kann nach der Gefrierpunktsbest. in unverändertem Zu-

I II III



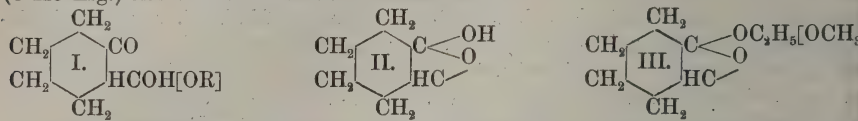
stand wieder isoliert werden. Die B. von Dinatriumsalzen, sowie deren gelbe Farbe deutet für die Isoverb. auf die Formel III. *Dileucyl-l-cystindianhydrid*, $C_{18}H_{30}O_4N_4S_2$ (I), mikroskop. Prismen aus h. Eg. Kein F. bis 350°, Bräunung von 275° an. Unl. in Ä., PAe. u. Essigester, swl. in W. u. A., zl. in h. Eg. *Iso-(3-methylen-6-isobutyl-2,5-dioxopiperazin)*, $(C_9H_{14}O_2N_2)_x$, B. aus vorst. Verb. beim Kochen mit 10%ig. NaOH. Die beim Ansäuern sich abscheidende Verb. wurde über das Diacetylderiv. gereinigt. Na-Salz, büschelförmig vereinigte gelbe Nadeln. Diacetylverb., $C_{13}H_{18}O_4N_2$, Krystalle aus A., F. 99°. (Liebigs Ann. **448**. 32—37.) Guggenheim.

Max Bergmann und **Hellmut Enßlin**, *Über isomere Dioxopiperazine: Allo-3-methylen-2,5-dioxopiperazin und Allo-3-methylen-6-methyl-2,5-dioxopiperazin.* 10. *Mitteilung über Umlagerungen peptidähnlicher Stoffe.* (9. vgl. vorst. Ref.) Glycylserinanhydrid verwandelt sich mit $(CH_3CO)_2O$ + Na-Acetat in das hochmolekulare *Allomethylendioxopiperazin*, $(C_5H_6O_2N_2)_x$, welches sich von dem früher (Liebigs Ann. **445**. 17; C. **1926**. I. 352) beschriebenen Isomethylendioxopiperazin in physikal. u. chem. Hinsicht unterscheidet. In analoger Weise entsteht aus Alanylserinanhydrid ein hochmolekulares *Allomethylenmethyldioxopiperazin*, $(C_6H_8O_2N_2)_x$, das verschieden ist von der früher (Ztschr. f. physiol. Ch. **146**. 247; C. **1926**. I. 119) beschriebenen Isoform. Die Alloanhydride lassen sich nicht acetylieren u. sind in h. Phenol weniger l. als die Isoform. Sie lösen sich in überschüssiger NaOH farblos. Krystallisierte Na-Salze konnten nicht abgeschieden werden. Mit Pd + H_2 findet keine Hydrierung statt. Mit starker HCl entstehen Tetrapeptide. Auch vom 3-Methylen-2,5-dioxopiperazin aus gelangt man zum Alloanhydrid $(C_5H_6O_2N_2)_x$, wenn man mit $(CH_3CO)_2O$ + Na-Acetat erhitzt. Die kryoskop. Unters. in Phenol- u. Resorcinlsgg. ergaben sowohl für die Allo- wie die Isoanhydride Werte, die den Formeln $C_5H_6O_2N_2$ bezw. $C_6H_8O_2N_2$ entsprechen. Nach der Gefrierpunktsbest. ließen sich die ursprünglichen Verbb. wieder isolieren. Die Iso- u. Alloanhydride unterscheiden sich nicht bloß durch den Aggregatzustand, sondern durch die Struktur ihrer kleinsten Teilchen, welche auch wieder eine verschiedene Aggregatweise bedingt. Gleich zusammengesetzte Stoffe von verschiedenem „Molekular"-umfang u. verschiedenen chem. u. physikal. Eigenschaften (z. B. Lichenin u. Lichosan oder Diamylosen u. Hexamylosen) können nach der Ansicht der Vff. nicht strukturident. sein. *Allo-3-methylen-2,5-dioxopiperazin*, $(C_5H_6O_2N_2)_x$, Ausbeute 0,85 g aus 2 g Glycyl-d,l-serinanhydrid. Kein eigentlicher F., Verkohlung über 250°. Swl. in indifferenten organ.

Mitteln u. sd. Phenol, leichter l. in geschmolzenem Resorcin u. Acetamid, l. in etwa 3000 Teilen h. W. Die Umwandlung in das *Tetrapeptid*, $C_{10}H_{16}O_5N_4Cl_2$, erfolgt beim Erhitzen mit HCl (D. 1,19) auf 100°. Zu seiner Isolierung wurde die HCl abgedampft, der Rückstand mit wenig verd. HCl aufgenommen u. mit Eg. u. Ä. versetzt. Glänzende mikroskop. 6-seitige Tafeln oder mm-lange Prismen. Braunfärbung von 250° an, Zers. bei 305°. Bei der Hydrolyse von d,l-Glycylserinanhydrid entsteht kein Tetrapeptid, sondern nur Glykokoll u. Serin. *Allo-3-methylen-6-methyl-2,5-dioxopiperazin*, $(C_6H_8O_2N_2)_x$, hinterbleibt als unl. Rückstand, wenn das Rk.-Prod. aus Glycylserinanhydrid, $(CH_3CO)_2O$ u. Na-Acetat mit h. W. u. A. ausgekocht wird. Aus den Waschfll. krystallisiert die Verb. bisweilen in Nädelchen. Wl. in h. W., in organ. Mitteln fast unl., wl. in sd. Phenol, etwas mehr in h. Resorcin. Mikroskop. Nädelchen aus verd. alkal. Lsg. beim Ansäuern mit Essigsäure; zentr. angeordnete Nädelchen. Das nach der Hydrolyse mit HCl erhaltene salzsaure Tetrapeptid, $C_{12}H_{22}O_6N_4Cl_2$, krystallisiert; dünne Nädelchen, Zers. gegen 255—258° unter Bräunung u. Gas-Entw. Biuretrk. Der Methylester zersetzt sich bei 238°. (LIEBIGS Ann. **448**. 38—49.) GUGGENHEIM.

Max Bergmann und **Martin Gierth**, *Über isomere Alkylverbindungen des Cyclohexanol-(2)-on-(1)*. Das *Cyclohexanol-(2)-on-(1)* eignet sich zur Unters., ob das unterschiedliche Verh. der einfachsten Oxycarbonylverbb. u. der natürlichen Zucker außer mit den zahlreichen Hydroxylen auch mit dem umfangreicheren Kohlenstoff-Wasserstoffgerüst der letzteren zusammenhängt. Der Umstand, daß sich der F. des Oxyketons, der in der Literatur mit 92—113° angegeben wird, bis auf 113° hinauftreiben läßt, ohne daß eine Änderung der chem. Zus. stattfindet, deutet auf die Existenz verschiedener Isomerer, welche durch die Formel **I** nicht wiedergegeben wird. Für eine Cyclooxodesmotropie im Sinne der Formeln **I** u. **II** spricht auch der rasche Anstieg des Brechungsindexes des frisch dest. fl. Cyclohexanolons. In Phenol- u. Eg.-Lsg. finden sich alle Präparate in Form einfacher Moll. Erhitzt man das Cyclohexanolon mit alkoh. HCl, so erhält man einen fl. *Cyclohexanolonäthyläther*, $C_6H_9O \cdot OC_2H_5$ vom Mol.-Gew. 142, der ein krystallisiertes p-Nitrophenylhydrazon, $C_6H_9(OC_2H_5)(N \cdot NHC_6H_4 \cdot NO_2)$, liefert. In der Kälte erhält man die von KÖTZ (LIEBIGS Ann. **400**. 55; C. **1913**. II. 1570) beschriebene Äthylverb. vom F. 137°, welche nach dem Gefrierverf. in Bzl. oder Phenol ein Mol.-Gew. von 284° besitzt. Bei der Dest. im Vakuum bei 183° wird die dimolare Verb. in Moll. vom Gew. 142 aufgespalten, die sich beim Abkühlen wieder zu der ursprünglichen kryst. Verb. zusammenschließen u. der Formel **III** des *Äthylcycloacetals* (Äthyllactolid) entsprechen. Phenylhydrazin u. andere Hydrazine sind ohne Einw. Nach demselben Verf. wurde auch das Methyl-, Isobutyl- u. Benzyllactolid des Cyclohexanolons dargestellt, die ebenfalls krystallisieren u. in Phenol- u. Bzl.-Lsg. doppeltes Mol.-Gew. aufweisen. Die Assoziationstendenz wird also bei allen diesen Verbb. durch den Sechskohlenstoffring nicht beeinflußt. Das Methyllactolid vom F. 162° ist ident. mit der von KÖTZ (l. c.) als Ketomethyläther beschriebenen Verb. Der echte Ketoäther entsteht beim Erhitzen des Methyllactolids mit methylalkoh. HCl auf 100°. Die Umlagerung des Methyllactolids in den Ketoäther findet auch bei Abwesenheit von Lösungsmm. statt, wenn man eine geringe Menge Säure (Toluolsulfosäure) zusetzt. Entsprechende Vorgänge betätigen sich wahrscheinlich auch bei den Zuckern u. Polysacchariden u. erklären z. B. das V. von methylierten Zuckern wie *Cymarose* u. *Digitalose*. Bromcyclohexanon liefert mit $CH_3OH + Ag_2CO_3$ nicht Cyclohexanolonmethyläther, sondern Methyllactolid (**III**). Das Methyllactolid des Cyclohexanolons wird durch verd. wss. Mineralsäure sehr leicht gespalten. $^1/_{1000}$-n. HCl spaltet bei 100° quantitativ. Mit J-KJ entsteht eine krystallin. Additionsverb. In Anlehnung an früher (BERGMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 753; C. **1924**. II. 24 u. HABER, Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 521) gemachte Überlegungen halten es Vff. für wahrscheinlich, daß die Aufnahme des J u. J-KJ durch Stärke eine chem. Bindung bedeutet, die durch bestimmte Strukturteile des Stärkekrystalls bezw. Stärke-

wasseraggregats bewirkt wird. Das verschiedene Verh. von Stärke u. Cholsäure gegen J (KÜSTER, LIEBIGS Ann. **283**. 360; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 783 [1895] u. MYLIUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 683) beweist keine qualitative Verschiedenheit der Kräfte, welche das J an Stärke oder Cholsäure binden. Diese Kräfte betätigen sich nur in verschiedener Weise, weil die übermolekulare Struktur der Stärke eine starke Verfestigung des Krystallgitters herbeiführt, so daß der fremdphasige Stoff (J-KJ-Lsg.) nur an der Oberfläche wirken kann.



Cyclohexanol-(2)-on-(1), $C_6H_{10}O_2$ (I), $Kp._{13}$ 83—86°. Kp. $_{<0,4}$ 50—56°, F. 130° bisweilen niedriger. Fehlingsche Lsg. wird reduziert. Phenylhydrazon, $C_{12}H_{16}ON_2$, aus A. + W., feine sternförmig geordnete Nadeln, F. 121—121,5°, korr. Phenylosazon F. 153°, korr. *Methyllactolid des Cyclohexanolons*, $C_7H_{12}O_2$ (III), F. 165°, korr., dicke klare Tafeln oder kleinere schneeweiße Krystalle, sublimiert, $Kp._{1,2}$ 147—149°. Fehlingsche Lsg. wird nicht reduziert. JJK-Verb., $(C_7H_{12}O_2)_2$, J_4JK, dunkle Prismen aus W. + A. rasch verschmierend. *Cyclohexanolonmethyläther* (I), $Kp._{14}$ 72—73°, Fl. von würzigem Geruch, zl. in W. u. organ. Mitteln. Beim Stehen sinkt der Kp. Bei längerem Stehen Abscheidung von Krystallen, F. 144°. Phenylhydrazon, $C_{13}H_{18}ON_2$, zentr. geordnete längliche Blätter aus CH_3OH, F. 94—96°. L. in organ. Mitteln, zl. in PAe. p-Nitrophenylhydrazon, $C_{13}H_{17}O_3N_3$, gelbe 6-seitige Platten aus CH_3OH u. aus Lg. F. 126,5—127°. *Äthyllactolid des Cyclohexanolons*, $[C_8H_{14}O_2]_2$, flimmernde, 6-seitige Blättchen oder Prismen aus A., F. 139°. Ll. in organ. Lösungsmm., wl. in k. W. *Cyclohexanolonäthyläther*, $C_8H_{14}O_2$, $Kp._{14}$ 80—83°, Fl. Bei längerem Stehen B. von Krystallen, Nadeln u. Tafeln, F. 144—147°. Wl. in W., ll. in fast allen organ. Lösungsmm. p-Nitrophenylhydrazon, $C_{14}H_{19}O_3N_3$ gelbe Prismen, F. 144°, korr. *Isobutyllactolid des Cyclohexanolons*, $[C_{10}H_{18}O_2]_2$, mkr. derbe Prismen oder lang gestreckte Platten aus Lg. oder Essigester. Ll. in Bzl., F. 122,5°, korr. *Benzyllactolid des Cyclohexanolons*, $[C_{13}H_{16}O_2]_2$, 6-seitige Tafeln aus Bzl., 4-seitige aus Lg., F. 160°, korr. *2-Acetoxycyclohexanon-(1)*, $C_8H_{12}O_3$, zeigt in Bzl. einfaches Mol.-Gew. B. aus Cyclohexanolon u. $(CH_3CO)_2O$ oder aus Bromcyclohexanon u. Ag-Acetat. $Kp._{12}$ 118°. Nadeln aus Lg., F. 41—42°. Phenylhydrazon, $C_{14}H_{18}O_2N_2$, Prismen aus Lg. F. 97—98°. *2-Benzoyloxycyclohexanon (1)*, $C_{13}H_{14}O_3$, B. aus Cyclohexanolon u. C_6H_5COCl in Pyridinlsg. Krystalle aus Lg., F. 87°. p-Nitrophenylhydrazon, $C_{19}H_{19}O_4N_3$, gelbe kleine Prismen aus Essigester + PAe., F. 158—160°, korr. Phenylhydrazon, $C_{19}H_{18}N_2O_2$, Krystalle aus Bzl., F. 112°, zersetzlich. *Acetoläthyllactolid*, $CH_3—C—CH_2$ (mit OC_2H_5 und O am C), B. aus Acetol, A. u. 1%ig. HCl. Nach mehrstd. Stehen bei Zimmertemp. Bindung des HCl mit Ag_2CO_3 u. Fraktionierung bei 1,5 mm, Kp. 71—74°. 4-seitige verwachsene Platten. Zll. in allen Lösungsmm., weniger l. in Lg., F. 73—73,5°. JJK-Verb., $(C_5H_{10}O_2)_2J_4 \cdot JK$ 6-seitige Platten, zersetzlich. *Acetol-n-propyllactolid*, $C_6H_{12}O_2$, B. wie bei voriger Verb., $n_D^{20} = 1,4319$, $Kp._{1,5}$ 94—96°, $Kp._{3,5}$ 98—99°. Krystallisiert nach wochenlangem Stehen, 4-seitige Platten vom F. 73°. *Acetoinäthyllactolid*, $CH_3—C—CH \cdot CH_3$ (mit OC_2H_5 und O am C), $Kp._{1,5-2}$ 71—81°. 4-seitige Platten. Krystalle aus A., F. 74°. Zll. in fast allen Lösungsmm. JJK-Verb., 4-strahlige Sterne, zerfließlich. *Acetoin-n-propyllactolid*, $C_7H_{14}O_2$, $Kp._{1,7}$ 80—82,5°, Fl., $n_D^{20} = 1,4345$. (LIEBIGS Ann. **448**. 48—76.) GUGGENHEIM.

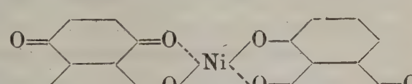
Ramart und **Amagat**, *Über molekulare Umlagerungen in der Reihe der α,α,α-Alkyldiaryläthanole.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 899; C. **1925**. I. 222.) Im Anschluß

an die l. c. beschriebene Dehydratisierung des 2,2-Diphenylpropanols-(1), bei welcher nur das C_6H_5 gewandert war, haben Vff. die Dehydratisierung des *2,2,3-Triphenylpropanols-(1)* (I.) untersucht. Je nachdem $CH_2 \cdot C_6H_5$ oder C_6H_5 wandert, war das *1,1,3-Triphenylpropen-(1)* (II.) oder *1,2,3-Triphenylpropen-(1)* (III.) zu erwarten. In Wirklichkeit entstehen aus I. u. P_2O_5 beide KW-stoffe. Der eine, F. 89°, ist offenbar ident. mit dem von BAKUNIN (Gazz. chim. ital. **30**. 340 [1900]) beschriebenen KW-stoff der Formel II.; Verss. zur Synthese desselben haben bisher noch kein festes Prod. geliefert. Der andere, F. 63°, ist ident. mit dem von ORÉCHOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 89 [1914]) beschriebenen KW-stoff III. u. wurde von den Vff. auf anderem Wege synthetisiert. Bei der Dehydratisierung von I. entsteht hauptsächlich III., indem auch hier das C_6H_5 das beweglichere Radikal ist.

$(C_6H_5)(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)C \cdot CH_2(OH)$ I. $\qquad (C_6H_5)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ II. $\qquad (C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)C : CH \cdot C_6H_5$ III.

Versuche. *2,2,3-Triphenylpropanol-(1)* (I.). Aus Diphenylbenzylessigsäurebenzylester mit Na u. A. (Nebenprod.: Triphenyläthan). $Kp._{16}$ 240°, F. 80°. *Phenylurethan*, F. 169°. *Benzoylderiv.*, F. 95°. — *1,2,3-Triphenylpropanol-(2)*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus Desoxybenzoin u. Benzyl-MgCl. F. 86—87° (vgl. KLAGES u. HEILMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1447 [1904]). — *1,2,3-Triphenylpropen-(1)* (III.). Aus dem vorigen mit P_2O_5. $Kp._{16}$ 232—240°, F. 63—64° (ORÉCHOW). — *1,1,3-Triphenylpropanol-(1)*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. Aus β-Phenylpropionsäureäthylester u. C_6H_5MgBr. F. 87° (BAKUNIN). (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1342 bis 1344.) LINDENBAUM.

R. Ciusa, *Einige Beobachtungen über Juglone.* Das in den Schalen der Juglandazeen vorkommende *Juglon* (*o-Oxy-α-naphthochinon*) bildet ein intensiv violett gefärbtes *Ni-Salz*, das als inneres Komplexsalz der Formel I aufzufassen u. außer als Reagens auf Juglon auch als sehr empfindliches Reagens auf Ni anwendbar ist. Eine 0,0006%ig. Ni-Acetatlsg. gibt mit alkoh. Juglonlsg. eine zwar schwache, aber noch sichtbare Violettfärbung. — I, $(C_{10}H_5O_3)_2Ni \cdot 1^1/_2\, H_2O$, aus alkoh. Juglonlsg. mit 5%ig. wss. *Ni-Acetat*-Lsg., violette Nädelchen. (Annali Chim. Appl. **16**. 127—28. Bari, Univ.) LEHMANN.



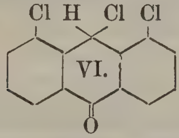
I

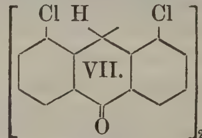
Edward de Barry Barnett, **James Wilfred Cook** und **Marcus Aurelius Matthews**, *Über den Mechanismus von Substitutionsreaktionen im aromatischen Kern.* VI. (V. vgl. S. 204.) In vorliegender Arbeit wird das Verh. des *1,8-Dichloranthracendichlorids* (**I**) u. *-dibromids* (**II**) u. anschließend das des *1,8,10-Trichloranthracendichlorids* (**III**) mitgeteilt. Es hat sich herausgestellt, daß die therm. Zers. kein sicheres Mittel zur Best. der Konfiguration dieser Dihalogenide ist, da sie, wie die folgende Tabelle zeigt, ganz verschieden verlaufen kann, je nachdem man die Substanz für sich auf 200—230° erhitzt (A) oder mit Xylol oder Cymol kocht (B). — Unter dem Einfluß

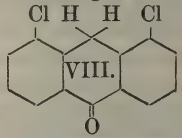
9,10-Dihydroanthracenderiv.	Anthracenderiv., erhalten nach	
	A	B
1,5,9,10-Tetrachlor-	1,5,9-Trichlor-	1,5-Dichlor-
1,8,9,10-Tetrachlor-	1,8,10-Trichlor-	1,8,10-Trichlor-
1,5-Dichlor-9,10-dibrom-	—	1,5-Dichlor-
1,8-Dichlor-9,10-dibrom-	1,8-Dichlor-10-brom-	Gemisch
1,5,9,9,10-Pentachlor-	1,5,9,10-Tetrachlor-	1,5,9-Trichlor-
1,8,9,10,10-Pentachlor-	1,8,9,10-Tetrachlor-	1,8,10-Trichlor-

hydrolysierender Agenzien neigen **I** u. **II** stark zur Abspaltung von HHal. So liefern sie mit sd. alkoh. KOH *1,8,10-Trichloranthracen* (**IV**) bezw. *1,8-Dichlor-10-bromanthracen*

(V). Die Konst. dieser Verbb. wurde zwar noch nicht sicher bewiesen, wird aber durch folgende Rkk. sehr wahrscheinlich gemacht: **IV** gibt das Dichlorid **III**, dieses durch Hydrolyse *1,8,9-Trichloranthron* (VI.), welches überführbar ist in *1,8,1',8'-Tetrachlor-9,9'-dianthron* (VII.), verschieden von der von BARNETT u. MATTHEWS (Journ. Chem. Soc. London **123**. 2556; C. **1924**. I. 2123) beschriebenen u. jedenfalls als 1,8,1',8'-Tetrachlor-10,10'-dianthron aufzufassenden Verb. VII. liefert bei der Red. *1,8-Dichlor-10-anthron* (VIII.), verschieden von dem l. c. beschriebenen 1,8-Dichloranthron. Die analoge Konst. von **V** folgt daraus, daß es mit Cl unter Ersatz des Br durch Cl ebenfalls **III** liefert. — Bei der Einw. von $CaCO_3$ in sd. wss. Aceton auf **II** entsteht hauptsächlich VII. Gewisse Anzeichen sprechen dafür, daß sich auch ein trans-Dihydroanthrachinol (vgl. 3. Mitt.) gebildet hat, aber es konnte nicht isoliert werden. VII. ist auch das Hauptprod. der Einw. von feuchtem Ag_2O (7—9 Tage Zimmertemp., 5 Stdn. Wasserbad) auf **I**; als Nebenprod. entsteht wenig einer Verb. von den Eigenschaften eines Anthrons, strohgelbe Nadeln aus A. u. Eg., F. 156 bis 160°. — Kocht man **I** mit A., Butyl-, i-Amylalkohol oder Na-Acetat in Eg., so erhält man **IV** u. VII., außerdem schwer zu reinigende Prodd., die von $FeCl_3$ in sd. Eg. zu VII. oxydiert werden u. daher wahrscheinlich als Dichloranthranylalkyläther bezw. Dichloranthranylacetat anzusehen sind. — Mit Phenol in sd. Bzl. liefert **I** hauptsächlich **IV**. — **III** gibt mit $CaCO_3$ in sd. wss. Aceton VI., mit feuchtem Ag_2O, sd. A. u. Na-Acetat in sd. Eg. *1,8-Dichlor-9-oxy-*, *äthoxy-* u. *acetoxyanthron*, mit alkoh. KOH VII. — Auch aus der Einw. von Aminen auf **I** u. **II** ergibt sich die Neigung dieser Verbb. zur Abspaltung von HHal. So erhält man mit Piperidin, $NH(C_2H_5)_2$ u. Chinolin **IV** u. **V**; mit Chinolin scheint **II** außerdem spurenweise 2 Br abzuspalten unter B. von *1,8-Dichloranthracen*. Auch beim Erhitzen (Wasserbad) mit Anilin wird HHal abgespalten, gleichzeitig wird das Halogen in 10 durch den Anilinrest ersetzt. Mit Dimethylanilin (Wasserbad) liefert **I** außer **IV** reichlich *1,8-Dichlor-10-[dimethylaminophenyl]-anthracen*. Die Konst. der Verb. ergibt sich daraus, daß sie auch aus **III** u. Dimethylanilin entsteht. — Die Rkk. zwischen **III** u. Aminen verlaufen verschieden je nach der Natur der letzteren. Zwar bilden sich sowohl mit Piperidin wie auch mit $NH(C_2H_5)_2$ in k. Bzl. (mehrere Tage) **IV** u. *1,8-Dichlor-9-piperidino-* bezw. *-9-diäthylaminoanthron*, aber mit $NH(C_2H_5)_2$ ist **IV** Hauptprod., mit Piperidin Nebenprod. Die Rk. mit Dimethylanilin wurde schon oben mitgeteilt; außerdem bildet sich dabei **IV**. Mit Anilin entsteht VII., mit Pyridin u. Acetanhydrid (Wasserbad) *1,8,9-Trichloranthranyl-10-pyridiniumchlorid*. Die B. von **IV** aus **III**, also Abspaltung von 2 Cl u. nicht von HCl unter dem Einfluß starker Amine ist um so bemerkenswerter, als in **III** H u. Cl in derselben Ebene liegen müssen.







Versuche. *1,8-Dichloranthracendichlorid* (I). Aus 1,8-Dichloranthracen u. Cl in CCl_4 (Zimmertemp.), bei sehr reinem Material Spur J zusetzen. — *1,8,10-Trichloranthracendichlorid*, $C_{14}H_7Cl_5$ (III). Ebenso aus **IV** oder **V**. [**IV** wird am besten aus **I** in sd. Xylol dargestellt u. aus Pyridin umkrystallisiert.] Nadeln aus Chlf., F. 180—186° unter Gasentw. — *1,8,9,10-Tetrachloranthracen*, $C_{14}H_6Cl_4$, gelbe Nadeln aus Pyridin, dann Eg., F. 217°. — *1,8-Dichlor-10-bromanthracen*, $C_{14}H_7Cl_2Br$ (V). Aus **II** mit sd. alkoh. KOH oder durch Einleiten von SO_2 oder H_2S in die Eg.-Suspension (Wasserbad). Seidige gelbe Nadeln aus Pyridin, dann Eg., F. 202°. — *1,8,1',8'-Tetrachlor-9,9'-dianthron*, $C_{28}H_{14}O_2Cl_4$ (VII.). Aus **III** mit sd. alkoh. KOH. Krystalle aus Nitrobenzol, F. 310° nach Dunkelfärbung bei 280°. — *1,8,9-Trichloranthron*, $C_{14}H_7OCl_3$ (VI.), Platten aus Chlf.-PAe., F. 155° (Zers.). Das Cl in 9 sitzt recht fest u. wird bei kurzem Kochen

mit verd. NaOH nicht eliminiert. Mit Cu-Pulver in sd. Nitrobenzol entsteht VII. — *1,8-Dichlor-9-oxyanthron*, $C_{14}H_8O_2Cl_2$, nach Herauslösen mit sd. Aceton Nadeln aus Chlf.-PAe., dann Bzl., F. 221—222°. Gibt mit wss. NaOH hellrote, mit alkoh. NaOH tiefrote Färbung. — *1,8-Dichlor-9-äthoxyanthron*, $C_{16}H_{12}O_2Cl_2$, Platten aus A., F. 122°. — *1,8-Dichlor-9-acetoxyanthron*, $C_{16}H_{10}O_3Cl_2$, krystallin. Pulver aus Eg., F. 130°. — *1,8-Dichlor-10-anilinoanthracen*, $C_{20}H_{13}NCl_2$, gelbe Nadeln aus Bzl.-PAe., dann Eg., F. 213 bis 215°. Die Lsgg. fluorescieren grün. — *1,8-Dichlor-10-[dimethylaminophenyl]-anthracen*, $C_{22}H_{17}NCl_2$, hellgelbe Plättchen aus Bzl., F. 294—297°. Die Lsgg. fluorescieren stark grün. — *1,8-Dichlor-9-piperidinoanthron*, $C_{19}H_{17}ONCl_2$, nach Fällung aus der HCl-Lsg. mit NH_4OH strohgelbe Nadeln aus A., dann Bzl.-PAe., F. 186—188°. — *1,8-Dichlor-9-diäthylaminoanthron*, $C_{18}H_{17}ONCl_2$, nach Fällung aus der HCl-Lsg. mit NH_4OH gelbe Platten aus A., F. 113—114°. — *1,8,9-Trichloranthranyl-10-pyridiniumchlorid*, $C_{19}H_{11}NCl_4$, hellgelbe Platten aus verd. HCl, schm. nicht bei 300°. — *1,8-Dichlor-10-anthron*, $C_{14}H_8OCl_2$ (VIII.). Aus VII. mit Sn u. konz. HCl in sd. Eg. Nadeln aus Aceton, F. 198°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 68—79. London, Sir JOHN CASS Techn. Inst.) LINDENBAUM.

Helmuth Scheibler und **Franz Rettig**, *Über Thiophenverbindungen.* II. Mitt. In Fortsetzung der früheren Arbeit (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 139; C. **1921**. I. 447) über die Synthese der isomeren Propylthiophene hat Vf. die isomeren *n*-Butylthiophene dargestellt. Durch Einw. von *n*-Butylbromid auf Na-Malonsäurediäthylester wurde *n*-Butylmalonsäurediäthylester erhalten, dessen Na-Verbb. mit Monochloressigsäureäthylester *n-Hexan-α,β,β-tricarbonsäuretriäthylester*, $C_4H_9C(CO_2C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$, $Kp._{760}$ 183—185°, bildet. — Verseifung des Esters u. Abspaltung von CO_2 durch Erhitzen der freien Säure auf 160° führt zu *n-Butylbernsteinsäure*, $C_4H_9\cdot CH(COOH)\cdot CH_2\cdot COOH$, F. 81°, deren Na-Salz beim Erhitzen mit P_2S_3 *n-Butyl-3-thiophen*, $C_8H_{12}S$, $Kp._{760}$ 181—183°, $D.^{20}{}_{20}$ 0,9587, $n_D{}^{20} = 1{,}51005$, bildet. Indopheninrk. u. Laubenheimersche Rk. mit Phenanthrenchinon (l. c.) positiv für ein in 3-Stellung substituiertes Thiophen. — Durch Kondensation mit Acetylchlorid (+ $AlCl_3$) in PAe.-Lsg. entsteht aus voriger Verb. *n-Butyl-3-acetothienon-2(5)*, $C_{10}H_{14}OS$, $Kp._{25}$ 145—146°. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{16}H_{19}O_2N_3S$, dunkelrote Krystalle, F. 146—147° (korr.). — *n-Butyryl-2-thiophen*, $C_8H_{10}OS$, $Kp._{25}$ 123—124°, $D.^{20}{}_{20}$ 1,0730, $n_D{}^{20} = 1{,}52418$, B. aus Thiophen u. *n*-Butyrylchlorid (+ $AlCl_3$). — Durch Red. mit Zn-Amalgam entsteht *n-Butyl-2-thiophen*, $C_8H_{12}S$, gelbes Öl, durch Dest. über Na gereinigt, $D.^{20}{}_{20}$ 0,9554, $n_D{}^{20} = 1{,}50896$, Indopheninrk. negativ, Laubenheimersche Rk. positiv für ein in 2-Stellung substituiertes Thiophen. — *n-Butyl-2-acetothienon-(5)*, $C_{10}H_{14}OS$, $Kp._{25}$ 160 bis 161°, $D.^{20}{}_{20}$ 0,9969, $n_D{}^{20} = 1{,}49135$, B. analog dem 3-Isomeren. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{16}H_{19}O_2N_3S$, dunkelrote Krystalle, F. 164° (korr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1194—97. Berlin, Techn. Hochsch.) RAKOW.

Helmuth Scheibler und **Franz Rettig**, *Über die chemischen Bestandteile der schwefelreichen, bituminösen Teeröle (Ichthyolöle).* IV. Mitt. (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1903; C. **1920**. II. 309.) (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht zwei Tiroler Schieferteeröle aus der Umgebung des Achensees u. von Seefeld. Das durch trockene Dest. aus dem Ölschiefer gewonnene Rohöl wurde in PAe. gel., zur Befreiung von bas. Bestandteilen mit HCl, von sauren mit NaOH gewaschen, getrocknet u. nach dem Abdampfen des PAe. mit NH_3 u. Na behandelt, um den Rest der Phenole u. KW-stoffe mit reaktionsfähigen Methylengruppen zu entfernen. Das von Na abdekantierte Öl wurde der fraktionierten Vakuumdest. unterworfen u. die einzelnen Fraktionen nach folgenden Gesichtspunkten acetyliert: Da die Thiophenverbb. reaktionsfähiger sind als die entsprechenden Benzolhomologen u. beide annähernd zu gleichen Teilen im Teeröl vorkommen, läßt sich bei Verwendung der Hälfte der nach dem S-Gehalt der Fraktionen für die Acetylierung berechneten Mengen Acetylchlorid u. $AlCl_3$ eine Acetylierung lediglich der Thiophenabkömmlinge erzielen. Die auf diese Art acety-

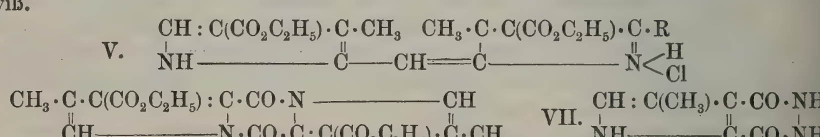
lierten Fraktionen werden wiederum fraktioniert dest., die Portionen mit gleichem Kp. vereinigt u. zur Identifizierung etwa vorhandener Acetothienone mit p-Nitrophenylhydrazin versetzt.

Auf diese Art konnte aus dem Schieferteeröl vom Achensee das *p-Nitrophenylhydrazon* des *n-Butyl-2-acetothienons-(5)*, F. 163—164° (korr.), u. aus dem Schieferteeröl von Seefeld die *p-Nitrophenylhydrazone* des *n-Propyl-3-acetothienons-2-(5)*, F. 171° (korr.), u. des *Isopropyl-2-acetothienons-(5)*, F. 198° (korr.), isoliert werden.

Die B. der Thiophenverbb. in den Schieferteerölen kann entweder bei der Schwelung aus bereits vorhandenen S-haltigen Ringsystemen erfolgen oder sie entstehen erst während des Schwelprozesses aus KW-stoffen u. S leicht abspaltenden Substanzen (Schwefelkies). Bemerkenswert ist das V. einer Isopropylverb., da bisher in den durch trockene Dest. bituminöser Materialien gewonnenen Teerölen, ausgenommen Steinkohlentieftemperaturteer, keine den Isopropylrest enthaltenden KW-stoffe gefunden worden sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1198—1202. Berlin, Techn. Hochsch.) Rak.

H. Fischer und **O. Wiedemann**, *Über einige Umsetzungen des β-Methyl-β'-carbäthoxypyrrols.* In der Erwartung, daß in β,β'-substituierten Pyrrolen die α-ständigen H-Atome besonders reaktionsfähig sein würden, haben Vff. aus der *3-Methyl-4-carbäthoxypyrrol-5-carbonsäure* (I) das *3-Methyl-4-carbäthoxypyrrol* (**II**) dargestellt. Dieses ist wider Erwarten recht reaktionsträge u. setzt sich nicht mit HCHO, HCO_2H u. Glyoxal um. Die gleiche Inaktivität findet sich auch bei anderen β,β'-Derivv. des Pyrrols. Immerhin ist **II** der Aldehyd- u. Ketonsynthese zugänglich. Dabei bilden sich das *2-Formylderiv.* (**III**) u. *2-Acetylderiv.* (**IV**). Die Konst. dieser Verbb. folgt aus ihrem Abbau zum *2,3-Dimethylpyrrol* u. *2-Äthyl-3-methylpyrrol.* Diese Basen zeichnen sich durch Pikrate aus, die aus 2 Moll. Base u. 1 Mol. Pikrinsäure bestehen, während die isomeren Äthylmethylpyrrole keine Pikrate bilden. Von **III** wurden Derivv. u. Kondensationsprodd. dargestellt sowie aus **III** u. **IV** die $CO_2C_2H_5$-Gruppen eliminiert. — Ferner wurden mehrere *Carbäthoxypyrrole* auf ihr Verh. gegen Hydrazin untersucht u. gefunden, daß nur bei Nachbarstellung zweier $CO_2C_2H_5$-Gruppen in α,β Rk. eintritt. Zunächst entstehen Monohydrazide, bei weiterer Einw. cycl. Verbb., z. B. **VII**. Auch das $CO_2C_2H_5$ in **I** reagiert mit N_2H_4. Die Überführung dieser Säurehydrazide in die Amine nach dem Verf. von Curtius gelang nicht, da die Urethane sich als unverseifbar erwiesen. — Schließlich wurde noch in das β-Methylpyrrol $CO_2C_2H_5$ in α u. darauf CHO eingeführt; die Stellung letzterer Gruppe ist noch ungewiß.

V. VI. VII.

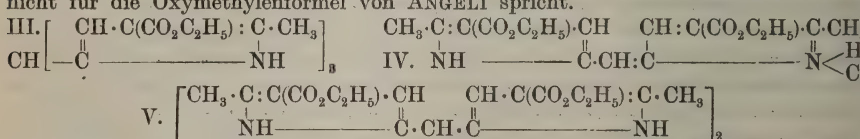


Versuche. *3-Methyl-4-carbäthoxypyrrol-5-carbonsäure* (**I**). Nach Piloty aus Oxalessigester in KOH u. Aminoacetonhydrochlorid (20—30°, 2 Tage), mit Essigsäure fällen, mit A. extrahieren. Ausbeute bis 15%. Prismat. Spieße, F. 196°. — *3-Methyl-4,5-dicarbäthoxypyrrol*, $C_{11}H_{15}O_4N$. In die Suspension von **I** in A. HCl bis zu 5% Gehalt einleiten, eindampfen, mit Soda neutralisieren. Krystalle aus Ä. + Lg., dann A. + W., F. 63°. — *3-Methyl-4-carbäthoxy-5-carbomethoxypyrrol*, $C_{10}H_{13}O_4N$. Aus **I** mit CH_2N_2 in Ä. Krystalle aus A. + W., F. 59°. — *3-Methyl-4-carbäthoxypyrrol*, $C_8H_{11}O_2N$ (**II**). Durch Erhitzen von **I** über den F. Entsteht auch beim Erhitzen des Ba-Salzes von **I**. Krystalle aus A. + W., F. 73°; l. in h. W. u. Lg. — *2-Formylderiv.*, $C_9H_{11}O_3N$ (**III**). Aus **II** u. HCN in Ä. durch Einleiten von HCl, Imidchlorid mit h. W. zerlegen. Nadeln aus W., F. 121°, ll. in A., Ä., Chlf. Ehrlichs Reagens k. negativ, w. positiv. Wird von N_2H_4 u. $NaOC_2H_5$-Lsg. (Rohr, 150—160°) zu *2,3-Dimethylpyrrol* reduziert; *Pikrat*, $C_{18}H_{21}O_7N_5$, aus A., F. 146—147° (Piloty). — *Phenyl-*

hydrazon, $C_{15}H_{17}O_2N_3$, gelbe Nadeln aus A. + W., F. 154°. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{14}O_3N_4$, aus verd. A., F. 224°. — *Azlacton*, $C_{18}H_{16}O_4N_2$, gelbe Büschel aus A., F. 192°. — *Oxim*, $C_9H_{12}O_3N_2$, aus A. + W., F. 167°. — *2-Cyan-3-methyl-4-carbäthoxypyrrol*, $C_9H_{10}O_2N_2$. Aus dem Oxim mit sd. Acetanhydrid u. Na-Acetat. Bräunliche Blättchen aus A., F. 135°. — *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{12}O_3N_2$. Aus der alkoh. Mutterlauge des vorigen. Flocken aus A. + W. — *Bis-[3-methyl-4-carbäthoxypyrrol]-methenhydrochlorid*, $C_{17}H_{21}O_4N_2Cl$ (V., R = H). Aus **III** u. **II** mit k. konz. HCl. Aus HCO_2H + konz. HCl, F. 195°, ll. in W., A., Eg., wl. in Ä., Zers. in w. Lsgg. — *Freies Methen*, $C_{17}H_{20}O_4N_2$. Aus V. in Ä. mit verd. NaOH. Orangefarbige Nadeln aus A., F. 129°, sehr beständig. — *Methenhydrochlorid* $C_{18}H_{23}O_4N_2Cl$ (V., R = CH_3). Aus **III** u. 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol. Rotgelbe Nadeln aus A., F. 218° nach Sinterung bei 190°. — *2-Formyl-3-methylpyrrol-4-carbonsäure*, $C_7H_7O_3N$. Aus **III** mit wss. KOH in sd. A. Aus A. oder W., dann bei 230—240° sublimiert, F. 255°. — *2-Formyl-3-methylpyrrol*, C_6H_7ON. Aus dem vorigen bei 190—200°. Prismen, F. 95°. — *2-Acetyl-3-methyl-4-carbäthoxypyrrol*, $C_{10}H_{13}O_3N$ (**IV**). Analog **III** mit CH_3CN. Blättchen aus A. + W., F. 117°. Verh. gegen EHRLICHS Reagens wie bei **III**. Red. (wie bei **III**) liefert *2-Äthyl-3-methylpyrrol*; Pikrat, $C_{20}H_{25}O_7N_5$, aus A., F. 137°. — *2-Acetyl-3-methylpyrrol-4-carbonsäure*, $C_8H_9O_3N$, nach Umfällen aus alkal. Lsg. u. Sublimation bei 250—260° F. 272°. — *2-Acetyl-3-methylpyrrol*, C_7H_9ON, gelbliche Blättchen aus A. + W., F. 98°. — *2-Chloracetyl-3-methyl-4-carbäthoxypyrrol*, $C_{10}H_{12}O_3NCl$. Analog **III** u. **IV** mit Chloracetonitril. Nadeln aus W. oder A., F. 115°. — *Dimethyldicarbäthoxypyrokoll*, $C_{18}H_{18}O_6N_2$ (VI.). Aus **I** mit sd. Acetanhydrid u. Na-Acetat (12 Stdn.). Hellgelbe Flocken aus A., F. 168°, wl. in W., Lg. — *3-Methyl-4-carbäthoxypyrrol-5-carbonsäurehydrazid*, $C_9H_{13}O_3N_3$. Aus 3-Methyl-4,5-dicarbäthoxypyrrol u. N_2H_4-Hydrat in sd. A. (20 Min.). Blättchen aus A., F. 165°. *Hydrochlorid*, mit HCl-Gas in A., voluminöse Flocken, ll. in W. — *Benzoylhydrazid*, $C_{16}H_{17}O_4N_3$. Mit C_6H_5COCl in W. Aus A., F. 232°. — *Phenylthiosemicarbazid*, $C_{16}H_{18}O_3N_4S$. Mit Phenylsenföl in sd. A. Blättchen aus A., F. 185°. — *Verb.* $C_{20}H_{24}O_6N_6$. Mit Glyoxal in w. A. + konz. HCl. Aus Eg., F. 330°. — *Verb.* $C_{18}H_{22}O_5N_4$. Mit **III** in w. A. + konz. HCl. Aus A., F. 221°. — *3-Methyl-4-carbäthoxypyrrol-5-carbonsäureazid*. Aus dem Hydrochlorid des Hydrazids mit $NaNO_2$ in W. unter starker Kühlung. Weiße Flocken, explosionsartige Zers. bei ca. 80°, sehr empfindlich gegen Wärme u. Feuchtigkeit. — *3-Methyl-4-carbäthoxypyrrol-5-carbaminsäuremethylester*, $C_{10}H_{14}O_4N_2$. Aus dem vorigen mit sd. CH_3OH. Nadeln aus A. + W., F. 108°, beständig gegen kurzes Kochen mit verd. Säure oder Lauge. — *Verb.* $C_7H_7O_2N_3$ (VII.). Darst. entsprechend obigem Hydrazid, aber 4 Stdn. Krystallpulver, nach Sublimation bei 290—310° federförmige Krystalle, schm. nicht bei 360°, fast unl. — *3-Methylpyrrol-4-carbonsäurehydrazid-5-carbonsäure*, $C_7H_9O_3N_3$. Aus dem K-Salz von **I** (Krystallpulver aus h. alkoh. Lsg. mit alkoh. KOH) mit N_2H_4-Hydrat in sd. A., nach Zusatz von W. mit Säure fällen. Krystalle aus Eg. oder A., F. 235°. — *3-Methylpyrrol-4,5-dicarbonsäure*, $C_7H_7O_4N$. Aus **I** mit sd. alkoh. KOH. Nach Umfällen aus alkal. Lsg. F. 221°. — *2-Carbäthoxy-3-methylpyrrol*, $C_8H_{11}O_2N$. Zu C_2H_5MgBr-Lsg. läßt man eine äth. Lsg. von β-Methylpyrrol (PILOTY u. HIRSCH, LIEBIGS Ann. **395**. 70 [1912]) tropfen, kocht 1 Stde., läßt $Cl \cdot CO_2C_2H_5$ in Ä. zutropfen, kocht noch einige Stdn. u. zerlegt mit NH_4Cl. Blättchen aus A. + W., F. 56°. — *5(?)-Formylderiv.*, $C_9H_{11}O_3N$. Aus dem vorigen analog **III**. Aus W., F. 107°. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{14}O_3N_4$, Krystalle aus verd. A., F. 230°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 52—71.) LB.

Hans Fischer und **Fritz Schubert**, *Über 2-Methyl-3-carbäthoxypyrrol, seine Umsetzung zu einem stabilen Tripyrrylmethan und Tetrapyrryläthan, sowie weitere Synthesen.* (Vgl. vorst. Ref.) In Anbetracht der großen Reaktionsfähigkeit von α,β-substituierten Pyrrolen wurde das nach BENARY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 495 [1911]) leicht zugängliche *2-Methyl-3-carbäthoxypyrrol* (**I**) zu einer Reihe von Umsetzungen benutzt. Es läßt sich leicht in das reaktionsfähige *5-Formylderiv.* (**II**) über-

führen, mit dem eine Anzahl Kondensationen vorgenommen wurde. Bei der Hydrierung in A. liefert II den entsprechenden *Alkohol*, der beim Schmelzen HCHO verliert, entsprechend anderen Pyrrolalkoholen (FISCHER u. STERN, LIEBIGs Ann. **446**. 229; C. **1926**. I. 1991). Bei der Hydrierung von II in Eg. entsteht jedoch dieselbe Verb., die man durch Kondensation von I mit HCHO erhält. Ob in dieser Verb. das Dipyrrylmethanderiv. vorliegt, ist noch zweifelhaft, da Analysen u. Mol.-Gew.-Best. vorläufig nicht dazu passen. — Mit anderen Aldehyden u. Ketonen kondensiert sich I ohne Schwierigkeit zu den entsprechenden *Dipyrrylmethanderivv.* Bemerkenswert ist, daß das Kondensationsprod. mit Aceton von HCN bezw. Chloracetonitril unter B. von II bezw. des *5-Chloracetylderiv.* von I gespalten wird. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß auch die Leukoporphyrine bezw. das Mesobilirubinogen einer ähnlichen Spaltung fähig sind. — Mit I kondensiert sich II zum stabilen *Tripyrrylmethanderiv.* III., das nicht zum Farbstoff oxydiert werden konnte. Auch III. kann kaum als Stütze für die Bilirubinformel von KÜSTER dienen (vgl. dazu FISCHER u. POSTOWSKY, Ztschr. f. physiol. Ch. **152**. 300; C. **1926**. I. 3059). Unter dem Einfluß von HCl geht III. über in das *Dipyrrylmethenderiv.* IV., das man auch aus II für sich (+ HCl) oder aus I u. Glyoxal (+ HCl) erhalten kann. Im letzteren Fall wird offenbar das Glyoxal zunächst gespalten, u. die gebildete $H \cdot CO_2H$ vermittelt dann die Methenbildung. — Einw. von Br auf II liefert direkt ein Dibromderiv. von IV., das durch seine Fähigkeit zur B. von Komplexsalzen auffällt. Offenbar wird II erst bromiert, u. der gebildete HBr wirkt dann kondensierend. — Mit Glyoxal gibt I unter bestimmten Bedingungen das stabile *Tetrapyrryläthanderiv.* V. — Schließlich wurde noch festgestellt, daß sich *Pyrrol-α-aldehyd* mit Malonester u. ähnlichen Verbb. in n. Weise kondensiert, was nicht für die Oxymethylenformel von ANGELI spricht.



V e r s u c h e. *2-Methyl-3-carbäthoxy-5-formylpyrrol*, $C_9H_{11}O_3N$ (II). Aus I wie üblich (vorst. Ref.) über das Imidchlorid (F. 199°). Nadeln aus W., F. 136°, meist l. Pyrrolrk. h. schwach positiv. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{17}O_2N_3$, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 143°. — *Oxim*, $C_9H_{12}O_3N_2$, aus W., F. 159°. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{14}O_3N_4$, gelbe Krystalle aus Eg., F. 263°. — *2-Methyl-5-formylpyrrol-3-carbonsäure*, $C_7H_7O_3N$. Aus II mit NaOH in sd. verd. A. Aus verd. A., F. 280° (Zers.). — *2-Methyl-3-carbäthoxy-5-oxymethylpyrrol*, $C_9H_{13}O_3N$. Durch Hydrierung von II in A. (+ Pt). Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 102° unter HCHO-Entw., ll. in A., Ä., Chlf., Eg., Aceton, l. in W., unl. in Lg. Pyrrolrk. h. deutlich. Bei kurzem Kochen in Eg. entsteht das bei 332° schm. Kondensationsprod. von I u. HCHO (vgl. unten). — *2-Methyl-3-carbäthoxy-5-cyanacetylpyrrol*, $C_{11}H_{12}O_3N_2$. 1. Aus I, Malonitril u. HCl-Gas in Ä. über das Imidchlorid. 2. Aus 2-Methyl-3-carbäthoxy-5-chloracetylpyrrol mit KCN in sd. verd. A. Nadeln aus Aceton, F. 242° (Zers.), ll. in A., Eg., Aceton, wl. in Chlf., unl. in W., Lg. Pyrrolrk. negativ. — *Azofarbstoff $C_{14}H_{15}O_5N_3S$.* Aus I in Ä. u. Diazobenzolsulfosäure in W. + 2 Tropfen HCl, etwas NaCl zusetzen. Rotbraune Nädelchen aus CH_3OH + Bzl., ll. in W., A., Eg., Alkalien, wl. in Aceton, Chlf., unl. in Bzl., Lg., Essigester. — *2-Methyl-3-carbäthoxy-5-[ω,ω-dicarbäthoxyvinyl]-pyrrol*, $C_{16}H_{21}O_6N$. Zur alkoh. Lsg. von II u. Malonester gibt man NH_2CH_3,HCl u. Na_2CO_3. Nadeln aus A., F. 174°, l. außer in W., PAe. Pyrrolrk. h. positiv. — *2-Methyl-3-carbäthoxy-5-[ω-cyan-ω-carbäthoxyvinyl]-pyrrol*, $C_{14}H_{16}O_4N_2$. Mit Cyanessigester. Gelbe Nadeln aus A., F. 175°, l. außer in W., PAe. — *2-Methyl-3-carbäthoxy-5-[ω,ω-dicyanvinyl]-pyrrol*, $C_{12}H_{11}O_2N_3$. Mit Malonitril u. 33%ig. NH_2CH_3-Lsg. oder KCN, kurz kochen. Gelbgrüne, stark lichtbrechende Nadeln aus A., F. 196°, ll. außer in W., Lg. Pyrrolrk. negativ. — *Verb.*

$C_{12}H_{15}O_3N$. Aus **II**, Aceton u. KOH (1:1) in W. (Wasserbad). Gelbe Nadeln aus A., F. 165°, ll. außer in W., PAe. — *Verb. $C_{13}H_{17}O_3N$*. Mit Methyläthylketon. Aus A., gelblich, F. 167°. — *Verb. $C_{17}H_{17}O_3N$*. Mit Acetophenon. Aus A., F. 166°.

Bis-[2-methyl-3-carbäthoxypyrryl]-phenylmethan, $C_{23}H_{26}O_4N_2$. Aus **I**, Benzaldehyd u. $KHSO_4$, Rk. durch Erwärmen einleiten. Nadeln aus Aceton + W., F. 231°, ll. in Aceton, Chlf., wl. in A., Eg., unl. in Ä., Lg. Pyrrolrk. h. positiv. Wird von $FeCl_3$ nicht oxydiert. — *p-Tolylmethan*, $C_{24}H_{28}O_4N_2$. Mit p-Toluylaldehyd. Aus Aceton + W., F. 233°, ll. in Aceton, Chlf., Eg., wl. in A., Ä., unl. in W., Lg. Pyrrolrk. h. schwach positiv. — *p-Nitrophenylmethan*, $C_{23}H_{25}O_6N_3$. Mit p-Nitrobenzaldehyd. Aus Aceton + W., F. 254°, dem vorigen ähnlich. — *p-Dimethylaminophenylmethan*, $C_{25}H_{31}O_4N_3$. Mit p-Dimethylaminobenzaldehyd u. einigen Tropfen konz. HCl in A. (Wasserbad). Schwach rosafarbige Krystalle aus verd. HCl + NH_4OH, F. 246°, ll. in A., Aceton, Chlf., Eg., Säuren (violett), wl. in CH_3OH, unl. in Ä., Lg. Gibt mit $FeCl_3$ in A. violette Lsg. mit Absorption bei 451—500 u. 561—594 $\mu\mu$. — *Phenylmethylmethan*, $C_{24}H_{28}O_4N_2$. Ebenso mit Acetophenon. Aus A. + W., F. 235°, ll. in A., unl. in W., PAe. Pyrrolrk. h. positiv. — *Diphenylmethan*, $C_{29}H_{30}O_4N_2$. Mit Benzophenon. Aus A., ll. außer in Ä., Lg. Pyrrolrk. h. schwach positiv. — *Methyläthylmethan*, $C_{20}H_{28}O_4N_2$. Mit Methyläthylketon. Krystalle aus verd. A., F. 182°, ll. außer in W., Lg. — *Methylmethan*, $C_{18}H_{24}O_4N_2$. Mit Acetaldehyd, nicht erhitzen. Aus A., F. 199,5°, ll. in Eg., Aceton, Chlf., wl. in A., Bzl., unl. in W., Ä., Lg. Pyrrolrk. h. positiv. — *Dimethylmethan*. Mit Aceton. Versetzt man die Chlf.-Lsg. desselben mit Chloracetonitril, leitet HCl ein u. behandelt das Rk.-Prod. mit W., so erhält man *2-Methyl-3-carbäthoxy-5-chloracetylpyrrol*, ident. mit dem Kondensationsprod. von **I** u. Chloracetonitril, F. 217°, ll. außer in W., Lg. Ersetzt man das Chloracetonitril durch HCN, so bildet sich **II**. — *Verb. aus 2-Methyl-3-carbäthoxypyrrol u. Formaldehyd*. Mit konz. HCl in A. (Wasserbad). Nadeln aus Eg., F. 333°, unl. außer in Eg., Pyridin. Enthält für $C_{17}H_{22}O_4N_2$ zu viel C, stimmt auf $C_{18}H_{22}O_4N_2$. Mol.-Gew.-Best. in Campher ergab 611. Wird von $FeCl_3$ u. HNO_3 nicht oxydiert. — *Bis-[2,4-dimethyl-3-carbäthoxypyrryl]-phenylmethylmethan*, $C_{26}H_{32}O_4N_2$. Aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol u. Acetophenon wie oben. Nadeln aus Aceton + W., F. 221°, ll. in Eg., Chlf., Aceton, wl. in A., Bzl., unl. in W., Ä., Lg. Pyrrolrk. h. positiv, bei längerem Erhitzen tiefblau; Spektrum dieser Lsg. im ganzen schwach beschattet, verwaschener Streifen bei 415—539,3 $\mu\mu$. — *Diphenylmethan*, $C_{31}H_{34}O_4N_2$. Mit Benzophenon. Aus Aceton + W., F. 224°, wl. in A., sonst l. (in Eg. gelb). Pyrrolrk. h. positiv.

Tri-[2-methyl-3-carbäthoxypyrryl]-methan, $C_{25}H_{31}O_6N_3$ (III.). Aus **II** u. **I** in sd. A. + 2 Tropfen konz. HCl. Schwach orangefarbige Blättchen aus A., F. 246°, ll. außer in W., Toluol, Lg. Pyrrolrk. negativ. — *Bis-[2-methyl-3-carbäthoxypyrryl]-methenhydrochlorid*, $C_{17}H_{21}O_4N_2Cl$ (IV.). 1. Aus III. mit konz. HCl in h. Aceton. 2. Aus **II** in k. A. mit gesätt. alkoh. HCl. 3. Durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. von **I** u. Glyoxal ohne Kühlung. Rote Nadeln aus Chlf. + Aceton, F. 195° (Zers.), ll. in A., Chlf., Eg., wl. in Aceton, Toluol, unl. in Ä., Lg. — *Freies Methen*, $C_{17}H_{20}O_4N_2$. Aus IV. mit verd. NH_4OH in A. Gelbliche Krystalle aus A. mit 1 C_2H_5OH, F. 179—180° (Zers.), ebenso aus CH_3OH, meist l. Gibt ein gut krystallisiertes Perchlorat. — *Tetra-[2-methyl-3-carbäthoxypyrryl]-äthan*, $C_{34}H_{42}O_8N_4$ (V.). Durch Einleiten von HCl in die absol. alkoh. Lsg. von **I** u. Glyoxal (Kältemischung). Prismen aus A., F. 273°, meist l., wl. in Chlf., unl. in W., Ä., Lg. Liefert mit sd. HCl eine rote amorphe Substanz. — *Bis-[2-methyl-3-carbäthoxy-4-brompyrryl]-methen*, $C_{17}H_{18}O_4N_2Br_2$. Aus **II** mit Br in k. Eg. entsteht das *Hydrobromid*, violettglänzende Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 185° (Zers.), ll. in A., Eg., Chlf., Bzl., wl. in Aceton, unl. in PAe. Daraus durch Schütteln mit Soda in Chlf. das freie Methen, hellrote Krystalle aus Chlf. + PAe., F. 214°, l. in A., Aceton, Eg., unl. in Lg. Komplexsalze: *$C_{34}H_{34}O_8N_4Br_4Ni$*, mit Ni-Nitrat in h. A., grün-schillernde Krystalle. *$C_{34}H_{34}O_8N_4Br_4Cu$*, mit Cu-Acetat, grüne

Nadeln. $C_{34}H_{34}O_8N_4Br_4Zn$, mit Zn-Acetat, orangerote, grünlich fluorescierende Krystalle. $C_{34}H_{34}O_8N_4Br_4Co$, mit Co-Nitrat + Tropfen NH_4OH, grüne, im auffallenden Licht rote Krystalle. — *ω-Cyan-ω-carbäthoxy-α-vinylpyrrol*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$. Zur alkoh. Lsg. von Pyrrol-α-aldehyd u. Cyanessigester gibt man etwas NH_2CH_3, HCl u. Na_2CO_3 (4 Tage). Prismen, F. 139°, ll. in Ä., Eg., Chlf., Aceton, l. in A., unl. in W., PAe. — *ω,ω-Dicarbäthoxy-α-vinylpyrrol*, $C_{12}H_{15}O_4N$. Mit Malonester. Gelbliche Nadeln aus A. + W., F. 132°, sonst dem vorigen ähnlich. — *ω,ω-Dicyan-α-vinylpyrrol*, $C_8H_5N_3$. Mit Malonitril. Aus A., F. 136°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 72—95.) LINDENBAUM.

Hans Fischer und **Fritz Schubert**, *Synthese von Pyrrolketonen nach Friedel-Crafts.* Diese Synthese gelingt in vielen Fällen überraschend gut, u. zwar geht das Acyl nicht nur in die im allgemeinen reaktionsfähigere α-Stellung, sondern auch, meist sogar leichter, in die β-Stellung. Z. B. erhält man mit fast quantitativer Ausbeute das *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-acetylpyrrol*, das Ausgangsmaterial für die Synthese des wichtigen Kryptopyrrols, welches dadurch erheblich leichter zugänglich geworden ist. — Man arbeitet im allgemeinen wie üblich in CS_2 mit geringem Überschuß von Säurechlorid u. der gleichen Gewichtsmenge $AlCl_3$, erwärmt noch einige Zeit u. zerlegt mit W. In einigen Fällen entstehen hochschm. Nebenprodd. unbekannter Natur.

Versuche. Aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol u. CH_3COCl entstehen zwei Verbb. Das Rohprod. gibt intensiv blaue Lsgg., doch konnte eine blaue Substanz nicht isoliert werden. Trennung gelingt mit sd. Lg. oder k. A. Aus den Lsgg. erhält man *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-acetylpyrrol*, $C_{11}H_{15}O_3N$, Nadeln, F. 139°. Ungel. bleiben gelbliche Krystalle, F. 207° (aus A.), l. in A., Aceton, Chlf., Eg., wl. in Bzl., unl. in W., Lg., deren alkoh. Lsg. sich mit konz. HCl intensiv orange färbt; diese Lsg. zeigt im Spektroskop nach Vorbeschattung undeutlichen Streifen von 537,5—527,0 μμ. — *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-acetylpyrrol*, $C_{11}H_{15}O_3N$. Aus dem nach FISCHER u. WALACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2820; C. **1926**. I. 1405) leicht zugänglichen Pyrrolderiv. Nadeln aus A. + W., dann A., F. 143°. Daraus durch Eliminierung des $CO_2C_2H_5$ *2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol*, F. 139°. — *2-Methyl-3-carbäthoxy-5-acetylpyrrol*, $C_{10}H_{13}O_3N$, Nadeln aus A. + W., dann A., F. 152°. — *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-chloracetylpyrrol*, Nadeln aus A., F. 187°. — *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-chloracetylpyrrol*, aus A., F. 162°. — *2-Methyl-3-carbäthoxy-5-chloracetylpyrrol*, $C_{10}H_{12}O_3NCl$, Nadeln aus A. oder Eg., F. 216—217° (Zers.), ll. außer in W., PAe. Pyrrolrk. negativ. Wurde zum Vergleich mit Chloracetonitril u. HCl-Gas in Ä. dargestellt. — *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-propionylpyrrol*, $C_{12}H_{17}O_3N$, aus A. + W., dann A., F. 140°, ll. außer in W., Lg. — *Freie Säure*, $C_{10}H_{13}O_3N$. Mit NaOH in sd. verd. A. Nädelchen, F. 213° (Zers.), l. in verd. A. — *2,4-Dimethyl-3-propionylpyrrol*, $C_9H_{13}ON$. Durch trockene Dest. der Säure. Krystalle aus A., F. 123°, l. außer in W., Lg. Pyrrolrk. positiv. — *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-propionylpyrrol*, $C_{12}H_{17}O_3N$, Nadeln, F. 151° (KÜSTER: 145°), ll. außer in W., Lg. Pyrrolrk. schwach positiv. Ein in A. unl. Nebenprod. bildet Krystalle aus Aceton + W., F. 233°, gibt orangefarbige Lsg. mit A. u. Säure, welche scharfe Absorption bei 526,4—446,5 μμ aufweist. — *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-butyrylpyrrol*, $C_{13}H_{19}O_3N$. Trennung von Nebenprod. durch sd. Lg. F. 136°, ll. außer in W., PAe. Pyrrolrk. h. schwach positiv. In Lg. unl. Verb., F. 190°, ll. außer in W., Lg. Die auf Zusatz von Säure entstehende orangerote Lsg. gibt gleichmäßig beschattetes Spektrum mit Streifen bei 482,7—415,8 μμ. — *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-butyrylpyrrol*, $C_{13}H_{19}O_3N$, Blättchen aus A., F. 116°, ll. außer in W., Lg. Pyrrolrk. h. schwach positiv. — *2-Methyl-3-carbäthoxy-5-butyrylpyrrol*, $C_{12}H_{17}O_3N$, Nadeln aus A., F. 131°, ll. in CH_3OH, Chlf., Aceton, l. in A., Bzl., unl. in Lg. — *2-Methyl-3-carbäthoxy-5-benzoylpyrrol*, $C_{15}H_{15}O_3N$, gelbe Nadeln aus A., F. 167°, ll. außer in W., Lg. Pyrrolrk. h. schwach positiv. — *2,3,5-Trimethyl-4-acetylpyrrol*, $C_9H_{13}ON$, aus verd. A., F. 209°. Nebenprod.: dunkelrote Nadeln, ll., auch in W., offenbar ein Hydrochlorid; daraus mit NH_4OH in A. farbloses Prod., F. 259°. — *2,3,5-Tri-*

methyl-4-propionylpyrrol, $C_{10}H_{15}ON$, schwach rosafarbige Nadeln aus verd. A., F. 154°, ll. außer in Ä., Lg. Pyrrolrk. h. positiv. — *2,3,5-Trimethyl-4-benzoylpyrrol*, $C_{14}H_{15}ON$, nach Auskochen mit NH_4OH Nadeln aus A., F. 174°, l. außer in Ä., Lg. — *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-benzoylpyrrol*, $C_{16}H_{17}O_3N$, nach Behandlung mit w. W. u. NH_4OH Nadeln aus A., F. 108°. — *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-benzoylpyrrol*, $C_{16}H_{17}O_3N$, Nadeln aus A., F. 118°, ll. außer in W., PAe. Pyrrolrk. h. schwach positiv. — Acetonpyrrol liefert mit Acetylchlorid u. $AlCl_3$ ein rotes amorphes, Cl- u. S-freies Prod. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 99—112. München, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

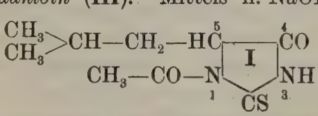
Siegfried Skraup und **Karl Böhm**, *Zur Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe.* Vff. prüfen die Rk.-Fähigkeit einer Reihe von *Methylenverbb.* durch Kondensation a) mit Benzaldehyd, b) mit p-Nitroso-N-dimethylanilin, c) mit Salpetrigsäureester, d) mit Diazoniumsalz. Untenstehende Übersicht zeigt, daß die Leichtigkeit, mit der diese Rkk. verlaufen, sehr verschieden ist. Die Kondensation des *4-Benzylresorcindimethyläthers* mit der *Diazoniumverb.* von *2,4-Dinitranilin* betrachten Vff. als einen neuen Kuppelungstyp, bei dem eine nicht tautomerisierbare aliphat. Gruppe substituiert wird. Es entsteht nämlich *4-Benzoylresorcindimethyläther-2',4'-dinitrophenylhydrazon*, bewiesen durch Spaltung in *4-Benzoylresorcindimethyläther* u. *2,4-Dinitrophenylhydrazin.* Damit fällt die Theorie von LAPWORTH (Procedings Chem. Soc. **16**. 108; C. **1900**. I. 1273), die Rk.-Fähigkeit von Methylenderivv. beruhe nur auf der B. tautomerer Äthylenderivv. Es reagiert:

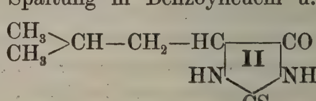
	nach a)	b)	c)	d)
Diphenylmethan	—	—	—	—
α-Benzyl-naphthalin	—	—	—	—
4-Benzyl-resorcin-dimethyläther	—	—	—	+
4-Äthyl-resorcin-dimethyläther	—	—	—	+
p-Nitro-toluol	+	—	+	—
2,4-Dinitro-1-äthyl-benzol	—			
2,4-Dinitro-toluol	+	+	—	—
α-Chinaldin	+	—	—	—
9-Äthyl-acridin	—	—		—
9-Methyl-acridin	+	+		
2-Äthyl-benzoxazol-1,3	—	—	—	—
2-Methyl-benzoxazol-1,3	+(?)	—	—	—
2-Benzyl-benzoxazol-1,3	+	+	+	+
2-Benzyl-benzthiazol-1,3	+	+	—	—
2-Benzyl-benzimidazol	+	—	—	
Desoxy-benzoin	+	+	+	+

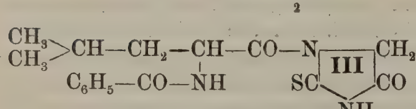
Versuche. Methodik der Vergleichsverss. a) Benzaldehyd u. Methylenderiv. werden mit Piperidin erhitzt. Bei negativen Verss. Nebenprod., aus Benzaldehyd u. Piperidin (nicht ident. mit Benzaldipiperyl). b) Kondensation mit NO-Dimethylanilin mittels Piperidin in A. Im negativen Falle öfters B. des aus NO-Dimethylanilin entstehenden Azoxyderiv. F. 243°. c) Bei der Nitrosierung wird das gebildete Oxim als ein in Ä. unl. Salz erhalten, durch CO_2 aus wss. Lsg. ausgefällt. Ausgangsmaterial im äther. Filtrat. d) Kuppelung mit 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumsalz in Eg. Um ein darin etwa ll. Kuppelungsprod. zu fassen, wurde in anscheinend negativen Fällen das Gemisch in alkal. Lsg. von Salicylsäure gegossen, wodurch das Diazoniumsalz in einen alkalil. Farbstoff übergeht, während Kuppelungsprod. u. Ausgangsmaterial ausgeschüttelt werden können (Auftreten des von MEYER [Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1741; C. **1914**. II. 220] erwähnten roten Zers.-Prod.). *α-Benzylnaphthalin.* Durch Red. von α-Phenylnaphthylketon. F. 59°. — *Pikrat*, F. 100°. — *4-Benzylresorcindimethyläther*, $C_{15}H_{16}O_2$, Kp.$_{13}$ 188—190°. — *4-Benzoylresorcindimethyläther-2',4'-dinitrophenylhydrazon*, $C_{21}H_{18}O_6N_4$. Rote Krystalle aus Xylol, F. 238,5°. Wl. in A. Spaltung mittels HCl. — *4-Äthylresorcindimethyläther*,

$C_{10}H_{14}O_2$. Kp.$_{13}$ 113°. Die Kuppelung erfolgt im Kern. — *2,4-Dinitrobenzolazo-4-äthylresorcindimethyläther,* $C_{16}H_{16}O_6N_4$. Rote Nädelchen. Aus Pyridin oder Nitrobenzol F. 232° (Zers.). Wird durch Säure nicht gespalten, ist verschieden vom *2,4-Dinitrophenylhydrazon des Resacetophenondimethyläthers,* $C_{16}H_{16}O_6N_4$. Durch Verschmelzen von 2,4-Dinitrophenylhydrazin u. Resacetophenondimethyläther unter Zugabe von $ZnCl_2$. Rote Nadeln aus Pyridin + A., F. 192°. — *p-Nitrotoluol + Benzaldehyd.* Anomale Kondensation. Gelbbraune Krystalle aus Toluol, F. 137,5°. C = 61,07%, H = 4,61%, N = 8,23%. — *2-Methylbenzoxazol + Benzaldehyd.* Zähe M. aus deren Destillat weiße Krystalle gewonnen wurden. Aus $CH_3OH + CCl_4$, F. 204°. — *α-[Benzoxalyl-2]-stilben,* $C_{21}H_{15}ON$. Aus 2-Benzylbenzoxazol u. Benzaldehyd. Aus Toluol oder A. + CS_2 weiße Nadeln, F. 140—141°. Wl. in A., ll. in CS_2. — 2-Benzylbenzthiazol u. Benzaldehyd ergeben trotz Wasserabscheidung keine einheitliche Verb. — *2-Benzylbenzthiazol + p-Nitrosodimethylanilin,* $C_{22}H_{19}N_3S$. Rote Krystalle aus Pyridin, F. 253°. Fast unl. in Lösungsmm., l. in verd. HCl mit gelber Farbe. — *α-[Benzimidazolyl-2]-stilben,* $C_{21}H_{16}N_2$. Aus Toluol F. 269°. — *2 Mol. Benzylbenzimidazol + 1 Mol. Benzaldehyd* (?), $C_{35}H_{28}N_4$. Aus der Mutterlauge der vorigen Verb. — Aus Toluol F. 171°. Unl. in CH_3OH. — *Desoxybenzoin + Benzaldehyd,* $C_{22}H_{20}ON_2$. Hellrote Krystalle aus Toluol, F. 160°. L. in verd. HCl mit gelber Farbe, l. in Xylol, Bzl., wl. in A. u. CH_3OH. — *Desoxybenzoin + 2 Mol. Diazoniumsalz aus Dinitranilin* (?), $C_{26}H_{16}O_9N_8$. Rote Krystalle aus Xylol, F. 231°. Wl. in A., Ä., leichter in Bzl. — *Kondensationsprod. aus Benzaldehyd + Piperidin,* $C_{20}H_{19}N$. Weiße Krystalle aus PAe. oder $CH_3OH + CCl_4$, F. 88°. Addiert Br. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1007—15. Würzburg, Univ.) Schuster.

P. Schlack und **W. Kumpf**, *Über eine neue Methode zur Ermittlung der Konstitution von Peptiden.* Eine imidartige Verkettung der Diketopiperazine im Eiweiß erscheint unwahrscheinlich, da derartige Prodd. mit NH_3 leicht aufgespalten werden müßten, während sich z. B. bei der Einw. von wss. alkoh. NH_3 auf Gliadin kein Diketopiperazin bildet. Andererseits erklärt sich daraus das Mißlingen der Verss. von Abderhalden u. Klarmann (Ztschr. f. physiol. Ch. **135**. 199; C. **1924**. II. 191), Dichloracetyldiketopiperazin zu Diglycyldiketopiperazin zu amidieren. Auch 1-Acetylhydantoin u. 1-Acetyl-2-thiohydantoin werden durch konz. NH_3 u. n. Lauge leicht gespalten. Aus Aminosäuren, sowie aus Dipeptiden lassen sich Thiohydantoine leicht darstellen (vgl. Johnson u. Scott, Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1136; C. **1913**. II. 1469). Bei der Synthese der Thiohydantoine erhitzt man 1 Mol. Peptid bezw. Aminosäure, 1½ Mol. trockenes NH_4CNS mit 7—8 Moll. $(CH_3CO)_2O$ unter Zusatz von 10% Eg. bei 100° unter Ausschluß von W., so bildet sich aus d,l-Leucin *5-Isobutyl-1-acetyl-2-thiohydantoin* (I). Mit n. NaOH oder konz. NH_3 entsteht daraus das *5-Isobutyl-2-thiohydantoin* (II) (Kodama, Gazz. chim. ital. **52**. II. 113; C. **1923**. III. 205). Aus Benzoylleucylglycin entsteht in gleicher Weise *1-Benzoylleucyl-2-thiohydantoin* (III). Mittels n. NaOH erfolgt Spaltung in Benzoylleucin u. Thio-







hydantoin. Das abgetrennte Benzoylleucin ließ sich seinerseits wieder in 5-Isobutyl-1-benzoyl-2-thiohydantoin überführen u. schließlich mit n. NaOH in Benzoesäure u. 5-Isobutyl-2-thiohydantoin zerlegen. In derselben Weise wurde *Benzoylalanylalanin* über *5-Methyl-1-benzoylalanyl-2-thiohydantoin* u. *5-Methyl-1-benzoyl-2-thiohydantoin* in 1 Mol. Benzoesäure u. 2 Moll. 5-Methyl-2-thiohydantoin übergeführt.

Der Abbau von Benzoyldiglycylglycin verlief über *1-Benzoyldiglycyl-2-thiohydantoin, 1-Benzoylglycyl-2-thiohydantoin* u. *1-Benzoyl-2-thiohydantoin*, so daß schließlich das ganze Mol. in Benzoesäure u. 2-Thiohydantoin verwandelt wurde. Weniger günstig war der Abbau der benzoylfreien Dipeptide — Leucylglycin, Diglycylglycin u. Leucylglycylglycin. Die entstehenden, endständig acetylierten Peptidthiohydantoine sind in W. meist ll. Ebenso zeigen ihre Spaltprodd. keine markanten Löslichkeitsunterschiede. Für den Abbau der Polypeptide kommen daher vorläufig nur aromat. acetylierte Derivv. in Frage. Die bei der Spaltung entstehenden benzoylierten Dipeptide u. Aminosäuren sind leicht zu fassen, schwieriger die acylfreien Thiohydantoine. Die zweckmäßigste Abtrennung gründet sich auf die verschiedene Acidität der beiden Spaltprodd. Man übersätt. die alkal. Lsg. mit CO_2, trennt das abgeschiedene Thiohydantoin von der Lsg. des Na-Salzes u. setzt schließlich die Säure mit HCl in Freiheit. Falls sich das Thiohydantoin nicht vollständig abscheidet, so gelingt seine Extraktion mit einem organ. Lösungsm. (Ä., Chlf., Butylalkohol, Amylalkohol u. a.) oder deren Gemischen. Führt auch dieser Weg nicht zum Ziel, so führt man die Spaltung mit 5-n. $Ba(OH)_2$ statt mit n. NaOH durch, entfernt das $Ba^{\cdot\cdot}$ mit H_2SO_4 u. trennt nachher das Thiohydantoin u. das Benzoylprod. auf Grund der verschiedenen Löslichkeit. Das 2-Thiohydantoin selbst läßt sich leicht als *2-Thio-5-benzalhydantoin* (WHEELER, NICOLET u. JOHNSON, Amer. Chem. Journ. **46**. 456; C. **1912**. I. 406) identifizieren. Handelt es sich nur darum, festzustellen, ob in einem Peptid Glycin zu Anfang der Kette steht, so genügt es, das rohe Peptidthiohydantoin mit Eg. u. Na-Acetat auf 160° zu erhitzen. Der Acylrest selbst wird abgespalten u. als Benzalthiohydantoin abgeschieden. Unter Umständen kann man auch das Thiohydantoin mit $ClCH_2CO_2H$ (JOHNSON, PFAU u. HODGE, Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 1041; C. **1912**. II. 1531) entschwefeln u. als Hydantoin nachweisen. Eine weitere Isolierung der Thiohydantoine läßt sich vielleicht auf die Fähigkeit gründen, daß sie mit $BiCl_3$, $SnCl_2$ u. a. Schwermetallsalzen charakterisierte Komplexverbb. geben. *Aminodicarbonsäuren*, Asparagin u. Glutaminsäure werden bei dem geschilderten Abbau unter NH_3-Abspaltung zerlegt, wenn das der Aminogruppe fernstehende Carboxyl nicht durch Amid- oder Esterbildung geschützt wird (JOHNSON u. GUEST, Amer. Chem. Journ. **48**. 103; C. **1912**. II. 1530). Aus *Cystin* konnte kein Thiohydantoin erhalten werden. *Benzoylmethylaminoisobuttersäure* wurde nach dem Erhitzen mit NH_4CNS u. $(CH_3CO)_2O$ unverändert zurückgewonnen u. zum Teil harzig verändert. *Glycinanhydrid* blieb unverändert. Auch benzoyliertes Globin erlitt keine bestimmte Umwandlung.

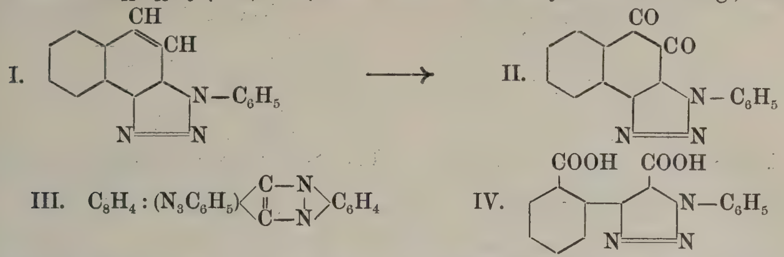
5-Isobutyl-1-acetyl-2-thiohydantoin, $C_9H_{14}O_2N_2S$, Ausbeute 9 g aus 6,6 g Leucin. Ll. in A., Ä., Aceton, Chlf., Essigester, Pyridin u. Eg., schwerer l. in der Kälte in Bzl., swl. in PAe. u. W. Tetragonale Blättchen aus A., Nadelbüschel aus A. + W. F. 128 bis 129°. *5-Isobutyl-2-thiohydantoin*, $C_7H_{12}ON_2S$, ll. in W., Ä., Aceton, Chlf., Eg., wl. in Bzl. u. W., swl. in PAe. Trikline Prismen aus h. W. F. 170—171°. *1-Benzoylleucyl-2-thiohydantoin*, $C_{16}H_{19}O_3N_3S$, Ausbeute 2,8 g aus 3,3 g Benzoylleucylglycin. Mono- u. trikline Prismen aus A. F. 172—173°. Sintert bei 165°. Wl. in W., Ä., PAe. u. Bzl. In der Kälte wl. in A., Aceton, Essigester u. Chlf., zl. in der Hitze. Löst man 1 g in 6 ccm n. NaOH u. neutralisiert nach 3 Stdn. mit 6 ccm n. HCl, so erfolgt Abscheidung von Benzoylleucin, zuerst harzig, beim Stehen krystallisierend. Aus dem Filtrat konnte das 2-Thiohydantoin nicht rein isoliert werden. *5-Isobutyl-1-benzoyl-2-thiohydantoin*, $C_{14}H_{16}O_2N_2S$, Ausbeute 2,6 g aus 3 g Benzoylleucin. Nädelchen aus verd. A. F. 165—166°. Ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Essigester u. Aceton, schwerer l. in W., swl. in PAe. Das nach der Spaltung mit NaOH gebildete Isobutylthiohydantoin läßt sich isolieren, indem man es zusammen mit der abgespaltenen Benzoesäure durch HCl abscheidet u. die $C_6H_5CO_2H$ mit PAe. extrahiert. *5-Methyl-1-benzoylalanyl-2-thiohydantoin*, $C_{14}H_{15}O_3N_3S$, Ausbeute 2,7 g aus 3,3 g Benzoylalanylalanin, drusenartige Nadeln. Monokline Blättchen aus A. F. 173—174°. Wl. in k. W., leichter

l. in h. A., Essigester, Aceton; swl. in Bzl., Chlf., Ä., PAe. u. W. Nach der Spaltung mit n. NaOH scheidet sich Benzoylalanin durch Ansäuern krystallisiert ab. 5-Methyl-2-thiohydantoin konnte aus der Mutterlauge gewonnen werden. — *5-Methyl-1-benzoyl-2-thiohydantoin*, $C_{11}H_{10}O_2N_2S$. Monokline Prismen aus A. Rhomb. Blättchen aus W. Zl. in A.; in Essigester, Aceton, Bzl. u. Chlf. wl. in der Kälte, ll. in der Hitze, swl. in Ä. u. PAe. F. 158—159°. Die Spaltung lieferte Benzoesäure u. 5-Methyl-2-thiohydantoin. — *1-Benzoyldiglycyl-2-thiohydantoin*, $C_{14}H_{14}O_4N_4S$. Ausbeute 0,82 g aus 1 g Benzoyldiglycylglycin. Trikline Prismen aus A. + W. Swl. in W. u. PAe., Ä., wl. in A., Essigester u. Aceton. Sintert bei 155°. F. 190—191° (Zers.). Nach der alkal. Spaltung ließ sich Benzoylglycylglycin u. 2-Thiohydantoin isolieren. — *1-Benzoylglycyl-2-thiohydantoin*, $C_{12}H_{11}O_3N_3S$. Ausbeute 4,5 g aus 4,7 g Benzoylglycylglycin. Nädelchen aus verd. A. Wl. in k., leichter in h. Aceton, swl. in W., Ä., PAe., Bzl. u. Chlf. Dunkelfärbung von 180° an, F. 204—205°. Nach der Spaltung konnte Hippursäure u. Thiohydantoin isoliert werden. *1-Benzoyl-2-thiohydantoin*, Ausbeute 4,2 g aus 4,5 g Hippursäure. Hellgelbe Blättchen aus A. F. 164—165°. *Chloracetylalanylalanin*, $C_8H_{13}O_4N_2Cl$, B. durch Kupplung von Alaninanhydrid in alkoh. Lsg. mit Chloracetylchlorid. Krystalle aus Essigester. F. 153—154°. *Glycylalanylalanin*, $C_8H_{15}O_4N_3$. Aus W. + A. perlmutterglänzende Nadeln. Wl. in organ. Lösungsmm. F. 204—205° (Zers.). Etwas hygroskop. *Glycylaminoisobuttersäure*: α-Aminoisobuttersäurenitril aus Aceton + KCN + NH_4Cl wird in äth. Lsg. mit $ClCH_2COCl$ in *Chloracetylaminoisobuttersäurenitril*, $C_6H_9ON_2Cl$, übergeführt. Nadeln, F. 90—91°. Beim Kochen mit alkoh. HCl entsteht daraus hauptsächlich Aminoisobuttersäureester u. nur etwa 10% *Chloracetylaminoisobuttersäureäthylester*, $C_8H_{14}O_3NCl$. F. 75°. Nädelchen aus Ä. Durch Behandlung des Chloracetylisoaminobuttersäurenitrils mit 2 Teilen 38%ig. HCl bei 60—70° entsteht *Chloracetylaminoisobuttersäureamid*, $C_6H_{11}O_2N_2Cl$. Zu seiner Isolierung wurde die Rk.-Fl. mit Soda abgestumpft, eingedampft u. mit A. extrahiert. Nädelchen aus Chlf. + PAe. F. 121—122°. Erwärmt man die mit konz. HCl behandelte Lsg. mit 1 Äquivalent $NaNO_2$, so scheidet sich *Chloracetylaminoisobuttersäure*, $C_6H_{10}O_3NCl$, in Prismen ab. F. 143°. Ll. in W. u. A., schwerer l. in Ä. u. Bzl. in der Kälte, leichter in der Hitze. *Glycylaminoisobuttersäure*, $C_6H_{12}O_3N_2$. Nadeln aus W. + A. Bei langsamem Erhitzen sublimiert das Anhydrid. Cu-Salz aus A., hellblaues Pulver. *Benzoyldiglycylaminoisobuttersäure*, $C_{15}H_{19}O_5N_3$, B. aus Glycylaminoisobuttersäure u. Hippurazid. Büschelförmige Nädelchen aus A. F. 149—150° (Zers.), nach vorherigem Sintern bei 144°. Ll. in W. u. A., wl. in Ä. u. PAe. Bei der *Benzoylierung von Tripeptiden* nach E. Fischer bei Ggw. von $NaHCO_3$ erfolgt eine partielle Hydrolyse. Aus Leucylglycylglycin entsteht neben sirupösen Prodd. Benzoylleucylglycin, aus Diglycylglycin Benzoyldiglycylglycin u. Benzoylglycylglycin. Wahrscheinlich steht die Entstehung von Dipeptiden mit der Enolisierung der Carbonylgruppe im Zusammenhang. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 125—70. Stuttgart, Techn. Hochsch.) Guggenheim.

G. Charrier und **A. Beretta**, *Isomere N-Phenyl-α,β-naphthotriazolchinone*. Das *3-N-Phenyl-α,β-naphthotriazolchinon* (II.) entsteht in guter Ausbeute direkt aus dem *3-N-Phenyl-α,β-naphthotriazol* (I.) durch Oxydation mit CrO_3 in essigsaurer Lsg. Im Gegensatz zu dem 2-N-Phenylnaphthotriazolchinon besitzt es in seinen physikal. Eigenschaften keine Analogie mehr mit dem Phenanthrenchinon, während die chem. Eigenschaften denen der analog gebauten Verbb. ähnlich sind. Es reagiert leicht mit Phenylhydrazin u. o-Phenylendiamin. Durch alkal. $KMnO_4$-Lsg. erfolgt Sprengung der Chinonbrücke u. B. der [*3-N-Phenyltriazolylphenyl*]-*o,o'-dicarbonsäure* (IV.).

Versuche. *3-N-Phenyl-α,β-naphthotriazolchinon*, $C_{16}H_9O_2N_3$, F. 223°, aus 3-N-Phenyl-α,β-naphthotriazol, erhalten bei der Einw. von HNO_2 auf β-Phenyl-o-naphthylendiamin, F. 149—150°, durch Oxydation mit CrO_3 in Eg. unter Aufkochen. Gelbrote Nadeln aus Bzl., sll. in Ä., ll. in Eg., A., CH_3OH, Toluol, Bzl., Ligroin

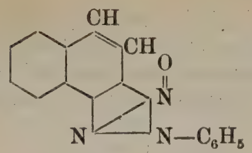
u. a. — *3-N-Phenylbenzolazooxy-α,β-naphthotriazol*, $C_{22}H_{15}ON_5$, $C_8H_4:(N_3C_6H_5)\cdot C(OH)\cdot C(N{=}NC_6H_5)$, F. 275° aus Eg., aus vorigem in Eg.-Lsg. durch Aufkochen mit einer Lsg. von Phenylhydrazinchlorhydrat in A.; beim Erkalten goldrot schimmernde Nadeln. — *Phenazin* $C_{22}H_{13}N_5$ (III.), aus dem Chinon u. o-Phenylendiamin in Eg., hellgelbe

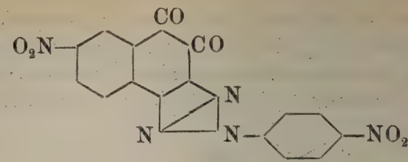


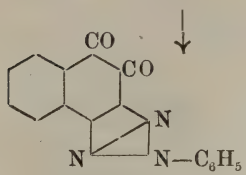
Nadeln aus Bzl., F. 268°. — [*3-N-Phenyltriazolylphenyl*]-*o,o'-dicarbonsäure*, $C_{16}H_{11}O_4N_3$, F. 131°, aus dem Chinon durch 12-std. Kochen mit einer alkal. Lsg. von $KMnO_4$, aus W.-A. weiße Nadeln. (Gazz. chim. ital. **56**. 191—96. Pavia, Chem. Inst. d. Univ.) SIE.

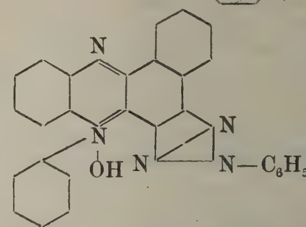
G. Charrier und **A. Manfredi**, *Über 2-N-Phenyl-(α,β)-naphtho-1,2,3-triazolchinon.* (Vgl. vorst. Ref.) Das *2-N-Phenyl-α,β-naphthotriazol* u. das *2-N-Phenyl-α,β-naphthotriazolchinon* (II.) sowie viele ihrer Derivate zeigen in ihren physikal. u. chem. Eigenschaften, selbst in ihren FF. eine weitgehende Analogie mit den entsprechenden Derivv. des Phenanthrens bezw. des Phenanthrenchinons. Diese Analogie kommt auch dem *2-N-Phenyl-α,β-naphthohydrochinon*, den Halogen- u. Nitroderivv. u. den Kondensationsprodd. des Phenylnaphthotriazolchinons zu. Dagegen gelingt es nicht, wie beim Phenanthrenchinon, ein Tetrachlorderiv. u. ein Dioxim zu erhalten. Die Einw. von PCl_5 u. NH_2OH führt lediglich zu dem *Dichlorderiv.* u. dem *Monoxim* (V.). Da aus dem *2-N-Phenyl-α,β-naphthotriazoloxyd* (I.) durch Oxydation mit CrO_3 das Chinon u. nicht das entsprechende Oxyd entsteht, nehmen Vff. an, daß zwischen dem Sauerstoff des Oxyds u. dem benachbarten C-Atom der Äthylenbrücke Nebenvalenzen wirksam sind. Das Gleiche gilt für die dem Heteroring benachbarte Ketogruppe u. das nächstliegende N-Atom im 2-N-Phenyl-α,β-naphthotriazolchinon selbst. Die Kondensation mit *o-Aminodiphenylamin* u. *2-Amino-4-nitro-4'-benzolazodiphenylamin* führt zu Triazolflavindulinen (IV. u. VI.), die in ihren Eigenschaften den analogen Derivv. des Phenanthrenchinons ähnlich sind.

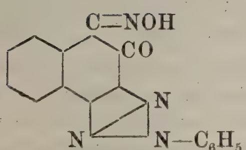
V e r s u c h e. *2-N-Phenyl-α,β-naphthotriazolchinon* (*2-N-Phenyl-4,5-diketo-α,β-naphthotriazol-1,2,3*), $C_{16}H_9O_2N_3$, aus 1-Benzolazo-β-naphthylamin in Eg. + Acetanhydrid; auf Zusatz von CrO_3 fällt das Triazol aus, das durch Erwärmen in Lsg. gebracht wird. Die sd. Lsg. wird mit einer Lsg. von CrO_3 in Eg. oxydiert. Nach dem Erkalten u. Umgießen in viel W. gelber Nd., aus h. Eg. kryst., F. 205—207°; im Licht erfolgt photochem. Red. zu dem entsprechenden Hydrochinon. — *2-N-Phenyl-α,β-naphthotriazolhydrochinon* (*2-N-Phenyl-4,5-dioxy-α,β-naphthotriazol-1,2,3*, $C_{16}H_{11}O_2N_3$, aus vorigem durch Red. mittels Sn + HCl, aus Eg. hellgelbe Krystalle; in Lsg. erfolgt äußerst leicht Oxydation zu dem Chinon; in trockenem Zustand relativ beständig, sll. in A., ll. in Eg., unl. in W., oxydiert sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Alle Eigenschaften entsprechen denen des Phenanthrenhydrochinons. — *Diacetylverb.*, $C_{20}H_{15}O_4N_3$, F. 163°, aus A. kleine, weiße Nadeln in Rosettenform. — *Dimethyläther*, $C_{18}H_{15}O_2N_3$, aus A. weiße Nadeln, F. 99—100°. — *Dibenzoylverb.*, $C_{30}H_{19}O_4N_3$, aus A. + Bzl. kleine Prismen, F. 212°. — *Dichlorderivat*, $C_{16}H_9ON_3Cl_2$, aus 2-N-Phenylnaphthotriazolchinon in Bzl. u. PCl_5; aus Eg. weiße Nadeln oder farblose Prismen, F. 165°, wl. in A., ll. in Bzl., Eg., Chlf. Löslichkeitsverhältnisse, Krystallform u. F. entsprechen völlig denen des Phenanthrenchinondichlorderivates. — *Dinitro-2-N-phenyl-α,β-naphthotriazolchinon* (III.), $C_{16}H_7O_6N_5$, durch Nitrieren des Chinons mit

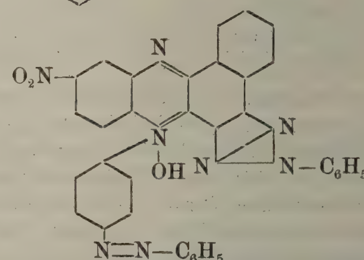
I. 

III. 

II. 

IV. 

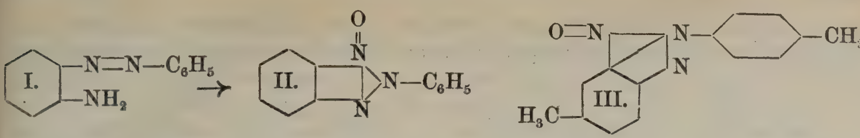
V. 

VI. 

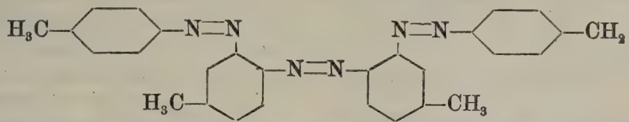
rauchender HNO_3 + H_2SO_4, aus Eg. citronengelbe Nadeln, F. 287°, gibt bei der Red. das entsprechende Diaminoderiv. u. durch alkal. Oxydation die 1,2,3-Triazoldicarbonsäure-4,5, F. 200—201°. — *Oxyazoderivat*, $C_{22}H_{13}O_5N_7$, $C_8H_3(NO_2):(N_3C_6H_4NO_2)\cdot C(OH)\cdot C(N{=}NC_6H_5)$, aus vorigem u. Phenylhydrazinchlorhydrat in Eg., aus h. Xylol lange, seidenglänzende, rote Nadeln, F. 315°. — *Flavindulin aus 2-N-Phenyl-α,β-naphthotriazolchinon u. o-Aminodiphenylamin*, $C_{28}H_{19}ON_5$, aus den Komponenten über das Chlorhydrat, braungelbe Flocken, F. ca. 100° unter Schwarzfärbung u. Zers. — *Chlorid*, $C_{28}H_{18}N_5Cl$, rotgelbe Flocken, F. 238°, Zers. — *Nitrat*, $C_{28}H_{18}O_3N_6$, rotgelbe Flocken, F. 211°. — *Flavindulin aus 2-N-Phenyl-α,β-naphthotriazolchinon u. 2-Amino-4-nitro-4'-benzolazodiphenylamin*, $C_{34}H_{22}O_3N_8$, aus den Komponenten in Eg. über die Acetylverb., gelbbraune Flocken, die beim Erhitzen schwarz werden. — *Chlorid*, aus Eg. durch HCl ziegelroter Nd., F. 138°. — *Nitrat*, rotbraunes Pulver, unl. in W., F. 115°. — *2-N-Phenyl-α,β-naphthotriazolchinonmonoxim*, $C_{16}H_{10}O_2N_4$, aus äquimol. Mengen Phenylnaphthotriazolchinon u. salzsaurem NH_2OH in A., aus Eg. seidenglänzende, gelbe Nadeln, F. 229—230°. (Gazz. chim. ital. **56**. 196—207. Pavia, Chem. Inst. der Univ.) Siebert.

G. Charrier und **G. B. Crippa**, *Oxydation der o-Aminoarylazobenzole in essigsaurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd.* Bei der Oxydation der *o-Aminoarylazobenzole* in Eg. mit H_2O_2 bilden sich neben den 2-N-Arylbenzotriazoloxyden die entsprechenden Triazole u. zahlreiche andere Verbb., darunter Trisazo- u. Trisazoxyderivv. An Stelle der o-Aminoazoxyderivv., wie sie in der Naphthalinreihe (vgl. Gazz. chim. ital. **55**. 11; C. **1925**. I. 2077.) entstehen, erhält man Polymerisations- u. Kondensationsprodd., die, ohne zu schmelzen, sich bei hohen Tempp. zers. Die Ausbeute an Triazolderivv. ist in der Benzolreihe wesentlich größer als in der Naphthalinreihe, u. die sie begleitenden sekundären Prodd. wurden in so geringer Menge erhalten, daß sie bisher nicht isoliert werden konnten.

Versuchsteil. (Mitbearbeitet von **Alfredo Dansi**.) *o-Aminoazobenzol* (I.) gibt in Eg. gelöst mit H_2O_2 eine tiefbraune Lsg. Nach einigen Tagen beginnt unter



IV.

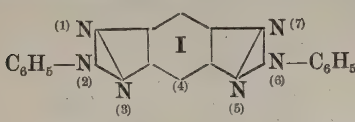


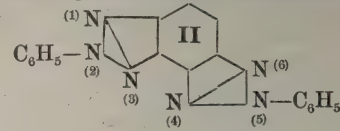
Aufhellen Ausscheidung von gelben Flocken. Man erwärmt 44 Stdn. auf 66° u. darauf 12 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad; beim Erkalten lebhafte Gasentw. Der abfiltrierte, gelbe, unl. Nd., F. 278°, stellt der Analyse zufolge ein *Trisazoxyderiv.* $C_{24}H_{18}O_3N_6$ dar, reduzierbar zu Anilin u. o-Phenylendiamin. Die filtrierte, kirschrote Lsg. wird in viel W. gegossen u. der ausgeschiedene, rotbraune Nd. mit Ä. aufgenommen u. mit 20% KOH-Lsg. ausgeschüttelt. Das Hauptprod. der Rk. erhält man durch Verdampfen des Ä., aus A. weiße Nadeln des *2-N-Phenylbenzotriazols*, F. 108—109°; aus der alkoh. Mutterlauge läßt sich in geringer Menge durch fraktionierte Krystallisation das *2-N-Phenylbenzotriazoloxyd* (II.), F. 88°, gewinnen, Krystalle aus A. u. Ligroin. — Der Alkaliauszug scheidet beim Ansäuern einen gelben Nd. ab. Mit Wasserdampf geht ein gelber Körper über, F. 100—105°, der seiner geringen Menge wegen nicht charakterisiert werden konnte; der Rest gibt aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 158—159°, wahrscheinlich *o-Amino-p'-oxyazobenzol*, $H_2N^2\cdot C_6H_4{}^1\cdot N{=}N^1\cdot C_6H_4{}^4OH$. — Der in Ä. unl. Teil des Reaktionsprod. gibt nach Lösen in A. u. Umfällen mit Ä. eine *Verb.* $C_{12}H_{11}N_3O$, Zers. zwischen 250 u. 300°, wahrscheinlich ein Polymerisations- oder Kondensationsprod. des o-Aminoazoxybenzols. — Die Oxydation des *o-Aminoazotoluols* (*p-Toluolazo-p-toluidin*), F. 118,5°, führt bei gleichen Reaktionsbedingungen zu dem *2-N-p-Tolyltolutriazoloxyd* (III.), $C_{14}H_{13}ON_3$, F. 131,5°, aus dem Ätherauszug nach Behandeln mit KOH, aus A. weiße, lichtempfindliche Nadeln; daraus mit Zn + Eg. *2-N-p-Toluol-5-methylbenzotriazol*, $H_3C^5\cdot C_6H_3{}^{1,2}:N_3{}^1\cdot C_6H_4{}^4CH_3$, F. 125—126°, das auch in geringer Menge bei der Rk. selbst entsteht. — Der Akaliauszug enthält ein Gemisch von Nitrokresolen, das nicht näher charakterisiert wurde. — Der in Ä. unl. Teil stellt eine krystalline grüne Verb., F. 370°, dar, die als Polymerisations- oder Kondensationsprod. der entsprechenden o-Aminoazoxyverb. aufzufassen ist. — Die bei der Rk. des o-Aminoazotoluols mit H_2O_2 in Eg. nach kurzer Zeit sich abscheidende Verb. ist das *Trisazoderiv.* $C_{28}H_{26}N_6$ (IV.), Zers. bei 393°, rotbraune, metallisch glänzende Nadeln aus Nitrobenzol. Die Konst. ergibt sich aus der reduktiven Spaltung zu p-Toluidin u. o-Toluylendiamin. (Gazz. chim. ital. **56**. 207—16. Pavia, Chem. Inst. der Univ.) SIEBERT.

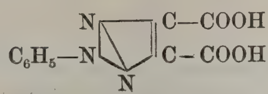
Frank Bell und **Joseph Kenyon**, *Acetyl-o-phenylendiamin und Acetyl-1,2,3-benztriazol. Acetyl-o-phenylendiamin*, F. 132° läßt sich vorteilhaft durch Red. von o-Nitroacetanilid mit Al-Amalgam in feuchtem Ä. herstellen. Das mit Al-Hydroxyd ausfallende Rk.-Prod. wird durch Extraktion mit Bzl. gereinigt. Die Verb. liefert in HCl mit der berechneten Menge $NaNO_2$ *Acetyl-1,2,3-benztriazol*, $C_8H_7ON_3$, aus A., F. 51°, durch Verseifung *1,2,3-Benztriazol*, F. 98°. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 954. London, Battersea Polytechn.) TAUBE.

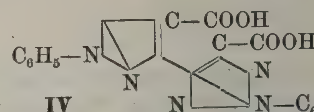
A. Beretta, *Die Kuppelung des m-Phenylendiamins.* Bei der Kuppelung von *Chrysoidin* mit 1 Mol. Phenyldiazoniumchlorid entstehen gleichzeitig das symm. u. asymm. Bisazoderiv., wie SCHMIDT u. HAGENBÖCKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 2206; C. **1922**. I. 39) durch Oxydation der beiden isomeren Rk.-Prodd. zu den entsprechenden *Diphenylbenzobitriazolverbb.*, der symm. (I) u. der asymm. (II) festgestellt haben; aus letzteren entstehen unter Spaltung der Benzolkerne durch Oxydation mit $KMnO_4$ in

alkal. Lsg. die *Triazoldicarbonsäuren* III u. IV. — Mit **L. Zempliner**. *2-Phenyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure*, $C_{10}H_7O_4N_3$ (III), aus *2,6-Diphenyl-1,3,5,7-benzobitriazol* (I)



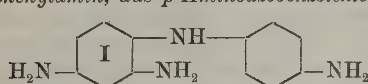


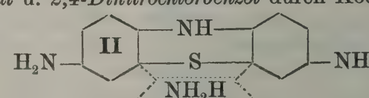
III 

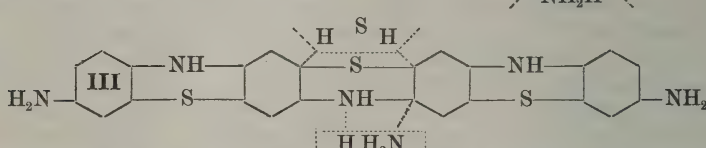


mit $KMnO_4$ u. verd. KOH, aus sd. W., F. 255°. — *Anhydrid*, F. 174°. — *Phenyltriazolfluorescein*, aus vorst. Verb. mit Resorcin. — *2,5-Diphenylditriazolyl-7,8-dicarbonsäure*, $C_{18}H_{12}O_4N_6$ (IV), aus *2,5-Diphenyl-1,3,4,6-benzobitriazol* (II) mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg., aus sd. W. weiße Prismen, F. 268°. — *Ba-Salz*, $C_{18}H_{10}O_4N_6Ba$, krystallisiert mit 4 Moll. H_2O, unl. in W. (Annali Chim. Appl. **16**. 129—31. Pavia, Univ.) LEHMANN.

A. Beretta, *Ein Schwefelschwarz aus Dinitrophenylazodiphenylamin.* Beim Zusammenschmelzen von *2,4-Dinitro-4'-phenylazodiphenylamin* mit *Alkalipolysulfiden* erhielt Vf. über die Zwischenstufen I u. II unter Abspaltung von NH_3 einen schwarzen *S-Farbstoff* III, der Baumwolle graugrün bis schwarz färbt u. sich in Na_2S mit grünlichbrauner, in konz. H_2SO_4 mit dunkelgrüner Farbe löst. — *2,4-Dinitro-4'-phenylazodiphenylamin*, aus *p-Aminoazobenzolchlorhydrat* u. *2,4-Dinitrochlorbenzol* durch Kochen



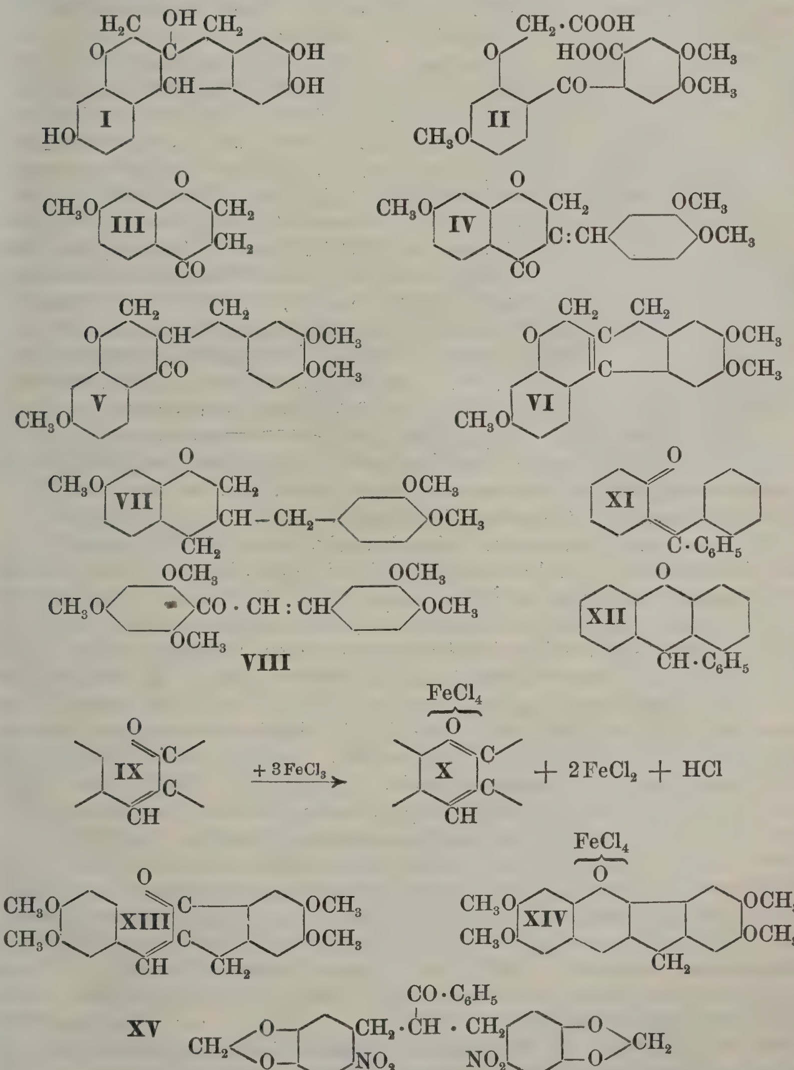




mit Na_2CO_3 u. W. — III aus vorst. Verb., Na_2S u. S (6 Stdn., 140°), aus dem wss. Extrakt im Luftstrom. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **8**. 121—22. Pavia, Univ.) LEHM.

William Henry Perkin jun., **Jnanendra Nath Rây** und **Robert Robinson**, *Versuche zur Synthese des Brasilins und des Hämatoxylins und ihrer Derivate. I. Veratryliden-7-methoxychromanon und ein Bericht über eine neue Synthese einiger Benzopyryliumsalze.* Die Unterss. von PERKIN u. ROBINSON in den Jahren 1901—1909 führten zu dem Schluß, daß dem Brasilin die Konst. I zukommt, u. daß das Hämatoxylin ein analoges Pyrogallolderiv. darstellt. Von Derivv. verdient die Brasilinsäure (II) Interesse, welche alle Kohlenstoffatome des Trimethylbrasilins enthält. Das Kohlenstoffskelett von I ist ferner durch die Synthese des Isobrasilins u. Isohämatins bestätigt, ohne daß jedoch die Stellung des Hydroxyls im Brasilinkern synthet. bewiesen werden konnte. TSCHITSCHIBABIN u. NIKITIN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. 1185; C. **1912**. I. 1022) haben das 7-Methoxychromanon (III) hergestellt u. PERKIN u. ROBINSON (Proceedings Chem. Soc. **28**. 7 [1912]) haben dann weiter *3-Veratryliden-7-methoxychromanon* (IV) gewonnen. PFEIFFER u. EMMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 945; C. **1920**. III. 196) haben aus IV durch Red. mit H_2 u. Pt-Schwarz das Dihydroderiv. V erhalten. Vff., welche mit Pd hydriert haben, sind der Ansicht, daß bei der Red. nicht V, sondern *3-Homoveratryl-7-methoxychroman* (VII) entsteht, ebenso wie FREUDENBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 1416; C. **1920**. III. 714) das Penta-

methoxychalkon (**VIII**) zum entsprechenden Diphenylpropanderiv. reduziert hat. **V** würde wegen seiner leicht ausführbaren Dehydrierung zu **VI** Interesse verdienen. **IV** liefert in Essigsäureanhydrid gel. mit wasserfreiem $FeCl_3$ nennenswerte Mengen eines Oxoniumferrichlorides, welches eine außerordentlich starke, grüne Fluorescenz zeigt. Vff. glauben aus den analyt. Daten auf das Schema **IX**—**X** schließen zu können, analog wie GOMBERG u. NISHIDA (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 190; C. **1923**. I. 921) aus o-Oxytriphenylcarbinol 9-Phenylxanthen (**XII**) über **XI** als Zwischenprod. erhalten haben. Ebenso läßt sich Veratryliden-5,6-dimethoxyhydrindon (**XIII**) zum Oxoniumferrichlorid oxydieren.



V e r s u c h e. *m-Methoxyphenol* vom Kp. 240—242° (durch Semimethylierung von Resorcin hergestellt) liefert mit β-Chlorpropionsäure *β,m-Methoxyphenoxy-*

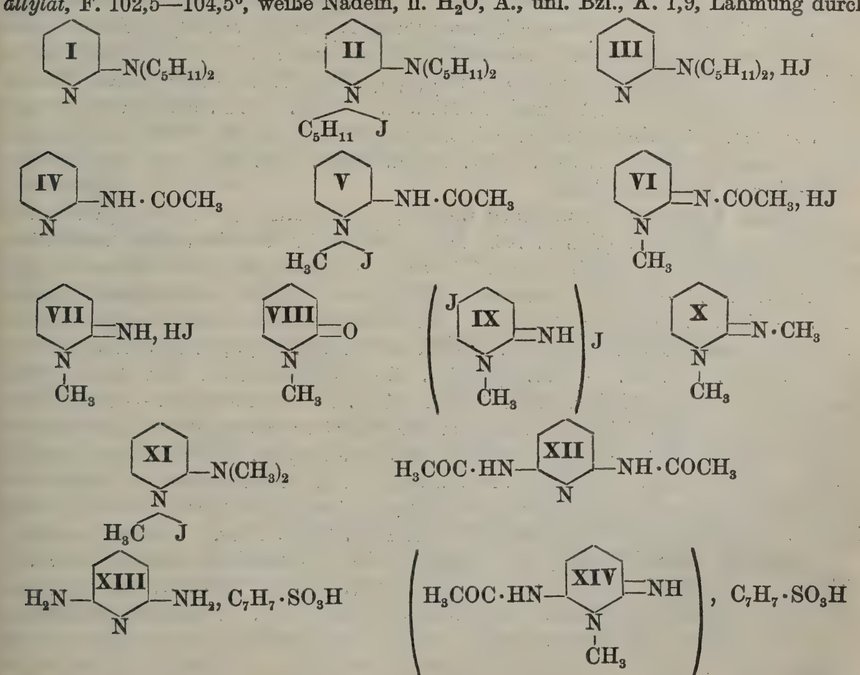
propionsäure (vgl. PERKIN u. ROBINSON (l. c.). m,β-Oxyäthoxyanisol, $Kp._{15}$ 290° (aus m-Methoxyphenol, $NaOC_2H_5$ u. Äthylenchlorhydrin) liefert mit PBr_3 u. KCN nicht das gesuchte Methoxyphenoxypropionsäurenitril, sondern den *Äthylenäther des m-Methoxyphenols*, $C_{16}H_{18}O_4 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, aus A., F. 65°. Methoxyphenoxypropionsäure liefert in Bzl. mit P_2O_5 erhitzt *7-Methoxychromanon* (III), aus PAe., F. 56°, $Kp._{30}$ 197°, *Semicarbazon*, aus A., F. 222° (Zers.). Beim Einleiten von HCl in eine Lsg. von III u. Veratrumaldehyd in Eg. entsteht *3-Veratryliden-7-methoxychromanon* (IV), aus Methylalkohol, F. 141°, *Hydrochlorid.* IV gibt in Eg. mit Pd u. H_2 reduziert *3-Homoveratryl-7-methoxychroman* (VII), $C_{19}H_{22}O_4$, aus Methylalkohol oder wss. Aceton F. 96—97°. Im folgenden sind Verss. zur direkten Einführung der Homoveratrylgruppe in III beschrieben. Natriumamid u. Acetophenon geben in Ä. mit Homopiperonylbromid umgesetzt u. das ölige Reaktionsprod. nitriert *Dinitrodihomopiperonylamin*, $C_{16}H_{13}O_8N_3 = CH_2O_2:C_6H_2(NO_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2):O_2CH_2$, aus Bzl., F. 193°, Sintern bei 175°. Da die Verb. offenbar aus dem Bromid u. NH_3 entstanden ist, muß das bei obiger Rk. freiwerdende NH_3 vor der Zugabe des Bromids durch einen N_2-Strom entfernt werden. Hierbei entsteht nach der Nitrierung *Di-ω-6-nitropiperonylisobutyrophenon*, $C_{24}H_{18}O_9N_2$ (XV), aus Bzl., F. 160 bis 161°. 5,6-Dimethoxyhydrindon gibt in CCl_4 bromiert *2-Brom-5,6-dimethoxy-1-hydrindon* $C_{11}H_{11}O_3Br$, aus A., F. 157°. Hieraus mit KCN *2-Cyan-5,6-dimethoxy-1-hydrindon*, $C_{12}H_{11}O_3N$, aus A., F. 174°. Das Nitril bildet in A. mit HCl behandelt *5,6-Dimethoxy-1-hydrindon-2-carbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{16}O_5$, aus A., F. 138° (Zers.). Verss., aus dem Nitril oder Ester durch Kondensation zu Cumarinen zu gelangen, schlugen fehl. Dimethoxyhydrindon u. Resorcin geben in Eg. mit HCl gesätt. *5,6-Dimethoxy-1-hydrindonresorcin*, $C_{17}H_{18}O_5$, aus W., F. 78°, als Nebenprod. entsteht eine Verb. vom F. 227°. IV liefert mit $FeCl_3$ in Essigsäureanhydrid *2,3-[7-Methoxychromen-(4,3)]-6,7-dimethoxybenzopyryliumferrichlorid*, $C_{19}H_{17}O_5Cl_4Fe$, aus Eg. rote Prismen vom F. 213°. Lsgg. des Salzes in A. u. Eg. zeigen schöne gelbgrüne Fluorescenz. Dimethoxyhydrindon u. m-Methoxybenzaldehyd kondensieren sich in alkoh. Lsg. bei Ggw. von KOH zu *2,m-Methoxybenzyliden-5,6-dimethoxy-1-hydrindon*, $C_{19}H_{18}O_4$, aus Essigester, F. 164 bis 165°. Dieses, sowie das isomere Anisylidenderiv. liefern mit $FeCl_3$ keine Pyryliumsalze. Veratrumaldehyd u. Acetoveratron geben in alkoh. Lsg. mit KOH kondensiert *3,4-Dimethoxystyrylveratrylketon*, $C_{19}H_{20}O_5$, aus A., F. 116°, ebenfalls keine Pyryliumsalzbildung. Eine Lsg. von Veratrumaldehyd u. Dimethoxycumaranon in Eg. liefert mit HCl gesätt. *2-Veratryliden-4,6-dimethoxycumaranon*, $C_{19}H_{18}O_6$, aus A., F. 175°, kein Pyryliumsalz. Veratrumaldehyd u. α-Hydrindon geben in Eg. mit HCl gesätt. *2-Veratryliden-1-hydrindon*, $C_{18}H_{16}O_3$, aus Eg., F. 175°. Die Verb. liefert in Essigsäureanhydrid gel. mit $FeCl_3$ *2,3-Inden-[1,2]-6,7-dimethoxybenzopyryliumferrichlorid*, $C_{18}H_{15}O_3Cl_4Fe$, aus abs. HCOOH, F. 237—238°. Analog *2,3-[5,6-Dimethoxyinden-(1,2)]-6,7-dimethoxybenzopyryliumferrichlorid*, $C_{20}H_{19}O_5Cl_4Fe$ (XIV), aus HCOOH, F. 246—247°. Lsgg. in A. u. HCOOH zeigen starke gelbgrüne Fluorescenz. *2,3-[5,6-Dimethoxyinden-(1,2)]-6,7-methylendioxybenzopyryliumferrichlorid*, $C_{19}H_{15}O_5Cl_4Fe$, aus HCOOH, F. 270° (Zers.). *2-[2,3-Dimethoxybenzyliden]-1-hydrindon*, $C_{18}H_{16}O_3$, aus A., F. 124° (aus 2-Oxy-3-methoxybenzylidenhydrindon durch Methylieren mit Dimethylsulfat u. Alkali) liefert wie oben *2,3-Inden-(1,2)-5,6-dimethoxybenzopyryliumferrichlorid*, $C_{18}H_{15}O_3Cl_4Fe$, aus Eg. rote Blättchen oder flache Nadeln vom F. 168°, keine ausgesprochene Fluorescenz. Das bei der Kondensation von o-Vanillin u. 5,6-Dimethoxyhydrindon mit KOH entstehende K-Salz liefert mit Dimethylsulfat methyliert *2',3',5,6-Tetramethoxy-2-benzyliden-1-hydrindon*, $C_{20}H_{20}O_5$, aus Essigester-Methylalkohol, F. 183—184°. Wie oben *2,3-[5,6-Dimethoxyinden-(1,2)]-5,6-dimethoxybenzopyryliumferrichlorid*, aus HCOOH ziegelrote Blättchen vom F. 211° (Zers.). o-Vanillin u. 5,6-Dimethoxyhydrindon liefern in Eg. mit HCl kondensiert, mit W. verdünnt u. mit $FeCl_3$ gefällt *2,3-[5,6-Dimethoxyinden-(1,2)]-8-methoxybenzopyryliumferrichlorid*,

$C_{19}H_{17}O_4Cl_4Fe$, aus viel Eg., F. 250° (Zers.), keine Fluorescenz. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 941—53. Univv. Oxford u. Manchester.) TAUBE.

Louis-Jacques Simon, *Über die Darstellung des Xanthons, des Ausgangsmaterials für das Xanthydrol.* Vf. gibt folgendes bequeme Verf. für die Darst. des *Xanthons* an: In einem Destillierkolben mit weitem Abflußrohr wird Acetylsalicylsäure ziemlich schnell mit freier Flamme erhitzt. Das sich entwickelnde CO_2 reißt die abgespaltene Essigsäure u. Phenol mit fort. Gegen 350° dest. das Xanthon u. kondensiert sich im Abflußrohr. Es ist nach Waschen mit verd. NaOH, W. u. wenig A. hinreichend rein. Ausbeute ca. 40%, kann durch Arbeiten im CO_2-Strom auf ca. 60% gesteigert werden. — Darst. von *Xanthydrol* nach FOSSE (Ann. de Chimie [9] **6**. 58; C. **1917**. I. 85) aus Xanthon mit $2^1/_2$%ig. Na-Amalgam in A. bei 50—60°, Filtrat mit W. fällen. (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 203—05.) LINDENBAUM.

O. Magidson und **G. Menschikow**, *Über quaternäre Pyridinbasen.* Das tertiäre *Curin* wird durch Methylierung in das quaternäre Curarin übergeführt, wodurch die Giftigkeit auf das 226-fache erhöht wird. Ähnlich verhält sich Pyridin, das bei Überführung in quaternäre Ammoniumverbb. curareähnliche, lähmende Eigenschaften annimmt. Vf. stellt eine Reihe quaternärer Basen des Pyridins u. des Di-isoamyl-α-aminopyridins dar u. untersucht sie auf ihre physiolog. Wirksamkeit an Fröschen. Die B. quaternärer Basen des α-Amino- u. α,α'-Diaminopyridins gelingt nicht, da beide dabei in ihrer tautomeren Iminoform reagieren. Von den Haloidalkylaten des Pyridins wurde die Dissoziationskonstante aus der elektr. Leitfähigkeit der wss. Lsgg. bei unendlicher Verdünnung berechnet, da vermutet wurde, daß Dissoziation u. Giftigkeit direkt proportional wären. Doch ließ sich ein derartiger Zusammenhang nicht nachweisen.

V e r s u c h e. *Haloidalkylate des Pyridins*, B. durch Erwärmen der Komponenten: *Jodäthylat*, stark hygroskop. Nadeln, Lähmung durch 0,05 g nach 30 Min. — *Jodallylat*, F. 102,5—104,5°, weiße Nadeln, ll. H_2O, A., unl. Bzl., *K*. 1,9, Lähmung durch



0,05 g nach 30 Min. — *Chlorbenzylat*, $C_5H_5N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot Cl$, krystallin, *K.* 2,58, Lähmung durch 0,005 g nach 30 Min. — *Pikrat*, $C_{18}H_{14}O_7N_4$, strohgelbe Nadeln, F. 118°. — *Jod-n-propylat*, $C_5H_5N\cdot C_3H_7J$, hygroskop. Krystalle, *K.* 2,0, Lähmung durch 0,02 g nach 30 Min. — *Jod-isoamylat*, ll. A., unl. Ä. u. Bzl., *K.* 1,8, Lähmung durch 0,01 g nach 30 Min.

α-[*Di-isoamylamino*]-*pyridin* (I), $C_{15}H_{26}N_2$, Kp.$_{20}$ 168—169°, D.$^{20}_{20}$ 0,9141, n_D^{20} = 1,5058, Mol.-Refr.^{20} 99, B. aus Isoamyljodid u. der Na-Verb. des α-Aminopyridins, Trennung vom *Mono-isoamyl-α-pyridin* durch fraktionierte Krystallisation des Pikratgemisches. — *Pikrat der Monoverb.*, $C_{10}H_{16}N_2,C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, F. 145,5—146,5°. — *Pikrat* der *Di-Verb.*, $C_{15}H_{26}N_2,C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, F. 131—132°. Daraus durch NaOH die freie Base I (Chloroplatinat, F. 185° Zers.). — *Jodmethylat* von I, $C_{15}H_{26}N_2\cdot CH_3J$, F. 157—158°, B. aus I u. Methyljodid, zers. sich allmählich unter CH_3OH-Abspaltung; Lähmung durch 0,02 g nach 25 Min. — *Jod-isoamylat* von I (II), $C_{20}H_{37}N_2J$, F. 131—132,5° B. aus I u. Isoamyljodid, zers. sich unter Abspaltung von Isoamylalkohol u. B. des *Jodhydrates* des α-[*Di-isoamylamino*]-*pyridins* (III).

Einw. von Methyljodid auf α-[*Acetylamino*]-*pyridin* (IV) führt nicht zur quaternären Verb. (V), sondern zum tautomeren *Jodhydrat* des *N¹-Methyl-α-pyridonacetylimids* (VI), $C_8H_{11}N_2OJ$, F. 170—171°; Lähmung durch 0,1 g nach 2½ Stdn. — *Jodhydrat* des *N¹-Methyl-α-pyridonimids* (VII), F. 148°, B. aus VI durch Erhitzen mit HCl; Lähmung durch 0,02 g nach 30 Min. — Kochen mit KOH führt VII in *N¹-Methyl-α-pyridon* (VIII) über (HgCl-Verb. schm. bei 127°). — Ein *Perjodid* des *jodierten N¹-Methyl-α-pyridonimids* (IX), $C_6H_7N_2J_2$, F. 144—146°, krystallisiert beim Kochen von VI mit 30%ig. HJ aus. Die Mutterlauge enthält VII. — Einw. von Methyljodid auf *N¹-Methyl-α-pyridonmethylimid* (X) führt wahrscheinlich zu dem *Jodmethylat* des *α-Dimethylaminopyridins* (XI) (Pikrat: F. 158°).

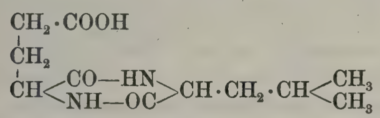
α,α'-Bis-[*acetylamino*]-*pyridin* (XII), B. aus α,α'-Diaminopyridin u. Essigsäureanhydrid, läßt sich nicht mit Methyljodid in die quaternäre Verb. überführen. Bei Einw. von Toluol-p-sulfonsäuremethylester unter Ausschluß von H_2O tritt ebenfalls keine Rk. ein. Dagegen führt Kondensation mit letzterem: 1. in Ggw. von H_2O zu der Verb. XIV, $[C_5H_3N(NH_2)(NHCOCH_3)(CH_3)](C_7H_7\cdot SO_3)$, F. 225—228°, weiße Nadeln, ll. in H_2O; Parese durch 0,1 g nach 45 Min., 2. in Ggw. von A. neben vorstehender Verb. zu dem *p-toluolsulfonsaurem Salz von α,α'-Diaminopyridin* (XIII), $C_{12}H_{15}O_3N_3S$, farblose rhomb. Tafeln, F. 183°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1209—18. Moskau, Chem.-pharm. Forschungs-Inst.) RAKOW.

Leopold Schmid und **Burkhard Becker**, *Kondensation von 2-Aminopyridin mit aliphatischen Aldehyden.* (Vgl. S. 426.) Mit *Acetaldehyd* u. *Propionaldehyd* kondensiert sich *2-Aminopyridin* im Sinne der Rk. 1 Aldehyd + 2 Amin—H_2O, mit *Chloral* dagegen im Verhältnis 1 : 1 ohne Wasseraustritt. Mit *Acrolein* entsteht ein amorphes, glasiges Prod. — *Verb.* $CH_3\cdot CH(NH\cdot C_5H_4N)_2$. Mit Acetaldehyd in A. unter starker Selbsterwärmung, dann 30 Min. Wasserbad. Nadeln aus Bzl., F. 112,5°, ll. in A., Aceton, Bzl., CS_2, wl. in W., Ä., PAe. — *Verb.* $C_{13}H_{16}N_4$. Mit Propionaldehyd. Aus Bzl., F. 133,5 bis 134°, dem vorigen ähnlich, unter 11 mm bei ca. 120° sublimierbar. — *Verb.* $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot C_5H_4N$. Mit Chloral unter starker Selbsterwärmung, daher Komponenten auf 0° abkühlen, dann 15 Min. Wasserbad. Aus Bzl.-PAe., F. 106,5°, ll. in A., Aceton, Ä., Bzl., CS_2, CCl_4, wl. in PAe., unl. in W., unter 11 mm sublimierbar. — *Acetylderiv.*, $C_9H_9O_2N_2Cl_3$, Krystalle durch Sublimation unter 11 mm bei ca. 100°, F. 99,5°, ll. außer in PAe. (Monatshefte f. Chemie **46**. 675—78. 1925. Wien, Univ.) LINDENBAUM.

Frederick Alfred Mason, *Eine Synthese des 1,2-Dihydrochinaldins. Eine Berichtigung.* Vf. hat (Journ. Chem. Soc. London **127**. 1032; C. **1925**. II. 568) eine Synthese des 1,2-Dihydrochinaldins beschrieben, welche Verb. in ihren Eigenschaften mit der von RÄTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 550; C. **1924**. I. 2141) beschriebenen übereinstimmte. Verss. von MEISENHEIMER u. STOLZ (Ber. Dtsch. Chem. **58**. 2330;

C. **1926**. I. 943) u. KÖNIG u. BUCHHEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2868; C. **1926**. I. 1577) haben an den Räthschen Unterss. Zweifel aufkommen lassen. Vf. unterzieht deshalb sein Präparat einer Nachprüfung u. findet, daß die als „1,2-Dihydrochinaldin" beschriebene Verb. Chinaldin ist, welches durch eine hydrierte Verb. verunreinigt war. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 955—56. Oxford, Dyson Perrins Lab.) TAUBE.

Emil Abderhalden, *Gewinnung von l-Leucyl-d-glutaminsäure und seines Anhydrides aus mit Trypsin verdautem Gliadin.* 2 kg Gliadin wurden in 10 l W. bei schwach alkal. Rk. 8 Wochen mit Pankreas verdaut, eingedampft, mit Seesand verrieben u. nacheinander mit Essigester, Aceton, CH_3OH u. Chlf. extrahiert. Der Essigesterauszug enthält geringe Mengen Leucinimid u. wahrscheinlich Leucylglycinanhydrid u. Alanylglycinanhydrid. Der Aceton- u. Chlf.-Auszug ergaben keine reinen Prodd. Der A.-Extrakt lieferte 8 g *Leucyl-d-glutaminsäureanhydrid,* $C_{11}H_{18}N_2O_4$, von wahrscheinlich nebenst. Konst.



Derbe Nadeln aus CH_3OH. Zers. gegen 200°. Ninhydrinrk. negativ, nach dem Erwärmen mit n. Alkali +. Pikrinsäurerk. +, nach Erwärmen mit n. Alkali negativ. Nach der Hydrolyse mit konz. HCl wurden Leucin u. Glutaminsäure isoliert. Das Prod. stimmt gut mit dem synthet. dargestellten Leucylglutaminsäureanhydrid (vgl. ABDERHALDEN u. ROSSNER) überein. *Leucylglutaminsäure,* $C_{11}H_{20}N_2O_5$, ließ sich nach Auflösen der mit Sand vermischten Verdauungsrückstände in W., Abtrennung der swl. Aminosäuren durch fraktionierte Krystallisation u. durch Fällen der Mutterlauge mit $AgNO_3$ isolieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 18—20. Halle a. S., Univ.) GUGGENHEIM.

Reginald Child und **Samuel Smiles**, *Synthese von Naphthothioxinen.* Di-β-naphthyläther gibt mit S u. einer Spur J 3 Stdn. auf 280° erhitzt geringe Mengen α,α'-Naphthothioxin, F. 165°. LESSER u. GAD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2557; C. **1926**. I. 1193) haben durch Behandeln eines Gemisches von β-Naphthol u. 4-Chlor-α-naphthol mit Schwefelchlorid *4-Chlor-α-naphthyl-β-naphthyl-2,1'-sulfid* hergestellt. Die Verb. entsteht leichter aus β-Naphthol mit 4-Chlor-α-naphthyl-2-thiobromid, die letztere Verb. läßt sich aus dem entsprechenden Disulfid u. Br in CCl_4 gewinnen. Verss., das α,β'-Sulfid zu dehydrieren, gaben geringe Mengen einer Verb. vom F. 157° mit den Eigenschaften eines Naphthothioxins. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 957. London, Kings Coll.) TAUBE.

Hans Fischer und **Bruno Pützer**, *Zur Kenntnis der natürlichen Porphyrine. XIX. Mitt. Überführung von Hämin in Protoporphyrin und eine neue Darstellung des Mesoporphyrins.* (XVIII. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **150**. 44; C. **1926**. I. 1429.) Erhitzt man Hämin bei Ggw. von HCOOH mit kolloidalem Pd oder Fe-Pulver, so erfolgt in guter Ausbeute B. von *Protoporphyrin.* Bei Verwendung von Pd als Katalysator bildet sich Mesoporphyrin, bei Verwendung von Fe findet die Aktivierung des H so statt, daß zunächst Protoporphyrin entsteht. Mit Ni, Cu u. Zn erfolgt ebenfalls Porphyrinbildung unter gleichzeitiger B. der entsprechenden Metallkomplexverbb. Zur Isolierung diente der krystallisierte Protoporphyrinester. Das daraus dargestellte freie Protoporphyrin krystallisiert aus HCO_2H + Ä., HCO_2H + Essigester, pyridinhaltigem Chlf. + Eg., am besten aus Pyridin + W. u. bildet mit Cu, Zn, Co, Ni, Sn u. Tl krystallisierende Salze, deren Beständigkeit gegen konz. HCl in der angegebenen Reihe abnimmt. Cu-Salz $C_{34}H_{32}O_4N_4Cu$, B. beim Eintragen einer sd. Lsg. von Protoporphyrin in Pyridin + Chlf. in eine h. Lsg. von Cu-Acetat in Eg. Krystalle aus Pyridin + Eg. Zn-Salz $C_{34}H_{32}O_4N_4Zn$. Co-Salz $C_{34}H_{32}O_4N_4Co$. Ni-Salz $C_{34}H_{32}O_4N_4Ni$. Sn-Salz $C_{34}H_{32}O_4N_4Sn$. Krystallisiert aus alkoh. KOH + Eg. + W. Tl-Salz $C_{34}H_{32}O_4N_4Tl$. Die reinen Cu-, Zn-, Co- u.

sehr beständig beim Erhitzen der Lsgg. — Junge, gewaschene Bakterienkulturen gaben nur eine schwache, bald verblassende Blaufärbung von Guajakharz. Nachdem die Bakteriensuspensionen aufgekocht waren, erwies sich die Peroxydaserk. als sehr beständig. Es scheint, daß in den Bakterien ein beim Erhitzen zerstörbares System ist, das gewisse Ähnlichkeit mit dem System der Methylenblaured. aufweist. (Biochemical Journ. **20**. 247—52. Cambridge, Biochem. Lab.) HESSE.

Carl Neuberg und **Joachim Wagner**, *Zur Kenntnis der Phosphatase und über die Darstellung von sauren Estern der Pyrophosphorsäure.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **161**. 492; C. **1926**. I. 962.) Es wird eine ausführliche Literaturübersicht über die Substrate der *Phosphatase* gegeben. — *Diphenylpyrophosphorsaures Kalium*, $C_{12}H_{10}K_2P_2O_7$, Nadeln, ll. in W., fast unl. in absol. A., unl. in Ä. u. anderen organ. Lösungsmm., kann ohne Zers. bis über 300° erhitzt werden. Wird erhalten durch Zutropfen von 47 g Phenol in wenig Pyridin zu 106 g frisch dest. Phosphoroxychlorid in 350 ccm vollkommen trockenem Pyridin unter Eiskühlung, 2-std. Stehenlassen bei Zimmertemp., Abdest. des überschüssigen Pyridins im Vakuum bei 30—35° u. Neutralisieren des Rückstandes mit konz. KOH unter guter Kühlung. Nach Zugabe von überschüssiger Lauge werden W. + Pyridin abdest. u. der Rückstand mit 90%ig. A. extrahiert. Umkrystallisieren aus 92%ig. A. — *Ba-Salz* aus dem K-Salz: $C_{12}H_{10}BaP_2O_7$, Krystalle, wl. in W. u. CH_3COOH. Diphenylpyrophosphat liefert wl. Benzidin- u. Hydrazinsalz. In einer Tabelle werden die Fällungen mit Ba-, Ca-, Mg-, Sr-, Be-, Mn-, Zn-, Cd-, Ag-, Pb-Salzen im Vergleich mit dem *Monophenylorthophosphat* zusammengestellt. — *Takadiastase* spaltet das Pyrophosphat in 9 Tagen zu etwa 90%, während das Orthophosphat in 22 Tagen zu rund 25% gespalten wurde. Extrakt aus Pferdeniere spaltet das Pyrophosphat in 7 Tagen vollständig u. das Orthophosphat zu 75%. (Biochem. Ztschr. **171**. 485—500. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Bioch.) HSS.

Elemér Forrai, *Untersuchungen über die menschlichen Phosphatasen.* Zusammenfassung bekannter Ergebnisse. (Orvoshépzes **15**. 270—75. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 879. Ref. KARCZAG.) OPPENHEIMER.

Lilli Kraus, *Beitrag zum Chemismus der Inaktivierung des Pepsins durch Wärme.* Vf. findet, daß bei der Inaktivierung von *Pepsin* durch Erhitzen der Lsg. in 0,2%ig. HCl während 1 Stde. auf 68° das Ferment eine Veränderung durch Wasseraufnahme erleidet. Es wurde gefunden, daß in inaktiviertem Pepsin der Gehalt an H höher war als im akt. Pepsin, nämlich 7,18 bezw. 8,17 bezw. 8,47% statt bzgl. 7,08, 8,04, 8,11%. Der C-Gehalt hatte abgenommen, jedoch entsprach die Abnahme nicht genau der Zunahme an H_2. Entsprechend dieser Wasseraufnahme wurde eine Zunahme des Trockengewichtes u. eine Vermehrung der benzoylierbaren Gruppen im inaktivierten Enzym gefunden. (Biochem. Ztschr. **171**. 307—13. Wien, Krankenanst. „Rudolf Stiftung".) HESSE.

Karl H. Erb und **Fritz Barth**, *Tryptisches Ferment im Inhalt exstirpierter Gallenblasen, zugleich ein Beitrag zur Bakteriologie der Galle.* Wechselnde Ergebnisse bzgl. des Gehalts an trypt. Ferment in der Galle je nach Unterss. Verf. Die Bakterien beteiligen sich an der Proteolyse nicht; wohl aber die Leukocyten. Je schwerer die Veränderungen, desto stärker war gewöhnlich die Proteolyse. (Bruns Beitr. z. klin. Chir. **134**. 507—26. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 881. Marburg a. L., Chir. Univ.-Klin. Ref. DRESEL.) OPPENHEIMER.

Masao Fujihara, *Über den Einfluß des Alkohols und Lecithins auf die Steapsinwirkung.* Die Wrkg. des A. richtet sich nach der Menge u. Konz. Lecithin ist ohne Einfluß. (Okayama-Igakkai-Zasshi **428**. 887—99. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 726. Okayama, Path. u. med. chem. Inst. Ref. JACOBY.) OPPENHEIMER.

Tullio Gayda, *Über das amylolytische Vermögen des Hundespeichels.* 1 ccm Speichel vermag bei 40° in 24 Stdn. nur 1,3—2,2 mg Stärke in Dextrin zu verwandeln. (Arch.

di scienze biol. 7. 438—45. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 880. Cagliari, Laborat. di fisiol. Ref. SCHULZ.) OPPENHEIMER.

Douglas Creese Harrison und **Sylva Thurlow**, *Die sekundäre Oxydation einiger Substanzen von physiologischer Bedeutung.* Früher war von THURLOW (Biochemical Journ. **19**. 175; C. **1925**. II. 406) gezeigt worden, daß bei gewissen Rkk. gebildetes H_2O_2 in Ggw. einer Peroxydase Nitrite oxydieren kann. Bei der Oxydation von *Hypoxanthin* in Ggw. der Xanthinoxydase können andere in der *Milch* vorhandene Stoffe, z. B. Fette, nach Zusatz einer *Peroxydase* oxydiert werden. Außer der Milch-Peroxydase können auch Ferro- (nicht aber Ferri-) Salze, Hämoglobin u. Hämatin als Peroxydase wirken. In gleicher Weise kann Milchsäure zu Acetaldehyd u. β-Oxybuttersäure zu Acetessigsäure während der Oxydation des Cysteins oxydiert werden. Die beiden Säuren können auch in Ggw. des Systems Hypoxanthin—Xanthinoxydase oxydiert werden, wenn Ferroverbb. zugegen sind. (Biochemical Journ. **20**. 217—31. Cambridge, Univ.) HESSE.

Samuel Hennichs, *Zur Kenntnis der Katalase und ihrer Beziehung zu biologischen Oxydationen.* II. Mitt. *über Leberkatalase.* (I. vgl. Biochem. Ztschr. **145**. 286; C. **1924**. II. 346.) In Zusammenhang mit den Vorstellungen von WARBURG u. von WIELAND über biolog. Oxydationen wird die Beziehung zwischen Wrkg. u. Fe-Gehalt an weitgehend gereinigten Katalasepräparaten studiert. Als bestes Verf. zur Darst. von Katalasepräparaten aus Pferdeleber erwies sich fraktioniertes Fällen des wss. Leberextraktes mit A., Lösen in W. (es löst sich $^1/_{10}$ der Trockensubstanz), Adsorption an Kaolin, Elution mit 0,846$^0/_0$ig. Na_2HPO_4 u. Dialyse. Die besten Präparate haben Kat. f (bezogen auf das Trockengewicht von 50 ccm Lsg.) = 20000—25000. Katalase kann auch an $Al(OH)_3$ adsorbiert werden. Bei der Dialyse (120 Stdn.) treten Inaktivierungen bis zu 40$^0/_0$ auf. Die Präparate, welche die Aktivität der Leber um das 300—400-fache übertreffen, enthalten 3,3—4,1$^0/_0$ Fe. Es besteht keine Beziehung zwischen Fe-Gehalt u. Wirksamkeit. — Katalase wird beim Behandeln mit HCl inaktiviert u. konnte durch Zusatz von Fe-Salzen nicht wieder reaktiviert werden. Katalase wird durch HCN irreversibel vergiftet. Der Grad der Vergiftung ist nicht von der Aktivität der Präparate abhängig. — H_2O_2 wirkt oxydativ zerstörend auf Katalase. — Aus dem Einfluß des Substrates auf die Geschwindigkeit der Katalasewrkg. wurde $K_M = 22$, also in gleicher Größenordnung wie bei anderen Enzymrkk., geschätzt. — Die erhaltenen Inaktivierungskonstanten 0,0534 u. 0,0020 deuten auf die Ggw. von zwei „Enzymhomologen“ verschiedener Stabilität hin. — Die Katalase in der Lebersubstanz wird durch Toluol u. A. aktiviert. — Bei Verss. mit akt. Kohle als Oxydationskatalysator konnte kein Zusammenhang zwischen Adsorptionsvermögen u. katalyt. Wrkg. festgestellt werden. Das wirksame Prinzip ist an N gebundenes Fe. — Anhaltspunkte für oder gegen die Annahme des Fe als akt. Gruppe des Enzyms konnten nicht erhalten werden. — Die theoret. Betrachtungen über die Theorien von WIELAND u. von WARBURG, bei denen Vf. zu einer Ablehnung der zu weitgehenden Verallgemeinerungen der Warburgschen Theorie u. zu einer Stützung der von MORGULIS (Ergebn. der Physiol. **23**. 357 [1924]) vorgeschlagenen Zusammenfassung der beiden Theorien kommt, müssen im Original nachgelesen werden. (Biochem. Ztschr. **171**. 314—71. Stockholm, Univ.) HESSE.

Harold Ward Dudley, *Der intermediäre Kohlenhydratstoffwechsel. Gehalt der Kaninchenmuskel an Glyoxalase.* Es wird nachgewiesen, daß entgegen den Angaben von FOSTER (Biochemical Journ. **19**. 757; C. **1926**. I. 1673) auch Kaninchenmuskel eine *Glyoxalase* enthält; man muß die Extraktion in Ggw. von Alkali (z. B. 0,1$^0/_0$ig. Na_2CO_3) vornehmen. Damit verlieren auch die von FOSTER aufgestellten Hypothesen ihre Grundlagen. (Biochemical Journ. **20**. 314—20. Hampstead, Inst. f. Medical Research.) HESSE.

Isaac Cohen, *Die Konzentration der Diastase im Urin während eines Tages.* Am Tage findet man mehr Diastase im Urin als bei Nacht. Während der Mahlzeiten findet man eine Erhöhung des Diastasegehaltes, welche aber nicht durch die Nahrungsaufnahme verursacht wird. Von Tag zu Tag findet man erhebliche Schwankungen des Diastasegehaltes. (Biochemical Journ. **20**. 253—58. London, Middlesex Hospital.) HESSE.

E_2. Pflanzenchemie.

Arnaldo Piutti, *Über die Herstellung von Asparagin nach der Diffusionsmethode.* Vergleichende Verss. über die Herst. von *Asparagin* aus *Lupinus albus* nach dem bisher angewandten Verf. u. nach dem Diffusionsverf. durch ca. 1 Monat lange Extraktion der von Wurzeln, Kotylidonen u. Blättchen befreiten Sprößlinge mit W. bei Ggw. von Toluol zeigten, daß die Diffusionsmethode fast die doppelte Ausbeute an Asparagin gegenüber der früheren Methode liefert. Dagegen ergab die Anwendung der Diffusionsmethode auf *Vicia sativa* eine kleinere Ausbeute an Asparagin. Die Kotylidonen müssen entfernt werden, da ihre Enzyme auch bei Ggw. von Toluol das Asparagin sehr schnell zers. Trocknen der von Kotylidonen befreiten Stiele hat keinen Einfluß auf die Ausbeute an Asparagin. (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. [Napoli] [3] **30**. 188—91. 1924. Neapel, Chem. Pharmaz. Inst.) LEHMANN.

Gastao Etzel und **C. G. King**, *Die Samen und das Öl von Johannesia princeps.* Der Samen dieser brasilian. Euphorbiacee enthält im Durchschnitt 57% Öl vom $D.^{15,5}$ 0,9257 bezw. $D.^{20}$ 0,9229. Brechungsexponent 1,477 bei 15°, 1,475 bei 20°. Jodzahl (HANUŠ) 115,67, VZ. 192,15, EZ. 186,71, SZ. 5,44, AZ. 8,75, Reichert-Meißlzahl 1,2, Polenskezahl 0,345, Unverseifbares 1,17. Die Fettsäuren wurden als Bleisalze mit Ä. in ungesätt. (80,45%) u. gesätt. (7,79%) zerlegt. Jodzahl (HANUŠ) der ungesätt. Säuren 147,7, VZ. 196,10, Jodzahl der gesätt. Säuren 11,43, VZ. 222,80. Aus den Bromiden berechnet sich 27,9% Linol- u. 52,24% Ölsäure. Ein Phytosterin wurde isoliert vom F. 131°, aus A. umkrystallisiert. Die Proben nach HALPHEN, BAUDOUIN u. SETTIMI waren negativ. — Der Extraktionskuchen enthielt 5,27% Feuchtigkeit, 11,7% Asche, 4,84% Rohfaser, 62,84% Proteine, 15,44/% Kohlehydrate (Diff.) 13,29% Phytin (enthalten in „Asche“ u. „Kohlehydrate“. — Das Öl von Johannesia princeps weicht in seinem Typus also von andern abführenden Ölen ab. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1369—72. Pittsburgh [Pennsylvania], Univ.) HARMS.

George D. Beal und **Muppana C. T. Katti**, *Das Öl von Pongamia glabra. Pongamia glabra* ist ein in Indien verbreiteter, zu den Leguminosen gehöriger Baum, der dort unter dem Namen „*pongam*“, „*hongey*“ u. „*karanja*“ bekannt ist. Seine Samen wiegen etwa 1,4 g u. enthalten 27—33% dickfl. rötlich braunes, bitteres Öl von unangenehmem Geruch, das zum Genuß ungeeignet ist u. wegen seiner Billigkeit als *Leuchtöl, Lederfett* u. als Einreibemittel bei Rheumatismus u. Hautkrankheiten dient. Es wurde bereits früher von LEWKOWITSCH (Analyst **28**. 342. 1903) u. GRIMME (Chem. Rev. **17**. 233; C. **1910**. II. 1713) analysiert. Vff. stellen folgende Konstanten fest: *VZ.* 189,1, *Jodzahl* (HANUS) 89,1, *Reichert-Meißl-Zahl* 1,04, *Unverseifbares* 2,4%, *S.Z.* (als Ölsäure) 8,36%, *l. Säuren* (als Buttersäure) 1,95%, *unl. Säuren* (mit Unverseifbarem) 93,25%, *Neutralisationswert der unl. Säuren* 196,1, *mittleres Mol.-Gew.* der unl. Fettsäuren 286,0, *Jodzahl* (HANUS) der unl. Säuren 92,6, *gesätt. Säuren* (Bleisalzäthermethode) 20,16% des Öls, *ungesätt. Säuren* (ebenso) 69,92% des Öls. Der Geruchsstoff ist mit überhitztem Dampf leicht flüchtig, in Ä. u. W. l. Der Bitterstoff ist in den unverseifbaren Anteilen des Öls enthalten. Aus diesen konnte ein in farblosen Nadeln krystallisierender Stoff vom F. 159° (3,76—4,11% H, 73,3—73,73% C, 22,29 bis 22,96% O, Mol.-Gew. 276—336) isoliert werden, der kein Phytosterin ist. Sowohl der Bitterstoff als auch das rohe Öl gibt folgende typ. Farbrk.: 1 Tropfen Öl in 2 ccm Acetanhydrid gel. wird mit 1 Tropfen H_2SO_4 (1 : 1) hellrot, auf weiteren Zusatz gelb.

Das rote u. das auf verschiedene Weise gereinigte Öl wurde unter Zusatz von Ni-Katalysator hydrogenisiert. Das Prod. war hart, spröde, farb- u. geruchlos. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **14**. 1086—96. Illinois, Lab. of Analyt. Chem., Univ.) ROJAHN.

Susumu Hirai, *Untersuchungen über das fette Öl des Reisembryos.* Durch Ä.-Extraktion lassen sich aus 3500 g Reiskeimlingen 1100 g fettes Öl, in dem die gesättigten zu den ungesättigten Fettsäuren sich wie 40: 247 verhalten, darstellen. Ein unverseifbarer Rückstand besteht aus Phytosterinen. Übereinstimmung des fetten Öls der Keimlinge mit den Samenschalen des Reis. (Acta scholae med. Kioto **7**. 515—25. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 654. Ref. ARNBECK.) OPPENHEIMER.

Emerson R. Miller und **James S. Hunt**, *Das flüchtige Öl von Collinsonia anisata.* Vff. isolierten durch Wasserdampfdest. aus dem am Ende der Blütezeit gesammelten oberirdischen Kraut der in Süd-Carolina wachsenden Labiate *Collinsonia anisata* Sims, *Micheliella anisata* (Sims) Briq. 0,138% anisartig riechendes äther. Öl. Früher gesammelte Pflanzen gaben bessere Ausbeute. 3 verschiedene Proben lieferten folgende Konstanten: α_D (100-mm-Rohr) —0,4, —2,3, —1,65, n_D (19,2°) 1,5225, 1,5185, 1,5195, SZ. 3,43, 0,48, 0,43, VZ. 21,3, 4,37, 9,13, EZ. 17,8, 3,89, 8,7 (Probe 1 war mehrere Jahre in halbgefüllter Flasche aufbewahrt worden!), OCH_3 16,6, 17,4, 17,1%, Kp. des von Aldehyden, Ketonen, Phenolen u. Säuren befreiten Öls: 150—220°, ca. 30% 208—211, ca. 50% 211—215°. Letztere Fraktion hatte $n_D = 1,521$ u. D. 0,972 ($^{26}/_{26}$°). Diese u. die chem. Daten entsprechen denen des Methylchavicols. Das äth. Öl enthielt außer Spuren von *Salicylsäure* keine *Phenole*, etwa 6% *Aldehyde* u. *Ketone*, ferner *Ester* u. nicht identifizierte *Terpene*, wahrscheinlich etwas *Safrol*, neben ca. 80% *Methylchavicol*. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **14**. 1096—98.) ROJAHN.

Oscar Loew, *Über eine labile Modifikation von Reserveeiweiß in Pflanzenzellen.* In den Blattbasis-Epidermis-Zellen von Iris interregna finden sich große Tropfen, die die Rkk. von *Eiweiß*körpern geben. Das Verh. beim Erwärmen u. gegen wss. Lsgg. von Ä., Chlf., NH_4OH u. hohe Verdünnungen von Giften beweist, daß eine sehr labile Modifikation vorliegt. (Chem.-Ztg. **50**. 429—30. München.) JUNG.

J. Jedlicka und **S. Hula**, *Mitteilung über die gerbstoffhaltigen Gallen einiger Bäume von Böhmen.* (Halle aux cuirs **1926**. 90—92. — C. **1926**. I. 1623.) MEZEY.

M. Bridel und **C. Béguin**, *Anwendung der biochemischen Methode der Untersuchung hydrolysierbarer Glykoside mittels Rhamnodiastase auf die frischen Wurzeln von Polygonum cuspidatum Sieb. und Zucc. Gewinnung eines neuen Glykosids, des Polydatosids.* Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. **1926**. I. 2366. Nachzutragen ist: Polydatosid ist nicht ident. mit dem von PERKIN (Journ. Chem. Soc. London **67**. 1084 [1895]) aus Polygonum cuspidatum gewonnenen Glykosid Polygonin (F. 202 bis 203°). — Polydatosid u. Polydatogenol zeigen folgende Farbrkk.: Mit konz. H_2SO_4 carminrot, dann orangefarbige Lsg., auf Zusatz von konz. HNO_3 vergänglich olivgrün, dann hellorangefarbig. Mit konz. HNO_3 schwärzlich grün, darauf mit W. erst olivgrüne, dann braune Lsg. Mit konz. HCl orangegelb, dann hellgelbe Lsg. Mit verd. KOH rosafarbige Lsg. Mit $FeCl_3$ in A. gelb. Von Bleiessig wird Polydatosid aus seiner alkoh. Lsg. gefällt. (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 136—43.) LINDENBAUM.

E. Wedekind und **R. Krecke**, *Über das Githagenin, das Endsapogenin aus Agrostemma githago.* 1. Mitt. *über die Bestandteile des Kornradesamens.* Frühere Bearbeiter dieses Themas hatten das aus dem Sapotoxin des *Kornradesamens* mittels verd. H_2SO_4 erhaltene u. als „Sapogenin" bezeichnete Prod. bereits als das Endsapogenin des Giftstoffes aufgefaßt. Vff. haben jedoch festgestellt, daß in demselben noch ein Prosapogenin vorliegt, welches erst durch Säure unter Druck in das eigentliche Aglykon u. wahrscheinlich Glykuronsäure oder eine isomere Säure zerlegt wird. Vff. behalten für das Prosapogenin den schon früher für den Giftstoff der Kornrade eingeführten Namen *Githagin* bei — das primäre Sapotoxin würde dann ein *Githaginglykosid* sein —

u. bezeichnen das Aglykon als *Githagenin.* Nach Überwindung erheblicher Schwierigkeiten wurde letzteres rein erhalten u. die Bruttoformel $C_{28}H_{44}O_4$ ermittelt. Es ist also isomer mit dem Gypsophylasapogenin (vgl. KARRER u. LIER, Helv. chim. Acta **9**. 26; C. **1926**. I. 2473). Weiter wurde unzweifelhaft festgestellt, daß die Verb., die übrigens opt.-akt. ist, eine Ketogruppe u. 2OH-Gruppen enthält. Da sich das vierte O-Atom durch keine charakterist. Rk. verrät, nehmen Vff. vorläufig an, daß es ätherartig gebunden ist. Oxydation ergab eine Diketomonocarbonsäure, *Githaginsäure* genannt, woraus folgt, daß die beiden OH-Gruppen sekundär gebunden u. die beiden CH(OH)-Gruppen nicht benachbart sind, da sonst eine Tricarbonsäure hätte entstehen müssen. Die Formel des Githagenins kann also nach I., die der Githaginsäure nach II. aufgelöst werden. (Formel II. mit H_{41} kann nicht richtig sein. D. Ref.) Vff. nehmen — entsprechend dem Windausschen Schema für das Digitogenin — an, daß das CO einem zwei Ringen gemeinschaftlichen C benachbart ist. — Wenn das Githagin eine Verb. von I. mit Glykuronsäure oder einer isomeren Säure ist, so würde ihm die Formel $C_{34}H_{54}O_{11}$ zukommen, zu der die Analysen recht gut passen.

V e r s u c h e. *Githaginglykosid.* Geschrotene Radekörner werden mit PAe. entfettet, mit wss. CH_3OH extrahiert, der stark eingeengte Extrakt mit Ä. gefällt. Ausbeute 5—6%. Gelblich weißes, sehr hygroskop. Pulver mit allen typ. Saponineigenschaften. Eine Kolloidanalyse mit 2—4%ig. wss. Lsgg. ergab, daß das Saponinkolloid negativ geladen, sehr beständig gegen Elektrolyte u. ein typ. Schutzkolloid ist. Goldzahl (nach ZSIGMONDY) einer 2%ig. wss. Lsg. 4—10. — *Githagin,* $C_{34}H_{54}O_{11}$. 100 g des sirupösen methylalkoh. Extraktes (vgl. oben) werden mit ½ l W. u. ebensoviel 5—10%ig. H_2SO_4 1 Stde. gekocht, die gelatinösen, auf Ton getrockneten Flocken (ca. 20 g) in sd. Essigester mit Tierkohle entfärbt. Zentr. verwachsene Nädelchen, Zers.-Punkt 222°, ll. in A., Eg., Essigester, Soda, wl. in Aceton. — *Githagenin,* $C_{28}H_{44}O_4$ (I.). 100—150 g ausgewaschenes rohes Githagin mit 1 l 3%ig. H_2SO_4 im Autoklaven 3 Stdn. auf 140—150° erhitzen, Substanz mit h. W. waschen, trocknen, alkoh. Lsg. 2—3 Tage mit Tierkohle kochen, nach Zusatz von wenig h. W. krystallisieren lassen, Nadeln (4—5 g aus 100 g Glykosid) zur Entfernung saurer Anteile mit 5%ig. KOH erhitzen. Aus A. oder Eg., F. 286—287° unter Gasentw., ll. in A., Aceton, Eg., Essigester, wl. in W., Bzl., Lg., gesätt. gegen Br u. $KMnO_4$. Mol.-Gew.-Bestst. in Campher ergaben im Mittel 437. $[\alpha]_D^{18} = +77{,}3°$ (in A.). — *Diacetylderiv.,* $C_{32}H_{48}O_6$, nach Auskochen mit PAe. seidige Nadeln aus Bzl., F. 187—188° nach Sinterung bei 180°, u. Mk. schwach doppelbrechend. — *Oxim,* $C_{28}H_{45}O_4N$, Nadeldrusen aus A. + W., F. 255—257° (Zers.). — *Semicarbazon,* $C_{29}H_{47}O_4N_3$, Blättchen aus A., F. 290° (Zers.), u. Mk. stark doppelbrechend. — *Githaginsäure,* $C_{28}H_{41}O_5$ (II. ?). Aus I. mit CrO_3 in Eg. bei 5—10°, Filtrat mit W. fällen, Nd. aus äth. Lsg. mit Soda ausschütteln, Rohprod. mehrmals in h. A. lösen, mit h. W. bis zur Trübung versetzen. Mkr., doppelbrechende Spieße, F. 223—224°. Ausbeute sehr gering. — *Dioxim,* $C_{28}H_{43}O_5N_2$ (?), Nadeldrusen aus verd. A., F. 222° (Zers.). (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 122—36. Hann.-Münden, Forstl. Hochsch.) LINDENBAUM.

$$\text{I.}\quad C_{25}H_{40}O\cdot\begin{cases}CO\\CH\cdot OH\\CH\cdot OH\end{cases}\qquad\text{II.}\quad C_{25}H_{40}O\cdot\begin{cases}CO_2H\\CO\\CO\end{cases}$$

Leslie N. Gay, *Die Einwirkung von Hitze und Wasserstoffionenkonzentrationen auf den Extrakt der kurzen Ambrosiapflanze.* Das Polleneiweiß dieser Pflanze (short ragweed) wird in dem Extrakt, der intracutan bei Heufieberkranken Rk. hervorruft, durch Erhitzen nicht koaguliert, aber trotzdem in seinen Antigeneigenschaften verändert. Schon 1 Min. Erhitzen auf 100° vermindert die Aktivität. Verd. Lsgg. unterliegen dieser Veränderung weit schneller als konz. Erhitzen des Extraktes auf 60° während 1 Stde. vermindert die Reaktivität gleichfalls, aber weniger als Erhitzen auf 100° während 1 Stde., u. Autoklavieren (unter 15 Pfund Druck) läßt die Rk. bei Leichtkranken überhaupt verschwinden. Änderungen der [H˙] zeigten sich bei erhitzten u.

unerhitzten Extrakten ohne Einfluß. (Journ. Immunology **11**. 371—82. JOHNS HOPKINS Univ. School of med.) SPIEGEL.

E. R. Schulz und **Noel F. Thompson**, *Chemische Zusammensetzung von etiolierten und grünen Berberissprossen und ihrer Wurzeln.* Vff. bestimmen in Zweigen u. Wurzeln von Berberis vulgaris den Gehalt an Stärke, Hemicellulose, Totalzucker u. N. Die im Dunkeln gezogenen Pflanzen zeigten einen höheren Gehalt an Zucker, Stärke, N u. Asche als die im Licht gewachsenen, jedoch einen etwas kleineren Gehalt an Hemicellulose u. Pentosanen. (Botanical Gazette **81**. 312—22. State Capitol Annex Madison.) TRÉNEL.

Julius Braunhauser, *Zur Chemie heterotropher Phanerogamen.* VI. (V. vgl. ZELLNER, Monatshefte f. Chemie **45**. 535; C. **1925**. II. 1452.) Vorliegende Arbeit behandelt die Fett- u. Harzstoffe der Beeren der *Mistel* (Viscum album L.) u. ergänzt die Angaben der 4. Mitt. Als Rohmaterial diente käuflicher Vogelleim (vgl. HANAUSEK, Pharm. Post **51**. 37; C. **1918**. I. 555). Derselbe wurde mit PAe. extrahiert, der Extrakt verseift. Aus der Seifenlsg. erhalten *Arachin*-(?), *Stearin*-, *Palmitin*-, *Myristin*- u. wahrscheinlich *Ölsäure*. — In den unverseifbaren Anteilen wurden festgestellt: 1. *Kautschuk* (Viskautschin von REINSCH), charakterisiert als *Nitrosit*, $C_9H_{12}O_6N_2$, hellgelbes Pulver, Zers. bei 133—135°. 2. Ein Prod. vom F. 71—72°, ident. mit dem „Loranthylalkohol" (4. Mitt.). Es hat sich jedoch gezeigt, daß hier keine einheitliche Verb., sondern ein Gemisch eines *Paraffins* $C_{30}H_{62}$, F. 65°, mit *Cerylalkohol*, F. 79°, vorliegt. 3. Ein *Harzalkohol* $C_{24}H_{42}O$, Nadeln aus Eg., A.-Essigester, CH_3OH, F. 206—207°, ll. in h. A., Ä., Aceton, PAe., mit Liebermannschem Reagens Rotfärbung. *Acetylderiv.*, $C_{26}H_{44}O_2$, silberglänzende Blättchen aus Eg., F. 207°, swl. in A., CH_3OH. *Bromadditionsprod.*, gelb, F. 150—151°, unl. in CH_3OH, l. in sd. A., sll. in Aceton. *Methyläther*, $C_{25}H_{44}O$, Nadeln aus A., Ä., Aceton, F. 190—191°, nicht rein erhalten. Oxydation mit $KMnO_4$ gab ein Prod. vom F. 153°, nicht sauer, Cholestolrk. positiv. 4. Drei *amorphe Harzkörper*, die beiden ersten von der Formel $(C_{10}H_{18}O)_n$ (vgl. 4. Mitt.), der erste vom F. 80 bis 82°, meist ll., der zweite vom F. 89—90°, schwerer l. in Eg. u. Bzn., der dritte vom F. ca. 115°, unl. in Bzn. Sie geben mit Liebermannschem Reagens intensive Rotfärbung, sind nicht acetylierbar u. gegen schm. Alkali bei 180° resistent, gehören also dem Resentypus an. Dest. eines Gemisches der beiden ersten Harzkörper gab unter at-Druck ein bei 225—227° sd. gelbes Öl von terpenartigem Charakter, unter 20 mm im CO_2-Strom bei ca. 154° eine *Verb.* $C_{20}H_{38}O$, amorphe M. aus Eg. oder CH_3OH, F. 75°, aber keine KW-stoffe (REINSCH). — Das aus den Beeren isolierte Visciresinol (4. Mitt.) wurde nicht aufgefunden. (Monatshefte f. Chemie **46**. 631—38. 1925.) LINDENB.

Julius Zellner, *Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie.* XII. (XI. vgl. STERN u. ZELLNER, Monatshefte f. Chemie **46**. 459; C. **1926**. I. 2804.) *Zur Chemie der Rinden.* III. (II. vgl. Monatshefte f. Chemie **46**. 309; C. **1926**. I. 2368.) (Mit **Riwka Fajner**.) Hartriegel (Cornus sanguinea L.). PAe.-Auszug: Unverseifbarer Anteil lieferte eine dem Alnulin aus Erlenrinde (1. u. 2. Mitt.) ähnliche Substanz, vielleicht $C_{30}H_{52}O$, Nadeln aus A., Essigester oder Aceton, F. 251°, wl. in genannten Lösungsmm., Ä., PAe., sll. in Chlf., opt.-inakt., gegen Oxydationsmittel auffallend resistent; Rkk. nach LIEBERMANN, MACH u. HESSE-SALKOWSKI negativ. *Bromadditionsprod.*, gelbliches Pulver, F. ca. 202°. *Acetylderiv.*, Nadeln aus A., F. 237°, stimmt nur annähernd auf $C_{32}H_{54}O_2$. — Aus den Mutterlaugen dieser Verb. erhalten *Phytosterin*, $C_{26}H_{44}O + H_2O$, aus Essigester, F. 132°, u. *wachsartige Stoffe*, FF. 71 u. 82°. — Verseifbarer Anteil gab *Fettsäuren*, hauptsächlich eine solche vom F. 75°. — Ä.-Auszug: Nach Verseifung erhalten *Verb.* $C_{24}H_{40}O_3$ (als K-Salz), sehr wahrscheinlich ident. mit der *Platanolsäure* (2. Mitt.), Zers. bei ca. 280°, l. in A., Ä., Chlf., Essigester, Aceton, unl. in PAe., opt.-inakt. *Bromadditionsprod.*, F. 213°. *Acetylderiv.*, $C_{26}H_{42}O_4$, Nadeln aus A., F. 266°. Ferner *Harzsäuren*. — A.-Auszug: *Phlobaphene*, *Gerbstoffe*, *Invertzucker*. — W.-Auszug: *Polysaccharide*, daraus durch Hydrolyse *Galaktose* u. *Pentosen*. — HCl-Auszug: *Oxalsäure*. —

(Mit **Guido Pelikant**.) Linde (Tilia platyphyllos Scop.). PAe.-Auszug: Unverseifbarer Anteil lieferte *Cerylalkohol*, F. 79°, *Phytosterin* u. *Verb.* $C_{28}H_{48}O$, Nadeln aus PAe., dann A., F. 275°, ll. in A., Essigester, zl. in Ä., Chlf., Eg., wl. in PAe., gibt Liebermannsche Rk. *Acetylderiv.*, F. 261°. — Verseifbarer Anteil gab *Harzsäuren* u. viel *fl. Fettsäuren*, hauptsächlich *Linolsäure*, da durch $KMnO_4$-Oxydation *Sativinsäure*, $C_{18}H_{36}O_6$, Nadeln aus W., F. 173°, erhalten wurde. Ferner wahrscheinlich *Palmitin-* u. *Stearinsäure*. — Ä.-Auszug: Nach Verseifung erhalten *Cerylalkohol*. *Verb.* $C_{22}H_{38}O_3$ (als K-Salz, Nadeln), Nadeln aus saurem, dann reinem A., F. 285° (Zers.), l. in A., Ä., Essigester, fast unl. in PAe., opt.-akt. ([α] = +119,4° in Chlf.), gibt Liebermannsche Rk. *Acetylderiv.*, F. 267°. *Harzsäuren* u. etwas *Vanillin*. — A.-Auszug: *Phlobaphene, Gerbstoffe, Invertzucker*. — W.-Auszug: *Polysaccharide*, daraus *Pentosen*. — Verd. NaOH-Auszug: H_2SO_4, H_3PO_4, *Oxalsäure, Weinsäure*. — (Mit **Klara Breyer**.) Weißbuche (Carpinus Betulus L.). PAe.-Auszug: Unverseifbarer Anteil lieferte *Cerylalkohol, Phytosterin* (Acetylderiv., F. 117°) u. *Verb.* $C_{18}H_{34}O_2$ oder $C_{17}H_{32}O_2$, Nadeln aus PAe.-A., dann A. (wurde krystallograph. untersucht), F. 249—250°, sll. in Ä., Aceton, Essigester, Chlf., l. in h. A., swl. in PAe., opt.-akt. ([α] = +75,8° in Chlf.), Rkk. nach LIEBERMANN, MACH u. HESSE-SALKOWSKI schwach, enthält ca. 5% OCH_3. *Bromadditionsprod.*, F. 117°. *Acetylderiv.*, Nadeln aus A., F. 217°. *Oxydationsprod.* (mit $KMnO_4$ in Eg.), F. 234—236°, nicht sauer. Die Verb. ist vielleicht ident. mit dem Coryliresinol aus Haselrinde (1. Mitt.). — Verseifbarer Anteil gab *Harzsäuren, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure* u. *Linolsäure*, da das Gemisch der fl. Fettsäuren bei der Oxydation *Dioxystearinsäure*, F. 130°, u. *Sativinsäure* lieferte. Ferner H_3PO_4 u. *Glycerin*. — Ä.-Auszug: Nach Verseifung erhalten *Cerylalkohol*, weitere Mengen obiger Verb. vom F. 249—250°, ferner *Verb.* $C_{22}H_{38}O_3$ (über das K-Salz), perlmutterglänzende Gebilde aus A. (wurde krystallograph. untersucht), Zers. bei 276—277°, meist l., rechtsdrehend, Rkk. von LIEBERMANN u. MACH stark, von HESSE-SALKOWSKI u. MOLESCHOTT schwach, addiert Br. *Acetylderiv.*, pulverig, Zers. bei 262°. Die Substanz ähnelt den analogen Stoffen aus Platane, Hartriegel, Linde. Ferner *Harzsäuren*. — A.-Auszug: *Phlobaphene, Gerbstoffe, Invertzucker*. — W.-Auszug: *Polysaccharide*, daraus *Pentosen*. (Monatshefte f. Chemie **46**. 611—30. 1925.) LINDENBAUM.

E₅. Tierphysiologie.

Inosuke Noguchi, *Giftwirkungen an der überlebenden Froschniere. Hypophysenhinterlappenextrakt. Novasurol.* Die von der Aorta u. der Nierenpfortader kombiniert durchströmte isolierte Froschniere ist besonders zum Studium der Wrkgg. auf die Nierengefäße u. des Zusammenhanges von Gefäß- u. sekretor. Wrkgg. geeignet. *Pituitrin* 1 : 2500 bis 1 : 10000 kontrahiert namentlich die Nierenarterien, dann aber auch das Nierenpfortadergebiet, hemmt die Wasserdiurese, die direkt sekretor. bedingt ist; stärkere Verdd. wirken hier eher steigernd. Die NaCl-Diurese bleibt (im Gegensatz zum Warmblüter) unbeeinflußt. — *Novasurol* in starken Verdd. hat auch eine rein renal diuret. Wrkg., wobei die n. Funktionsfähigkeit des Nieren-Tubulusepithels intakt bleibt. Erst wesentlich höhere Konzz. heben die physiol. Verdünnungsarbeit der Froschniere auf. — Somit besitzen die genannten Substanzen neben den extrarenalen auch renale Angriffspunkte. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **112**. 343—58. München, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

Konrad Fromherz, *Hypophysenextrakt und Nierenfunktion.* Die Wrkgg. des Hypophysenextrakts sind renal bedingt. Die Verss. von BRUNN (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **25**. 170; C. **1922**. I. 372) konnten bzgl. der Gewichtszunahme bestätigt werden; der Harn der in Leitungswasser gehaltenen Frösche war prakt. Cl-frei. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **112**. 359—64. München, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

B. Gutowski, *Magensaftsekretion nach direkter Einführung von Histamin in die Blutbahn.* Bei langsamer Injektion von *Histamin* in die Blutbahn ist der Effekt auf

die Magensaftsekretion der gleiche wie bei subcutaner, während rasche Einspritzung nur einen minimalen Effekt hat. (Medycyna doswiadczalna i. Apoleczna **5**. 16—17. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 834—35. Warschau, Lab. de physiol. Ref. SCHEUNERT.) OP.

S. Loewe, *Über einige Wirkungskennzeichen und Wirkungsbedingungen eines Ovarialhormons.* Vorl. Mitt. Besprechung der physiol. Wrkgg. des Ovarialhormons (Wachstum des Genitalschlauchs, Brunsterzeugung, Hypermastie), eines Wertbest.-Verf. an der Maus. Angaben über Dosis u. Wirkungsstärke. Auch bei peroraler Zufuhr ist das Hormon wirksam, nur ist die 20-fache Menge erforderlich. (Zentralbl. f. Gynäkol. **49**. 1735—58. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 859. Dorpat, Pharmakol. Univ.-Inst. Ref. v. VOSS.) OPPENHEIMER.

J. Abelin und **N. Scheinfinkel**, *Über das Verhalten der Schilddrüsenstoffe und des Dijodtyrosins im Organismus.* Nach peroraler, subcutaner oder intravenöser Applikation von Schilddrüsensubstanz läßt sich auf keine Methode die wirksame Substanz im Blut, Harn oder Organen (nur die Leber nach sehr großen Dosen ausgenommen) nachweisen. Die Schilddrüsenstoffe werden also weithegend abgebaut. Dijodtyrosin — im Blut u. Organen ebenfalls nicht zu finden — hinterläßt nach Einnahme im Harn eine Substanz, die die Froschlarvenmetamorphose charakterist. beeinflußt. Es ist somit möglich, daß ein Teil des Dijodtyrosins in unveränderter oder wenig veränderter Form in den Harn übergeht. (Ergebn. d. Physiol. **24**. 690—700. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 707. Bern, Physiol. Inst.) OPPENHEIMER.

B. A. Houssay und **E. A. Molinelli**, *Adrenalinsekretion durch Asphyxie.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **93**. 1126; C. **1926**. I. 1221.) Verschluß der Luftröhre bewirkt beim Hunde in Chloralosenarkose innerhalb 2—5 Min. Adrenalinausschüttung bis zu 0,045 mg pro Min. Diese Adrenalinmenge wurde gemessen am Hunde durch Blutdrucksteigerung, Zunahme der Herzfrequenz, Verengerung des entnervten Hinterbeines. — O_2-Mangel infolge KCN-Vergiftung, Curare-Wrkg. oder Kobragiftwrkg. ist die Ursache der Adrenalinausschüttung in diesen Fällen. CO_2-Anhäufung spielt dabei nicht nennenswert mit. — Der Anstoß zur Adrenalinproduktion geht vom Zentralnervensystem über die Splanchnici zu den Nebennieren. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 538—50. Buenos-Aires.) MÜLLER.

B. A. Houssay und **E. A. Molinelli**, *Wirkung von Nicotin, Cytosin, Lobelin, Coniin, Piperidin und quaternären Ammoniumbasen auf die Adrenalinsekretion.* (Vgl. vorst. Ref.) Leitet man das Blut aus einer Nebennierenvene in die Jugularisvene eines zweiten Tieres, so sieht man, daß *Nicotin, Cytosin, Lobelin, Hordenin,* CH_3J u. *quaternäre Ammoniumbasen* eine kurzdauernde Adrenalinausschüttung hervorbringen (Blutdrucksteigerung, Zunahme der Frequenz des entnervten Herzens, Glykämie, Volumverminderung der Eingeweideorgane u. des Beines). Die Ursache ist nicht primäre Steigerung des Blutdrucks im Spender, nicht Übertritt des Gifts in die Zirkulation des Empfängers. Menge: etwa 0,01 mg pro Min. in 1—3 Min. pro Nebenniere. Dauer: 3—5 Min. — Der gleiche Erfolg tritt ein nach Durchtrennung der Splanchnici, Zerstörung des Zentralnervensystems oder Entnervung der Nebenniere. Die Gifte reizen die Nebenniere direkt. Nicotinpinselung des Ganglion coeliacum hat auch Adrenalinausschüttung zur Folge, aber auch bei Tieren ohne Nebennieren bewirkt Nicotininjektion Steigen des Blutdrucks u. Verlangsamung des Herzschlags. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 551—76. Buenos-Aires.) MÜLLER.

Charles M. Gruber und **Samuel J. Roberts**, *Die Wirkung von Adrenalin auf die Zirkulation in den Koronargefäßen.* Am isolierten Herzen von Katzen, Kaninchen u. Ratten erzeugt natürliches *Adrenalin* wie *Suprarenin* in verd. Lsgg. Erweiterung der Kranzgefäße, in konz. Lsgg. aber Verengerung. *Adrenalinchlorid* u. *Suprarenalin* wirken nur gefäßerweiternd, doch infolge Viscositätsverminderung oder Chloretongehalts oder saurer Rk. der Lsg., die durch 0,15 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH auf 1 ccm Adrenalinchlorid (PARKE DAVIS Co.) oder 0,19 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH auf 1 ccm Suprarenalin

(ARMOUR) neutralisiert wird. — Auch leicht angesäuerte Ringerlsg. bewirkt Zunahme, leicht alkal. Ringerlsg. Abnahme der Durchströmung. — Ca steigert, K vermindert den Tonus der Kranzgefäße. — Bei hohem Tonus ist die vasokonstriktor. Wrkg. von Adrenalin geringer als bei niedrigem. — Das sympath. Nervensystem gibt erweiternde u. verengernde Fasern zu den Kranzgefäßen. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 508—24. Washington-Univ. Med. School, St. Louis.) MÜLLER.

Imre Haynal, *Elektrokardiographische Untersuchungen über die Wirkung des Insulins auf das Herz.* Durch Insulin werden reversible Formveränderungen des Elektrokardiogramms hervorgerufen (Abflachung u. Inversion der T-, mitunter Verkleinerung der R-, selten auch der P-Zacke, verschiedenartige Rhythmusstörungen). (Orvoshépzés **15**. 213—22. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 848. Ref. KARCZAG.) OPPENHEIMER.

B. A. Houssay und **R. R. Busso**, *Insulinempfindlichkeit der thyreopriven Tiere.* Entfernung der Schilddrüse steigert ganz besonders bei Kaninchen u. Ratten, weniger deutlich bei Meerschweinchen, die Empfindlichkeit gegen die tox. Wrkgg. des Insulins. (Vgl. HOUSSAY u. CISNEROS, C. r. soc. de biologie **93**. 877; C. **1926**. I. 1222.) (Rev. de la asoc. méd. argentina (Soc. argentina de biol.) **37**. 212—34. 1924; Ber. ges. Physiol. **34**. 858. Buenos Aires, Inst. de fisiol. fac. de med. Ref. FLURY.) OPPENHEIMER.

Rodolfo E. Busso, *Giftempfindlichkeit der thyreopriven Tiere.* (Vgl. vorst. Ref.) Schilddrüsenlose Ratten verhalten sich gegen *Adrenalin* u. *Phenol* wie n., sind gegen *Morphin* etwas empfindlicher, gegen *KCN* resistenter als n. Bei Kaninchen erhöht sich dagegen die Empfindlichkeit gegen KCN durch die Thyreoidektomie. (Rev. de la asoc. méd. argentina **37**. 347—54. 1924; Ber. ges. Physiol. **34**. 858. Buenos Aires, Inst. de fisiol. fac. de med. Ref. FLURY.) OPPENHEIMER.

Hideo Wada, *Über das Verhalten des Harnquotienten C:N bei der Adrenalinglykosurie.* Bei der Adrenalinglykosurie ist das Verhältnis des Rest —C:N im Harn im Gegensatz zum menschlichen Diabetes nicht gesteigert, eher herabgesetzt. Es kommt also, abgesehen von der Zuckerausscheidung, nicht zum Auftreten patholog. C-haltiger Substanzen im Harn. (Biochem. Ztschr. **171**. 204—09. Berlin, Patholog. Institut.) MEIER.

Hideo Wada, *Über die Beeinflussung des Harnquotienten C:N durch Insulin beim normalen Kaninchen.* Durch Insulin wird beim n. Kaninchen keine wesentliche Änderung des Quotienten C:N im Harn hervorgerufen. Daraus wird geschlossen, daß die Kohlehydratverbrennung des n. Tieres durch Insulin nicht beeinflußt wird. (Biochem. Ztschr. **171**. 218—24. Berlin, Pathol. Institut.) MEIER.

J. A. Collazo und **Minko Dobreff**, *Die Beeinflussung der Harnausscheidung des normalen Organismus durch Insulin.* Bei genügender Dosierung kommt es zu einer Steigerung der Harnabsonderung. (Verss. an Hunden.) (Biochem. Ztschr. **171**. 436 bis 42. Berlin, pathol. Inst. Univ.) OPPENHEIMER.

Vincenzo Bisceglie, *Der gebundene Zucker beim Diabetes und bei dessen Behandlung mit Insulin.* Der gebundene Zucker im Blut wird gefunden, indem unbehandeltes Blut u. Blut nach Hydrolyse mit HCl (0,1 ccm Blut + 2 ccm $^1/_{10}$-n. HCl, 15 Min. kochendes Wasserbad u. Neutralisation mit $^1/_{10}$-n. Na_2CO_3) nach BANG untersucht wird. Der freie Zucker schwankte zwischen 0,69 u. 0,99$^0/_{00}$ (Durchschnitt 0,84$^0/_{00}$), der gebundene 0,59 u. 0,28$^0/_{00}$ (im Mittel 0,50$^0/_{00}$) in der Norm. Beim Diabetiker erreicht der gebundene Zucker 95$^0/_0$ des freien. Nach Insulin sinkt nur der freie Zucker, der gebundene im Gegenteil steigt noch mehr an, so daß er das $2^1/_2$-fache des freien erreicht. Über die chem. Natur des gebundenen Zuckers herrscht noch keine Klarheit. (Clin. med. ital. **56**. 215. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 841. Modena, Istit. de patol. gen.) OP.

K. L. E. Lamers, *Der Unterschied zwischen dem Effekt einer intravenösen und subcutanen Insulininjektion.* Der geringere hypoglykäm. Effekt einer intravenösen Insulininjektion ist wahrscheinlich auf eine höhere Ausscheidung des Insulins mit

dem Harn zurückzuführen. (C. r. soc. de biologie **94**. 1259—61. Louvain, Inst. de physiol.) OPPENHEIMER.

C. Heymans und **H. Pupco**, *Die antagonistische Wirkung des Insulins und Hypophysenextrakts auf den Gasstoffwechsel.* Die Verminderung der CO_2-Ausscheidung, die die *Insulin*hypoglykämie zu begleiten pflegt, wird durch *Hypophysenextrakt*, der die Hypoglykämie unterdrückt, beseitigt. Der Antagonismus Hypophysensubstanz-Insulin ist aber nicht so stark wie der Antagonismus *Adrenalin-Insulin*, weder in der Beeinflussung des Zucker-, noch des Gasstoffwechsels. (C. r. soc. de biologie **94**. 1253 bis 1254. Gent, Inst. de pharmacodyn.) OPPENHEIMER.

Hermann Bernhardt, *Therapeutische Anwendung des Insulins bei Nichtdiabetikern.* Zusammenfassender Bericht über die bisherigen Verss. (Vox Medica **6**. 217—24. Berlin.) SPIEGEL.

Ch. de Gheldere, *Der Einfluß der Wellenlänge der Bestrahlungen in bezug auf deren Wirkung auf die Schwankungen der Alkalireserve des Blutes bei Kaninchen.* Tageslicht hat keinen Effekt auf die Alkalireserve des Blutes, ultraviolette Strahlen u. weiche Röntgenstrahlen vermindern sie, harte Röntgenstrahlen verursachen eine Steigerung, die dem Effekt einer intraperitonealen $NaHCO_3$-Injektion gleichkommt. (C. r. soc. de biologie **94**. 1263—64. Louvain, Lab. de physiol.) OPPENHEIMER.

Karel Klein, *HCl-Produktion im Magen und Blutzuckerschwankungen.* Magensekretion, Acidität des Magensaftes u. Blutzuckerkurve verlaufen ganz unabhängig voneinander, auch wenn durch *Histamin, A., Atropin* die Magensekretion gesteigert bezw. vermindert wird oder durch *Adrenalin* eine Hyperglykämie entsteht, sind keine Beziehungen regelmäßiger Art festzustellen. (Sborník lékařský **26**. 159—218. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 358—59. Ref. STIX.) OPPENHEIMER.

G. Fritz, *Beiträge zur Physiologie des Höhenklimas.* I. Mitt. *Wirkung des verminderten Luftdrucks auf p_H und CO_2-Bindungsvermögen des Blutes.* Künstliche wie natürliche Luftverdünnungen führten bei Vers.-Tieren zu einer Verminderung des CO_2-Bindungsvermögens u. einer Verschiebung der p_H-Blutwerte nach der sauren Seite, also zu einer Acidosis. Die Kompensation dieser Acidosis gelingt Kaninchen (herbivor!), leichter als Katzen (carnivor!). (Biochem. Ztschr. **170**. 236—43. Budapest u. Davos, Schweiz. Inst. f. Hochgebirgsphysiol.) OPPENHEIMER.

Paul Drucker und **Frans Faber**, *Untersuchungen über Tetanie.* Vff. stellten fest, daß bei manifester Tetanie weder die p_H-Werte des Blutes, noch die Alkalireserve größer sind als nach der Heilung, daß also die Krankheit nicht durch eine Alkalosis des Blutes erklärt werden kann. Die Gleichung von RONA u. TAKAHASHI (Biochem. Ztschr. **49**. 370; C. **1913**. I. 1777) für die Abhängigkeit der Ca-Löslichkeit von $[HCO_3']$ u. $[H^{\cdot}]$ kann auf das Blutplasma in vivo bei der Tetanie nicht angewendet werden. Das Blut zeigt sich dabei nicht mit Ca gesätt. Nach allgemeiner Bestrahlung mittels Quarzlampe ist es prakt. als Ca-gesätt. zu betrachten. Die Behandlung mit $CaCl_2$ ist als kombinierte Ca- u. Säuretherapie aufzufassen. Der Einfluß von Säure u. Phosphaten auf das Verhältnis von Ca u. Phosphat im Blut wie auch auf die klin. Symptome bei Tetanie wird bestätigt. In 2 Fällen von latenter Tetanie konnte die Krankheit durch innerliche Anwendung mäßiger Gaben von $NaHCO_3$ nicht zum Ausbruch gebracht werden, obwohl dadurch die Rk. des Blutes nach der alkal. Seite verschoben wurde. (Journ. Biol. Chem. **68**. 57—68. Kopenhagen [Dänemark], Univ.) SPIEGEL.

Bernhard L. Oser und **Walter G. Karr**, *Die Lipoidverteilung im Blut im gesunden und kranken Zustand.* Cholesterin im menschlichen Gesamtblut: 153,7 mg-%, im Plasma 186,3 mg-% u. in den Erythrocyten 109,7 mg-%. Die entsprechenden Werte für Lipoid-P: 13,64; 10,54 u. 17,97 mg-%. Betrachtung über die Änderung dieser Durchschnittswerte in patholog. Fällen. (Arch. of intern. med. **36**. 507—15. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 698. Philadelphia, Gen. Hosp.) OPPENHEIMER.

C. A. Mills, *Die Wirkungsart der Eiweißfraktion von Gewebsfibrinogen als die Blutgerinnung hemmendes Mittel.* Der fettfreie Extrakt aus frischer Kalbsleber, die in w. Luft getrocknet u. bei Zimmertemp. mit Benzol extrahiert war, mit 0,9%ig. NaCl-Lsg. hemmt im Verhältnis 1 : 10 die Gerinnung von mit Ca versetztem Citratplasma 24 Stdn. lang, das sonst in 3 Min. gerinnt. — Aus Kalbshirn gewonnenes *Cephalin* verwandelt im Serum alles Prothrombin in Thrombin. So aktiviertes Serum zeigt beim Stehen die Rückwandlung zu Prothrombin. Sie wird beschleunigt durch den Leberextrakt. — Dieser Extrakt stabilisiert das Prothrombin im Serum. — Gewebsfibrinogen verbindet sich mit dem antikoagulierenden Stoff im Extrakt u. hebt seine Wrkg. auf. Thrombin ist eine dissoziable Form von Prothrombin u. Cephalin. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 651—59. Univ. of Cincinnati.) MÜLLER.

Makoto Watanabe, *Weiteres über experimentell pathologische Veränderungen des ultramikroskopischen Bildes der Blutgerinnung.* Die Veränderungen im ultramkr. Bilde der Fibringerinnung bei *As*-Vergiftung u. W.-Entziehung sind die gleichen wie bei infektiöser Enteritis. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **110**. 335—41. Berlin, Tierphysiol. Inst., Landwirtsch. Hochschule.) OPPENHEIMER.

Kofu Nagashima, *Untersuchungen über das Verhalten des Blutserums gegen Gummi arabicum nach erfolgter parenteraler Zufuhr dieses Polysaccharides.* N. Kaninchenserum spaltet Gummi arabicum nicht, jedoch tritt Abbau diees Polysaccharids ein, wenn Sera von Tieren benutzt werden, die eine 10%-Lsg. von Gummi arabicum parenteral erhalten haben. (Acta scholae Kioto **7**. 271—75. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 696. Ref. GOTTSCHALK.) OPPENHEIMER.

Elsie Watchorn, *Calcium- und Magnesiumgehalt bei einigen pathologischen Sera.* In patholog. Fällen kann oft ein leichter Anstieg des *Ca* u. eine bedeutende Vermehrung des *Mg* (30%) festgestellt werden. (Quart. journ. of med. **18**. 288—93. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 842. Cambridge, Biochem. Lab. Ref. BECK.) OPP.

A. Augsberger, *Ultrafiltration und Kompensationsdialyse. Ein Beitrag zur Frage der Ionenbindung im Blutserum.* Es wird versucht, die quantitativen Beziehungen zwischen Ultrafiltrat (bezw. Dialysat) u. Rückstand zu formulieren unter Berücksichtigung des Eigenvol. der Kolloide, des Adsorptionsgleichgewichts des zu untersuchenden Stoffes u. des Donnaneffekts. Als konstant wird vorausgesetzt: Membraneigenschaften, p_H, Größe der adsorbierenden Oberfläche. Unter diesen Voraussetzungen wären im Blut in kolloidaler Form vorhanden: Ca^{++} 30—60%, Mg^{++} 20—30%, Na^+ ca, 10%. Für K^+ sind die Befunde nicht eindeutig. (Ergebn. d. Physiol. **24**. 618—47. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 756. Basel, Physiol.-chem. Anst. Ref. HAFNER.) OP.

Edgard Zunz, *Untersuchungen über die Veränderungen der dynamischen Oberflächenspannung von Plasma und Serum.* Zusammenfassung der Erfahrungen, die über die Oberflächenspannung unter n., experimentellen u. patholog. Bedingungen gesammelt worden sind. (Ergeb. d. Physiol. **24**. 445—73. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 597. Brüssel, Inst. de thérapeut. Ref. RHODE.) OPPENHEIMER.

Ernst Komm, *Beitrag zur Nachweismethodik der Abderhaldenschen Reaktion. I. Ergebnisse mit der Stickstoffbestimmungsmethode im enteiweißten und nichtenteiweißten Serum.* In den mit der Methode von FOLIN u. WU (Journ. Biol. Chem. **41**. 367; C. **1920**. IV. 461) enteiweißten Serumproben ist der nach KJELDAHL ermittelte N-Gehalt gleich groß, wie in dem nach ABDERHALDEN dargestellten eiweißfreien Dialysat. Bei der Einw. des Serums tuberkulose-infizierter Rinder auf Organsubstrate (Rinderlunge) nahm der N-Gehalt zu, was auf das V. von spezif. abbauenden Fermenten im Serum hindeutet. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 107—15. Dresden-Weißer Hirsch, Sanat. Dr. LAHMANN.) GUGGENHEIM.

Shozo Mikami, *Die Blutzuckerbewegung und der Adrenalingehalt der Nebennieren des Kaninchens nach Diphtherieintoxikation.* Bei höheren (10—30-fache tödliche Meerschweinchendosis) Dosen Diphtherietoxin tritt beim Kaninchen eine Blutzucker-

steigerung auf 0,14—0,36% ein. Ein Minimum des Adrenalingehalts der Nebennieren wird kurz nach dem Maximum des Blutzuckers bemerkt (ca. 6 Stdn. nach der Vergiftung). Später Rückkehr zur Norm u. erst wieder prämortales Absinken. Die Blutzucker- u. Nebennierenwrkg. des Toxins ist zentral bedingt u. bleibt bei Splanchnikusdurchschneidung aus. (Tohoku journ. of exp. med. **6**. 299—324. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 575. Sendai. Ref. FROMHERZ.) OPPENHEIMER.

Ren Kimura, Tomekichi Tawara und **Tadao Toda**, *Über die chemische Spezifität des Eiweißkörpers.* I. Mitt. Unterss. über den Einfluß der Methylierung auf die Spezifität. Kaninchenserum von Tieren, die mit durch Dimethylsulfat *methyliertem Casein* vorbehandelt waren, gaben auch Präzipitation mit n. Casein; Serum mit Präzipitinen gegen Kuhcasein reagiert mit Rinderserum, Serum mit Präzipitinen gegen methyliertes Casein dagegen nicht. (Acta scholae med. **7**. 449—53. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 765. Kioto. Ref. FELIX.) OPPENHEIMER.

B. Sbarsky und **L. Subkowa**, *Zur Kenntnis des Mechanismus der Immunitätserscheinungen.* II. Mitt. *Einfluß einiger Aminosäuren auf die Wirkung des Diphtherietoxins.* (I. vgl. Biochem. Ztschr. **169**. 113; C. **1926**. I. 3076.) *Tyrosin* (0,1—0,05g), *Glykokoll* u. *Alanin* (beide 0,1—0,5 g) einer tödlichen Diphtherietoxindosis zugesetzt, hebt die Wrkg. vollkommen auf. *Leucin* hat diesen Effekt nicht. (Biochem. Ztschr. **172**. 40—44. Moskau, Biochem. Inst. des Kommissariats f. Volksgesundheit.) OPP.

W. C. Austin und **T. E. Boyd**, *Die Natur der Harnglucose.* Der Harnzucker des Phlorhizinhundes ist bei Bestimmung durch Polarisation oder Cu-Red. gleich groß. — Mit u. ohne Insulininjektion ist im Blut u. Harn des Phlorhizinhundes α- u. β-Glucose in gleicher Menge enthalten, aber keine Äthylenoxydform. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 627—31. Chicago.) MÜLLER.

Alfred Gottschalk, *Glykogenkonstitution und Diabetesproblem.* Aus den Forschungen von PRINGSHEIM u. von KUHN über fermentativen Stärkeabbau u. aus Verss. des Vf., nach denen maltasefreie Hefe Glykogen sowohl aus Traubenzucker aufbaut als auch direkt zu A. u. CO_2 vergärt, ist zu folgern, daß die Grundkörper des Glykogens labile Glucosereste darstellen mit anderer Lage der O-Brücke als in der furoiden Form (1,4), u. daß die Maltose kein obligates Zwischenprod. des biochem. Glykogenabbaus, vielmehr ein Reversionsprod. ist. Die Überführung der resorbierten stabilen Gleichgewichtsglucose (α,β-Glucose) in die labile Modifikation vollzieht sich in tier. Zellen unter Mitwrkg. des Pankreashormons. Die dem endgültigen Abbau der labilen Traubenzuckerform vorangehende Veresterung mit Phosphat ist an die Ggw. von Coferment (*Cozymase*) geknüpft. Hieraus ergeben sich Erklärungen für die Störungen beim Diabetes u. die Wrkg. des Insulins auf den abgeänderten Zuckerumsatz. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 42—51. Berlin, Physiol. Inst.) WOLFF.

K. L. E. Lamers, *Die Acidität des Harns nach kombinierter Glucoseinsulininjektion.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **94**. 795; C. **1926**. I. 3405.) Die Verss. lassen die Möglichkeit — als dritte neben der der vollkommenen Verbrennung des Insulins u. der Umwandlug eines Teils in Glykogen — offen, daß bei gleichzeitiger Glucose-Insulinzufuhr ein Teil Glucose in saure Prodd. übergeführt wird. Der Urin wird — aber nur bei vorangehender (nicht bei gleichzeitiger) Insulininjektion — auf subcutane Glucoseinjektion sauerer (auf NaOH-Äquivalente ber.). (C. r. soc. de biologie **94**. 1261—63. Louvain, Inst. de physiol.) OPPENHEIMER.

M. Rakusin und **T. Gönke**, *Der Pockendetritus als Proteinkörper.* Der glycerinfreie Pockendetritus zeigt Biuret-, Millon-, Xanthoproteinrk., die von ADAMKEWITSCH, OSTROMYSSLENSKI u. MOLISCH u. gibt an 95%ig. A. Stoffe ab, die die Rkk. von MOLISCH u. ADAMKEWITSCH zeigen. Bei Adsorption an $Al(OH)_3$ verliert die wss. Lsg. des Detritus zuerst die Fähigkeit zur Biuret-, dann zur Millonrk. — Mit Hilfe der Farbrkk. wollten Vff. auch das V. von Pockenerreger in Organen erforschen. (Journ. f. exper. Biologie u. Med. [russ.] Nr. **4**. 57—64. Sep.) BIKERMAN.

A. Rumjantzew, *Experimentelle Acidose und Alkalose des Gewebssaftes bei Fröschen und die Veränderung der cytoplasmatischen Strukturen.* Vorl. Mitt. Fröschen wird Säure (Borsäure) zur Erzeugung einer Acidose, Soda zur Erzeugung einer Alkalose eingespritzt u. die Veränderungen der p_H in Gewebsteilen (Haut, Pankreas, Nieren, Leber, Muskel, Harnblase) u. Körperfll. (Harn, Blut) gegenüber der Norm festgestellt. Bei der Acidose steigt die H-Ionenkonz. am stärksten in den Muskeln, bei der Alkalose verändert sich p_H bei Niere u. Leber am stärksten, um ca. 0,4 nach der alkal. Seite. Das Blut ändert seine Rk. kaum, der Harn nimmt Werte von $p_H = 5{,}5$ bezw. 8,6 an. Folgerungen aus der Vers.-Ergebnissen für die Gewebsstruktur. (Biochem. Ztschr. **171**. 467—72. Moskau, Kabinett f. Histol. u. Embryolog.) OPPENHEIMER.

Walter M. Boothby, Irene Sandiford, Kathleen Sandiford und **Jean Slosse**, *Die Wirkung des Thyroxins auf den respiratorischen und Stickstoffumsatz normaler und myxödematöser Individuen.* I. *Eine Methode zur Untersuchung des abgelagerten oder Vorratseiweißes mit einer vorläufigen Mitteilung über die erhaltenen Ergebnisse.*(Ergebn. d. Physiol. **24**. 728—56. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 823—24. Rochester, Mayo clin. a. Mayo found., univ. of Minnesota. Ref. FROMHERZ.) OPPENHEIMER.

L. H. Hyman, *Über die Wirkung gewisser Substanzen auf den Sauerstoffverbrauch.* VI. *Die Wirkung von Säuren.* Verss. an Planarien mit *HCl*, HNO_3, H_2SO_4, H_2CO_3, *Butter-, Essig-, Citronen-* u. *Weinsäure.* Die atmungsherabsetzende Wrkg. ist nur zu einem kleinen Teil, wenn überhaupt durch freie Säure bedingt. (Zweifel an der den H-Ionen zugesprochenen Bedeutung in biolog. Prozessen.) Ansäuerung von W. (See- oder Brunnenwasser) bewirkt Abnahme der O_2-Zehrung zwischen $p_H = 7{,}0$—5,0. In carbonatfreiem W. haben die Säuren (CO_2 ausgenommen) keinen Einfluß. Die tödliche Dosis der verschiedenen Säuren liegt bei verschiedenem p_H. Der Tod wird demnach nicht durch die H-Ionen bewirkt, sondern durch das Anion oder das Säuremolekül. Schließlich spielt die verschiedene Permeabilität auch eine Rolle. (Biol. bull. **49**. 288—322. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 640. Chicago, Dep. of zoöl. Ref. KIRCHNER.) OPP.

A. V. Hill und **C. N. H. Long**, *Muskelarbeit, Milchsäure, Sauerstoffversorgung und Sauerstoffverwertung.* Übersichtsbericht. (Ergebn. d. Physiol. **24**. 43—51. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 827—28. London, Physiol. lab. univ. coll. Ref. RIESSER.) OPP.

Ivo Mačela, *Jodwirkung auf die Entwicklung der Ratte.* Entwicklungsbeschleunigung durch kleine *NaJ*-Gaben. (Časopis lékařův čes kých **64**. 1551—53. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 781. Ref. BABÁK.) OPPENHEIMER.

J. H. Vogel, *Chlormagnesium und schwefelsaure Magnesia in den täglichen Nahrungsmitteln.* Hinweis darauf, daß der erwachsene Mensch in der Nahrung täglich im Durchschnitt 90 mg $MgCl_2$ u. 123 mg $MgSO_4$ ohne Schaden aufnimmt. Daraus wird abgeleitet, daß durch die „Verchlorung“ der Trinkwässer durch Kaliabwässer keine schädlichen Folgen für die Ernährung anzunehmen seien. (Kali **20**. 181—84. Berlin.) GROSZFELD.

John T. Myers, *Hartes Wasser und Gesundheit.* II. *Einwirkung von hartem Wasser auf Wachstum, Gestaltung und Wohlbefinden.* Entgegen der Volksmeinung, nach der hartes W. der Tieraufzucht schädlich sei, kann experimentell gezeigt werden, daß W. mit 100—250 mg $CaCO_3$ pro l günstigen Einfluß auf Wachstum u. Gewichtszunahme hat. (Journ. of infect. dis. **37**. 13—34. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 503. Chicago, Dep. of hyg. a. bacter. univ. Ref. KEIM.) OPPENHEIMER.

U. Suzuki, Y. Matsuyama und **N. Hashimoto**, *Über den relativen Nährwert ververschiedener Proteine aus japanischen Nahrungsmitteln.* Die Unterss. wurden an mehr als 20 verschiedenen Proteinen ausgeführt, u. es zeigt sich, daß die vegetabil. Proteine im allgemeinen weniger Tryptophan enthalten als die tier. Proteine. Aber es gibt dabei so viel Ausnahmen, daß der Nährwert nicht immer mit dem Aminosäurengehalt parallel geht. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **4**. 1—48.) HIRSCH-KAUFFMANN.

H. C. Sherman und **Ella Woods**, *Die Bestimmung des Cystins durch Fütterungsversuche.* Ratten erhielten zur Grundnahrung abgestufte Mengen von *Cystin* bezw. *Casein* als wachstumsfördernden Faktor. Durch Vergleich der Wachstumskurven wird berechnet, daß etwa $^3/_8$—$^3/_4$ des Gesamtschwefelgehaltes des Caseins in Form von Cystin enthalten ist. (Journ. Biol. Chem. **66**. 29—36. 1925. New York, Columbia Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

P. Junkersdorf und **P. Jonen**, *Tierexperimentelle Untersuchungen über den Einfluß „unphysiologischer Ernährung" auf den wachsenden Organismus.* (*Zugleich ein Beitrag zur Frage der Fehl- und Mehlnährschäden.*) Die Folgen einer eiweißsuffizienten, fettarmen kohlehydratreichen Kost auf den wachsenden Hundeorganismus sind als avitaminöse Störung aufzufassen u. werden hervorgerufen durch den Verlust des hochwertigen Milchfetts mit dessen Gehalt an fettlöslichen, akzessor. Nährstoffen, deren Ausfall die Assimilation des reichlich zugeführten Kohlehydrats hindert. Bemerkenswert ist ein an Fußsohle u. Retina sich bemerkbar machender Pigmentschwund, der mit den übrigen somat. Veränderungen parallel ging. (Zeitschr. f. Kinderheilk. **40**. 1—17. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 657. Bonn, Physiol. Inst. Ref. JUNKERSDORF.) OPPENHEIMER.

Casimir Funk, *Wer ist der Entdecker der Vitamine?* Die Vitamine wurden nicht von einem bestimmten Forscher entdeckt, sondern mehrere bedeutende Männer wie Vf., BUNGE, RÖHMANN, STEPP, EIJKMANN, SCHAUMANN, SUZUKI, HOPKINS u. a. sind als Pioniere dieses Forschungsgebietes zu betrachten. (Science **63**. 455 bis 456.) HIRSCH-KAUFFMANN.

B. C. P. Jansen und **W. F. Donath**, *Antineuritische Vitamine.* Unters. von Reiskleie auf ihren antineurit. Vitamingehalt. Als Testtier wird ein trop. Singvogel (*Munia maja*) benutzt, der für diese Zwecke geeigneter als Tauben ist wegen seiner stärkeren Empfänglichkeit für Polyneuritis u. der fast um die Hälfte verkürzten Inkubationszeit (9—12 Tage statt 2—4 Wochen bei Tauben). Es wird zunächst die Zusatzmenge von Reiskleie zu einer Diät von poliertem u. gewaschenem Reis, Salzen u. Lebertran bestimmt, die gerade das Auftreten der Polyneuritis verhindert. Dieselben Unterss. wurden mit gereinigten Extrakten angestellt u. auf diese Weise der Vitamingehalt festgestellt. Die Kleie wurde in Portionen von 100—250 kg bei $p_H = 4{,}0$ extrahiert. Zur Reinigung wurde Fullererde benutzt. 98—99% der gel. Substanzen blieben in der Fl., während etwa 80% der Vitamine adsorbiert waren. Die Vitamine wurden durch Baryt freigemacht u. mehrmals gereinigt, so daß schließlich aus 100 kg Kleie als Endprod. 3—4 g eines halbkrystallin. Rückstandes gewonnen wurden. Der N-Gehalt dieser Substanz betrug 10—11,5%; Fehlings Reagens wurde nicht reduziert. — Ungefähr $^1/_{20}$ mg dieser Substanz pro die konnte die Tiere 15—20 Tage lang vor einer Polyneuritis schützen. (Chem. Weekblad **23**. 201—03.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Katsumi Takahashi und **Jiro Nakamiya**, *Physiologische Bedeutung des Biosterins* (*sogenanntes Vitamin A*). Feststellungen u. Beobachtungen unter quantitativen Bedingungen mit einem in Fett l. Vitaminpräparat aus Lebertran oder Seetang, dessen Herst. aber nicht angegeben wird. (Japan. méd. world **5**. 2—9. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 817—18. Tokyo, Biochem. lab. Proc. U. LUZUKI. Ref. KAISER.) OPP.

H. Simonnet, *Vergleichende Untersuchung über die Wirkung der Entziehung des fettlöslichen Vitamins A und über die Wirkung der vollkommenen Unterernährung auf die Entwicklung des Organismus.* (Bull. de la soc. scient. d'hyg. aliment. **13**. 419—43. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 818. Ref. KNIPPING.) OPPENHEIMER.

Linda B. Lange, *Experimentelle Tuberkulose bei Ratten unter verschiedenen Ernährungsbedingungen. Der Einfluß von Fett und Vitaminen.* Ernährungsverss. unter wechselnden Bedingungen bzgl. des Vitamin-, Fett- u. Eiweißgehalts der Nahrung an Ratten mit experimentell erzeugter Tuberkulose. Der Infektionsverlauf blieb der gleiche, ausgenommen der Fall von hohem Fettgehalt bei Vitaminmangel. Hier ver-

A. Rumjantzew, *Experimentelle Acidose und Alkalose des Gewebssaftes bei Fröschen und die Veränderung der cytoplasmatischen Strukturen.* Vorl. Mitt. Fröschen wird Säure (Borsäure) zur Erzeugung einer Acidose, Soda zur Erzeugung einer Alkalose eingespritzt u. die Veränderungen der p_H in Gewebsteilen (Haut, Pankreas, Nieren, Leber, Muskel, Harnblase) u. Körperfll. (Harn, Blut) gegenüber der Norm festgestellt. Bei der Acidose steigt die H-Ionenkonz. am stärksten in den Muskeln, bei der Alkalose verändert sich p_H bei Niere u. Leber am stärksten, um ca. 0,4 nach der alkal. Seite. Das Blut ändert seine Rk. kaum, der Harn nimmt Werte von $p_H = 5,5$ bezw. 8,6 an. Folgerungen aus der Vers.-Ergebnissen für die Gewebsstruktur. (Biochem. Ztschr. **171**. 467—72. Moskau, Kabinett f. Histol. u. Embryolog.) Oppenheimer.

Walter M. Boothby, Irene Sandiford, Kathleen Sandiford und **Jean Slosse**, *Die Wirkung des Thyroxins auf den respiratorischen und Stickstoffumsatz normaler und myxödematöser Individuen.* I. *Eine Methode zur Untersuchung des abgelagerten oder Vorratseiweißes mit einer vorläufigen Mitteilung über die erhaltenen Ergebnisse.*(Ergebn. d. Physiol. **24**. 728—56. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 823—24. Rochester, Mayo clin. a. Mayo found., univ. of Minnesota. Ref. Fromherz.) Oppenheimer.

L. H. Hyman, *Über die Wirkung gewisser Substanzen auf den Sauerstoffverbrauch.* VI. *Die Wirkung von Säuren.* Verss. an Planarien mit *HCl*, HNO_3, H_2SO_4, H_2CO_3, *Butter-*, *Essig-*, *Citronen-* u. *Weinsäure.* Die atmungsherabsetzende Wrkg. ist nur zu einem kleinen Teil, wenn überhaupt durch freie Säure bedingt. (Zweifel an der den H-Ionen zugesprochenen Bedeutung in biolog. Prozessen.) Ansäuerung von W. (See- oder Brunnenwasser) bewirkt Abnahme der O_2-Zehrung zwischen $p_H = 7,0—5,0$. In carbonatfreiem W. haben die Säuren (CO_2 ausgenommen) keinen Einfluß. Die tödliche Dosis der verschiedenen Säuren liegt bei verschiedenem p_H. Der Tod wird demnach nicht durch die H-Ionen bewirkt, sondern durch das Anion oder das Säuremolekül. Schließlich spielt die verschiedene Permeabilität auch eine Rolle. (Biol. bull. **49**. 288—322. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 640. Chicago, Dep. of zoöl. Ref. Kirchner.) Opp.

A. V. Hill und **C. N. H. Long**, *Muskelarbeit, Milchsäure, Sauerstoffversorgung und Sauerstoffverwertung.* Übersichtsbericht. (Ergebn. d. Physiol. **24**. 43—51. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 827—28. London, Physiol. lab. univ. coll. Ref. Riesser.) Opp.

Ivo Mačela, *Jodwirkung auf die Entwicklung der Ratte.* Entwicklungsbeschleunigung durch kleine *NaJ*-Gaben. (Časopis lékařův čes kých **64**. 1551—53. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 781. Ref. Babák.) Oppenheimer.

J. H. Vogel, *Chlormagnesium und schwefelsaure Magnesia in den täglichen Nahrungsmitteln.* Hinweis darauf, daß der erwachsene Mensch in der Nahrung täglich im Durchschnitt 90 mg $MgCl_2$ u. 123 mg $MgSO_4$ ohne Schaden aufnimmt. Daraus wird abgeleitet, daß durch die „Verchlorung“ der Trinkwässer durch Kaliabwässer keine schädlichen Folgen für die Ernährung anzunehmen seien. (Kali **20**. 181—84. Berlin.) Groszfeld.

John T. Myers, *Hartes Wasser und Gesundheit.* II. *Einwirkung von hartem Wasser auf Wachstum, Gestaltung und Wohlbefinden.* Entgegen der Volksmeinung, nach der hartes W. der Tieraufzucht schädlich sei, kann experimentell gezeigt werden, daß W. mit 100—250 mg $CaCO_3$ pro l günstigen Einfluß auf Wachstum u. Gewichtszunahme hat. (Journ. of infect. dis. **37**. 13—34. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 503. Chicago, Dep. of hyg. a. bacter. univ. Ref. Keim.) Oppenheimer.

U. Suzuki, Y. Matsuyama und **N. Hashimoto**, *Über den relativen Nährwert ververschiedener Proteine aus japanischen Nahrungsmitteln.* Die Unterss. wurden an mehr als 20 verschiedenen Proteinen ausgeführt, u. es zeigt sich, daß die vegetabil. Proteine im allgemeinen weniger Tryptophan enthalten als die tier. Proteine. Aber es gibt dabei so viel Ausnahmen, daß der Nährwert nicht immer mit dem Aminosäurengehalt parallel geht. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **4**. 1—48.) Hirsch-Kauffmann.

H. C. Sherman und **Ella Woods**, *Die Bestimmung des Cystins durch Fütterungsversuche.* Ratten erhielten zur Grundnahrung abgestufte Mengen von *Cystin* bezw. *Casein* als wachstumsfördernden Faktor. Durch Vergleich der Wachstumskurven wird berechnet, daß etwa $^3/_8$—$^3/_4$ des Gesamtschwefelgehaltes des Caseins in Form von Cystin enthalten ist. (Journ. Biol. Chem. **66**. 29—36. 1925. New York, Columbia Univ.) HIRSCH--KAUFFMANN.

P. Junkersdorf und **P. Jonen**, *Tierexperimentelle Untersuchungen über den Einfluß „unphysiologischer Ernährung" auf den wachsenden Organismus. (Zugleich ein Beitrag zur Frage der Fehl- und Mehlnährschäden.)* Die Folgen einer eiweißsuffizienten, fettarmen kohlehydratreichen Kost auf den wachsenden Hundeorganismus sind als avitaminöse Störung aufzufassen u. werden hervorgerufen durch den Verlust des hochwertigen Milchfetts mit dessen Gehalt an fettlöslichen, akzessor. Nährstoffen, deren Ausfall die Assimilation des reichlich zugeführten Kohlehydrats hindert. Bemerkenswert ist ein an Fußsohle u. Retina sich bemerkbar machender Pigmentschwund, der mit den übrigen somat. Veränderungen parallel ging. (Zeitschr. f. Kinderheilk. **40**. 1—17. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 657. Bonn, Physiol. Inst. Ref. JUNKERSDORF.) OPPENHEIMER.

Casimir Funk, *Wer ist der Entdecker der Vitamine?* Die Vitamine wurden nicht von einem bestimmten Forscher entdeckt, sondern mehrere bedeutende Männer wie Vf., BUNGE, RÖHMANN, STEPP, EIJKMANN, SCHAUMANN, SUZUKI, HOPKINS u. a. sind als Pioniere dieses Forschungsgebietes zu betrachten. (Science **63**. 455 bis 456.) HIRSCH-KAUFFMANN.

B. C. P. Jansen und **W. F. Donath**, *Antineuritische Vitamine.* Unters. von Reiskleie auf ihren antineurit. Vitamingehalt. Als Testtier wird ein trop. Singvogel (*Munia maja*) benutzt, der für diese Zwecke geeigneter als Tauben ist wegen seiner stärkeren Empfänglichkeit für Polyneuritis u. der fast um die Hälfte verkürzten Inkubationszeit (9—12 Tage statt 2—4 Wochen bei Tauben). Es wird zunächst die Zusatzmenge von Reiskleie zu einer Diät von poliertem u. gewaschenem Reis, Salzen u. Lebertran bestimmt, die gerade das Auftreten der Polyneuritis verhindert. Dieselben Unterss. wurden mit gereinigten Extrakten angestellt u. auf diese Weise der Vitamingehalt festgestellt. Die Kleie wurde in Portionen von 100—250 kg bei $p_H = 4{,}0$ extrahiert. Zur Reinigung wurde Fullererde benutzt. 98—99$^0/_0$ der gel. Substanzen blieben in der Fl., während etwa 80$^0/_0$ der Vitamine adsorbiert waren. Die Vitamine wurden durch Baryt freigemacht u. mehrmals gereinigt, so daß schließlich aus 100 kg Kleie als Endprod. 3—4 g eines halbkrystallin. Rückstandes gewonnen wurden. Der N-Gehalt dieser Substanz betrug 10—11,5$^0/_0$; Fehlings Reagens wurde nicht reduziert. — Ungefähr $^1/_{20}$ mg dieser Substanz pro die konnte die Tiere 15—20 Tage lang vor einer Polyneuritis schützen. (Chem. Weekblad **23**. 201—03.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Katsumi Takahashi und **Jiro Nakamiya**, *Physiologische Bedeutung des Biosterins (sogenanntes Vitamin A).* Feststellungen u. Beobachtungen unter quantitativen Bedingungen mit einem in Fett l. Vitaminpräparat aus Lebertran oder Seetang, dessen Herst. aber nicht angegeben wird. (Japan. méd. world **5**. 2—9. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 817—18. Tokyo, Biochem. lab. Proc. U. LUZUKI. Ref. KAISER.) OPP.

H. Simonnet, *Vergleichende Untersuchung über die Wirkung der Entziehung des fettlöslichen Vitamins A und über die Wirkung der vollkommenen Unterernährung auf die Entwicklung des Organismus.* (Bull. de la soc. scient. d'hyg. aliment. **13**. 419—43. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 818. Ref. KNIPPING.) OPPENHEIMER.

Linda B. Lange, *Experimentelle Tuberkulose bei Ratten unter verschiedenen Ernährungsbedingungen. Der Einfluß von Fett und Vitaminen.* Ernährungsverss. unter wechselnden Bedingungen bzgl. des Vitamin-, Fett- u. Eiweißgehalts der Nahrung an Ratten mit experimentell erzeugter Tuberkulose. Der Infektionsverlauf blieb der gleiche, ausgenommen der Fall von hohem Fettgehalt bei Vitaminmangel. Hier ver-

schwanden die Bazillen rascher aus den Geweben. (Americ. review of tubercul. **11.** 241—46. 1925; Ber. ges. Physiol. **34.** 896. Baltimore, Dep. of bacteriol., school of hyg. a. public health. JOHN HOPKINS univ. Ref. CRONHEIM.) OPPENHEIMER.

F. W. Schlutz und **M. Morse**, *Die Photoaktivität des Lebertrans.* Ablehnung der von KUGELMAN u. MC QUARRIE (Science **60.** 272; C. **1925.** I. 539) aufgestellten Behauptung, daß Lebertran nach O_2-Behandlung ultraviolette Strahlen aussende. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22.** 555—56. 1925; Ber. ges. Physiol. **34.** 760. Minneapolis, Dep. of pediatr. univ. of Minnesota. Ref. KAPFHAMMER.) OPP.

N. Messerle, *Die Ausnutzung der Cellulose im Tierdarm bei oraler Zufuhr eines cellulosespaltenden Enzympräparates.* Mit einem aus der Mitteldarmdrüse von Helix pomatia hergestellten Enzympräparat kann bei weißen Mäusen die Ausnutzung cellulosehaltigen Materials begünstigt werden. (Biochem. Ztschr. **172.** 31—33. Zürich, Physiol. Inst.) OPPENHEIMER.

Josef Vándorfy, *Über den Verlauf des Verdauungsprozesses im Magen unter Essigsäurewirkung.* Vers., durch Zufuhr von *Essigsäure* bestimmter Acidität Einblick in die auch bei fraktionierter Ausheberung nach Probefrühstück nicht genügend geklärten Verhältnisse der HCl-Sekretion zu gewinnen. (Arch. d. Verdauungskrankh. **36.** 95—108. 1925; Ber. ges. Physiol. **34.** 835. Budapest, III. med. Klin. Ref. DRESEL.) OPPENHEIMER.

Matthew Walzer, *Eine direkte Methode zum Nachweis der Resorption unvollständig verdauter Eiweißstoffe in normalen menschlichen Individuen.* Vorläufige Mitteilung. Nach Sensibilisierung von n. Personen mit Serum von Kindern, von denen eins gegen Eier, das andere gegen Fische überempfindlich war, mittels intradermaler Injektion konnte in 44 von 50 Fällen auf Verzehrung von rohem Ei bezw. Hering spezif. Hautrk. beobachtet werden. Es scheint also die Resorption von unvollkommen verdautem Eiweiß weit häufiger zu sein, als bisher angenommen wurde. (Journ. Immunology **11.** 249—52. New York, CORNELL Univ.; Jewish Hosp. of Brooklyn.) SPIEGEL.

A. Bickel, *Über den Mineralstoffwechsel und die dynamische Wirkung der Mineralstoffe im Körperhaushalte.* Zusammenfassende Darst. (Volksernährung **1.** 177 bis 178.) HÜCKEL.

Kaethe Börnstein, *Beitrag zum Mineralstoffwechsel der Haut. Calcium- und Kaliumbestimmungen in der Haut von Mäusen nach saurer bezw. basischer Ernährung.* Der Gehalt der Haut von Mäusen an *Ca* u. *K* wird durch verschiedene Ernährung (einmal Haferkost, Kost mit überwiegend sauren Valenzen, andermal künstliches Futter mit Salzgemisch = Kost mit vorwiegend bas. Valenzen) nicht verändert. (Biochem. Ztschr. **172.** 133—40. Berlin, Chem. Abt. d. pathol. Inst.) OPPENHEIMER.

A. Noma, *Milz und Kohlenhydratstoffwechsel.* I. Mitt. Nach *Elektrargol*injektionen u. noch stärker in den ersten Tagen nach Milzentfernung ist die hyperglykäm. Rk. auf intravenöse *Glucose*injektionen stärker als in n. Zustand. (Okayama Igakkai-Zasshi **428.** 929—41. 1925; Ber. ges. Physiol. **34.** 821. Okayama, Med. Univ.-Klin. Ref. ABELIN.) OPPENHEIMER.

J. Markowitz, *Die Beziehung von Phosphat- und Kohlenhydratstoffwechsel.* III. *Die Wirkung von Traubenzucker auf die Phosphatausscheidung beim pankreaslosen Hund.* (II. vgl. ALLAN, DICKSON u. MARKOWITZ, Amer. Journ. Physiol. **70.** 333; C. **1925.** II. 1063.) Bei Hunden ohne Pankreas, die hungern u. einige Tage kein *Insulin* bekommen haben, bewirkt Traubenzucker nicht die bei n. Hunden eintretende Zunahme der P-Ausscheidung. Die Änderungen in der P-Ausscheidung durch die Nieren hängen also mit der Insulinabsonderung zusammen. — Die Anschauung, daß Insulin eine amboceptorartige Rolle bei der Synthese von Hexosephosphorsäure spielt, ist sachlich nicht begründet. Der diabet. Organismus verbrennt ebensoviel Traubenzucker wie der nichtdiabet., u. der Lactacidogengehalt des Muskels des Kaninchens

steigt nicht an durch Gaben von großen Mengen Traubenzucker u. Insulin. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 525—31. Toronto.) MÜLLER.

Hanns Löhr, *Die Beeinflussung des respiratorischen Stoffwechsels und der Diurese durch Thyroxin.* Prüfung des synthet. *Thyroxins* der Firma SQUIBB. Sehr gute Wirksamkeit im Gasstoffwechselvers. u. bei Myxödematösen. (Verhandl. d. dtsch. Ges. f. inn. Med. 383—86. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 751—52. Wiesbaden, 37. Kongreß Ref. LÖHR.) OPPENHEIMER.

O. W. Tiegs, *Die Rolle des Kreatins bei der Muskelkontraktion.* (Austral journ. of exp. biol. a. med. science **2**. 1—19. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 808. Adelaide, Zool. dep. Ref. RIESSER.) OPPENHEIMER.

Frank C. Mann, *Die extrahepatische Bilirubinbildung.* Die Verss. des Vf.s mit Leberentfernung führten bereits zu den mittlerweile auch auf anderem Wege (vgl. MANN, SHEARD, BOLLMAN u. BALDES, Amer. Journ. Physiol. **74**. 49. 497; C. **1926**. I. 433. 3080) wahrscheinlich gemachten Schlußfolgerungen, daß Bilirubin auch extrahepatal gebildet wird. (Ergebn. d. Physiol. **24**. 379—98. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 825—26. Rochester, Div. of exp. surg. a pathol. Mayo found. Ref. SCHMITZ.) OPP.

Ernst Levin und **Hans Öhman**, *Über den Einfluß des Keratins auf die Haarbildung.* Zunahme des Haarwuchses bei *Humagsolan*applikation konnte nachgewiesen werden (Serienverss. an Mensch u. Tier). (Svenska läkartidningen **22**. 769—72. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 663—64. Ref. SCHOLZ.) OPPENHEIMER.

Jay Frank Schamberg und **Herman Brown**, *Die biochemische Affinität verschiedener Metalle und Metalloide für Bakterien und organische Gewebe.* In vitro konnte eine spezif. Affinität von Metallen oder Metalloiden für organ. Gewebe oder für Keime nicht nachgewiesen werden. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 636—40. Philadelphia.) HÜ.

Paul Spiro, *Über die spezielle Bedeutung des Schwefels innerhalb der unspezifischen Reizkörpertherapie.* Bei der parenteralen S-Therapie der chron.-rheumat. Affektionen der Muskeln, Gelenke u. Nerven spielt die Wrkg. des S an sich eine bedeutende Rolle. Damit hat die Behandlung obiger Erkrankungen mit S-Injektionen, S-Bädern oder in Form der percutanen S-Therapie ihre volle Berechtigung. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 868—70. Frankfurt a. M., Univ.) FRANK.

W. Wagner, *Über die Wirkung der Kationen auf die glatte Muskulatur des Froschösophagus.* Demonstration der *KCl-*, *$CaCl_2$-* u. *NaCl*-Wrkg. u. gegenseitigen Beeinflussung an Hand der von LOEWE empfohlenen graph. Darst. in einem 3-achsigen Koordinatensystem. (Biochem. Ztschr. **172**. 149—53. Halle, Pharmak. Inst.) OPPENHEIMER.

J. Dadlez, *Über die Ausscheidung von intravenös eingeführtem Calcium.* Bei mehrfachen intravenösen *$CaCl_2$*-Injektionen beim Kaninchen u. Menschen war 48 Stdn. nach der letzten Injektion alles Ca ausgeschieden. (Biochem. Ztschr. **171**. 146—55. Lwow, Mediz.-chem. Instit. der Univ.) MEIER.

Piero Testoni, *Einwirkung von Glycerin auf die Mucosa des Darms.* Reines Glycerin oder wss. Verdünnungen rectal gegeben rufen leichte Reizungen (Hyperämie), bei fortgesetzter Darreichung stärkere Reizungen (Schleimsekretion) an der Mucosa des Darms hervor. (Clin. med. ital. **56**. 187—92. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 835. Sassari, Istit. di materia med. e di farmacol. sperim. Ref. KAISER.) OPPENHEIMER.

A. Campus, *Die Injektionen von Saccharose und die Milchsekretion beim Schaf.* Vf. hat früher einen günstigen Einfluß der Injektionen von *Lactose* auf die Milchsekretion der Kühe nachgewiesen u. findet solchen jetzt bei Schafen unter Benutzung der Lo Monacoschen Zuckerlsg. bestätigt. (Arch. Farmacologia sperim. **41**. 39—46. Bologna, R. Ist. sup. di med. veterinaria.) SPIEGEL.

N. Melczer, *Experimentelle Untersuchungen über die Ausscheidung des Carbamids durch die Schweißdrüsen.* Nach *Harnstoff*injektion bei Katzen (besonders nach Nierengefäßunterbindung) läßt sich mkr. nachweisen, daß Harnstoff durch die Schweißdrüsen sezerniert wird u. außerdem durch Diffusion an die Ausführungsgänge der

Schweißdrüsen gelangt. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis **150**. 235—39. Budapest, Univ.-Klin. f. Haut- u. Geschlechtskrankh.) OPPENHEIMER.

Masakazu Nakamura, *Die pharmakologische Wirkung von Aminen auf Organe mit glatter Muskulatur.* Die Erregung der muskulären Elemente durch *aliphat. Amine* nimmt vom *Methylamin* bis *Hexylamin* zu. Außer *Isoamylamin* besitzen diese keine sympathicomimet. Wrkg. *Phenylamin* lähmt, *Aminoacetophenon* u. *Paraamidophenol* erregen die muskulären Elemente. *Phenylmethylamin, Phenyläthylamin, p-Oxyphenyläthylamin* u. *Aminoacetocatechin* haben auch eine sympathicomimet. Wrkg. *Methylaminoacetocatechin* wirkt wie *Adrenalin* , nur schwächer. Fragen der Konst. u. Wrkg. werden berührt. (Tohoku journ. of exp. méd. **6**. 367—89. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 647—48. Sendai, Pharmakol. lab. Tohoku imp. univ. Ref. SIMONSON.) OPP.

Ryo Murachi, *Über den Abbau der dl-Pyrrolidoncarbonsäure im Tierkörper und bei der Fäulnis.* Von Hund u. Kaninchen wird bei Verabreichung der genannten Säure die l-Form abgebaut u. die d-Form zum größten Teil ausgeschieden. Bei Einw. von Fäulnisbakterien auf dl-Pyrrolidoncarbonsäure entstand *d-Glutaminsäure* u. *Bernsteinsäure.* (Acta scholae med. Kioto **7**. 445—48. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 825. Ref. FELIX.) OPPENHEIMER.

Irvine H. Page und **Pol Coryllos**, *Der Gebrauch von Isoamyläthylbarbitursäure (Amytal) als intravenöses Narcoticum.* (Vgl. Journ. of laborat. a. clin. med. **9**. 194; C. **1924**. II. 712.) Auch bei intravenöser Applikation erwies sich Amytal (in Dosen von 45 bis 60 mg pro kg) als brauchbares Anästhetikum, besonders nachdem es Vff. gelungen ist, im *Äthylenglykol* ein ausgezeichnetes Lösungsm. ,nicht nur für Amytal, zu finden. Nähere Angaben über die Lsg. als Na-Salz in W. oder in Äthylenglykol oder in Gummi arabicumemulsion. (Journ. Pharm. and exp. Therapeutics **27**. 189—200. New York, Cornell Medic. Coll.) OPPENHEIMER.

Antonio Gaviati, *Die Einwirkung der Zucker in Verbindung mit den gebräuchlichsten Silberpräparaten bei der akuten Harnleiterentzündung.* Die Zucker, besonders Rohrzucker, bilden in Lsg. mit den Ag-Präparaten ein sehr gutes Hilfsmittel bei der Heilung der akuten blenorrhag. Urethritis. Es kommt dabei die große Toleranz der entzündeten Harnröhre gegen konz. Zuckerlsgg. in Betracht, ferner deren Vermögen infolge ihrer Konsistenz die medikamentösen Lsgg. länger als sonst in Kontakt mit der Schleimhaut zu belassen. (Arch. Farmacologia sperim. **41**. 31—32. 33—38. Pisa, R. Univ.) SPIEGEL.

Anna Lánczos, *Über die Wirkung des Paraffinöls auf den Darm.* Paraffinöl beschleunigt nach röntgenolog. Beobachtungen die Passage des Speisebreies durch Magen u. Dünndarm, die Peristaltik wird verstärkt. Die Defäkationsbewegungen werden erregt, die Defäkation nicht reflektor., sondern in n. Weise vom Rectum ausgelöst u. führt meist nicht zur völligen Entleerung des Darmkanals. Das Paraffinöl ist demnach nicht einfach als Gleitmittel zu betrachten. Der durch *Morphin* bedingte Schluß des Sphincter antri pylorici u. des Pylorus wurde durch Paraffin fast ausnahmslos abgeschwächt oder aufgehoben. Wahrscheinlich kommt diese krampflösende Wrkg. des Paraffins durch Fernhalten von Reizen bei seiner therapeut. Wrkg. zur Geltung, indem es vielleicht auf diese Weise Magen- u. Darmspasmen verhindert. Vielleicht beruht die abführende Wrkg. aber in einer direkten nervösen Erregung der Magen- u. Darmbewegungen. — Paraffinum liquidum flavum ist stark tox., wohl durch Gehalt an Olefinen, jedenfalls in W. unl. Stoffen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **112**. 365 bis 378. Pécs, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

A. Lacassagne, C. Levaditi, J. Lattès und **S. Nicolau**, *Ergebnisse der Injektion von Polonium bei Kaninchen mit syphilitischem Schanker.* Po sammelt sich nach intravenöser Injektion von 200 elektrostat. Einheiten, obwohl in geringerer Menge als in anderen Organen (vgl. Journ. de radiol. et d'électrol. **9**. 67; C. **1926**. I. 2493, dort auch Nachweisverf.), doch in immerhin bemerkenswerter Menge in der Umgebung des

Schankers an. Die Menge Po nimmt auch im Lauf der folgenden Tage nach der Injektion im syphilit. Gewebe progressiv zu (während die Radioaktivität der Lunge u. Leber abnimmt). Die Einw. von Po auf die Spirillen ist unspezif. (C. r. soc. de biologie **94**. 1179—81.) OPPENHEIMER.

S. Mendes da Costa und **J. Papegaay**, *Wismut in der Syphilisbehandlung und das vorläufige Ergebnis, das mit dieser Behandlung in der Klinik für Haut- und Geschlechtskrankheiten im Binnengasthuis in Amsterdam erreicht wurde.* (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **70**. I. 2324—46.) SPIEGEL.

D. Daniélopolu und **A. Aslan**, *Untersuchungen über den peripheren Kreislauf des Menschen.* VI. Mitt. *Gefäßwirkung des Adrenalins, Atropins und Amylnitrits beim normalen Menschen.* Pletysmograph. Unterss. (Journ. de physiol. et de pathol. gén. **23**. 572—81. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 703. Bukarest, II. Clin. med. Ref. MÜLLER.) OPPENHEIMER.

Shinichi Inouye, *Die Kennzeichnung der biologischen Wirkung von Säuren auf das Froschherz.* Die Wrkg. der Säuren auf das Froschherz hängt in ihrem Umfang, Reversibilität, Schwellenwert usw. nur von der [H˙] ab. Geprüft wurden *HCl*, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, *Oxal-*, *Malon-*, *Wein-*, *Citronen-*, *Ameisen-*, *Milch-*, *Essig-*, *Butter-* u. *Propionsäure.* (Acta scholae med. Kioto **7**. 227—40. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 848. Ref. ROMEIS.) OPPENHEIMER.

D. Daniélopolu und **G. G. Proca**, *Die Rolle der Herznerven beim Erzeugen ektopischer Kontraktionen.* II. *Ektopische Kontraktionen nur durch Atropin, Adrenalin und Eserin oder in Verbindung mit Augendruck oder Vagusreizung hervorgerufen.* (Arch. des maladies du coeur, des vaisseaux et du sang. **18**. 634—38. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 847. Bukarest, II. Clin. med. Ref. KLEINKNECHT.) OPPENHEIMER.

Aldo Strinchini, *Das „Foscal", ein Präparat von Calcium und Magnesium, bei Behandlung von Formen der Tuberkulose.* Das vom Istituto Nazionale Medico Farmacologico Serono hergestellte Präparat, im Texte im Gegensatz zur Überschrift als ein *Ca-Phosphocarbonat* bezeichnet, hat sich in der Praxis den theoret. Voraussetzungen gemäß als mächtiges Unterstützungsmittel der Calcifikation bewährt. Es hält sich lange unverändert, ist ungiftig u. auch bei schwachem Magen gut verträglich. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. **25**. 115—18. Milano, Osp. FATEBENEFRATELLI.) SPIEGEL.

D. C. Parmenter, *Beobachtungen über gelinde Cyanidvergiftung. Bericht über einen Fall.* Mäßige Vergiftungserscheinungen traten bei einer Person auf, die mit Entw. von photograph. Platten unter Verhältnissen beschäftigt war, bei denen durch langsamen Abfluß der nacheinander über die Platten gegossenen Fll. es zu B. von HCN u. durch schlechte Lüftung zu einer gewissen Anhäufung unmittelbar über dem Abflußbecken kommen konnte. (Journ. Ind. Hygiene **8**. 280—82. Boston [Mass.], HARVARD School of Public Health.) SPIEGEL.

T. Gordonoff, *Zur Toxizität einiger Wismutverbindungen.* Unterss. über die Resorption u. Toxizität von 1. *cinnamylsaurem Bi*, 2. *Bi-Tartrat*, 3. der Mischung von beiden, 4. *Bi-Citrat*, 5. *Bi-Benzoat*, 6. *Bi-Oxychlorid*, 7. *Bi-Oxycinnamylat.* 2. u. 4. sind am giftigsten (tox. Dose unterhalb 0,01 g pro kg). Es folgen 3. u. 5. (tox. Dose unter 0,05 g), dann 1. mit der tox. Dosis von 0,1 g u. am wenigsten giftig sind 6. u. 7. mit einer letalen Dosis zwischen 0,15—0,2 g. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis **150**. 280—86. Bern, Pharmak. Inst.) OPPENHEIMER.

M. Eisler, *Weitere Versuche über den Einfluß der Kohlenadsorption auf Vergiftung und Entgiftung. Cholesterin* verleiht der Kohle, an die es adsorbiert ist, eine höhere Bindungskraft für *Saponin.* Die mit Cholesterin beladene Kohle kann mehr Saponin aufnehmen als unter gewöhnlichen Bedingungen. Dagegen wird die Desinfektionskraft von Phenol u. $HgCl_2$ für Cholera- u. Typhusbazillen durch Ggw. von Kohle herabgesetzt. Unter Heranziehung der früheren Ergebnisse mit weniger gut definierten Substanzen

(vgl. Biochem. Ztschr. **150**. 350; C. **1924**. II. 1813) wird das Wesen der Kohleadsorption in bezug auf die Bedeutung für den Entgiftungsvorgang besprochen u. betont, daß eine einheitliche Beurteilung des Entgiftungsprozesses für die einzelnen Stoffe durch Kohle nicht möglich ist. Maßgebend ist in jedem Einzelfall die Verteilung des Giftes zwischen Kohle u. Zellen, also die Giftacidität der Zellen u. die Festigkeit der Kohlebindung, schließlich auch die Beschaffenheit des Adsorbendums, z. B. dessen Reinheit bezw. Vergesellschaftung mit anderen adsorbierbaren Begleitstoffen (antigene Gifte). (Biochem. Ztschr. **172**. 154—70. Wien, Serotherap. Inst.) Oppenheimer.

A. Blanchetière und **Léon Binet**, *Über die Veränderungen im Gehalt an reduziertem Gluthation in den Geweben des Hundes bei Asphyxie und gewissen Intoxikationen.* In der *CO-* u. *KCN-Vergiftung* ist der Gluthationgehalt der Gewebe unverändert im Vergleich zur Norm (vgl. C. r. soc. de biologie **94**. 494; C. **1926**. I. 3069). Bei Asphyxie ist der Gehalt der Lungen u. des Herzens an red. Gluthation deutlich vermehrt. (C. r. soc. de biologie **94**. 1227—29.) Oppenheimer.

Cesare Paderi, *Über den Glykogengehalt der Leber und der Muskeln bei der Arsenvergiftung.* Es gelang der Nachweis, daß bei der As-Vergiftung, wo bekanntlich das Glykogen der Leber verschwindet, das der Muskeln aber nicht, ein Ansteigen des Blutzuckers stattfindet. Da aber dieser Anstieg klein u. keineswegs proportional dem in der Leber anzunehmenden Glykogengehalt ist, bleibt es mindestens zweifelhaft, ob alles Glykogen in Zucker verwandelt wird oder vielmehr ein Teil in andere Stoffe (Milchsäure ?) übergeht. (Arch. Farmacologia sperim. **41**. 47—48. 49—56. Pisa, R. Univ.) Spi.

A. H. Roffo, *Die Wirkung der Röntgenstrahlen auf den Lecithingehalt bei Tumoren.* Lipoidgehalt der Tumoren u. noch ausgesprochener das Verhältnis Lecithin : Cholesterin nimmt nach Bestrahlung ab. (Bol. del inst. de med. exp. **1**. 703—6. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 804—5. Ref. Roffo.) Oppenheimer.

G. Analyse. Laboratorium.

Lowell H. Milligan, *Eine neue spiralenförmige Gaswaschflasche.* Vf. gibt eine Beschreibung des Weges von Gas u. Fl. in der in Amerika patentierten „Milligan-Gaswaschflasche", vgl. nebenst. Fig. 2. (Science **58**. 363 bis 364; Journ. Opt. Soc. America **12**. 518.) Josephy.

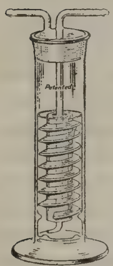


Fig. 2.

C. W. Kanolt, *Nicht brennbare Flüssigkeiten für Kältebäder.* Zweck der Unters. war die Ermittlung von Fll., die ohne Gefahr mit fl. Luft gekühlt u. als Kühlfll. verwendet werden können. Untersucht wurden CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, C_2H_5Cl, C_2H_5Br, *trans*-$C_2H_2Cl_2$, C_2HCl_3 u. deren Gemische. Die Entflammbarkeit wurde geprüft durch Annäherung einer Flamme an einen mit der Fl. getränkten Asbestbausch. Die ermittelten Erstarrungspunkte u. Werte der Viscosität bei niedriger Temp. sind in einer Tabelle zusammengestellt. Der App. zur Best. des Erstarrungspunktes wird beschrieben (Abbildung im Original); um das Eindringen von Luftfeuchtigkeit zu verhindern, wurde trockene Luft in den Hals des App. geleitet. Bei dem Capillarviscosimeter wurde die gekühlte Fl. zur Entfernung fester Teilchen durch ein Filter in die Kugel unterhalb der Capillare gesaugt. Es wurde die Zeit gemessen, in der die Fl. durch die Capillare bis zu einer Marke in einem Gefäß darüber bei konstantem Unterdruck stieg. Folgende Fll. werden empfohlen:

	Temp.-Grenze
CCl_4	— 23°
$CHCl_3$	— 63°
Mischung CCl_4 49,4 $CHCl_3$ 50,6	— 81°
C_2H_5Br	—119°

		Temp.-Grenze
Mischung	$CHCl_3$ 19,7, C_2H_5Br 44,9, trans $C_2H_2Cl_2$ 13,8, C_2HCl_3 21,6	—139°
„	$CHCl_3$ 14,5, CH_2Cl_2 25,3, C_2H_5Br 33,4, trans $C_2H_2Cl_2$ 10,4, C_2HCl_3 16,4 .	—150°
„	$CHCl_3$ 18,1, C_2H_5Cl 8,0, C_2H_5Br 41,3, trans $C_2H_2Cl_2$ 12,7, C_2HCl_3 19,9 .	bis —150°

(Department of Commerce. Scient. Papers of the Bureau of Standards **1926**. No. 520. 15 Seiten. Sep.) Jung.

A. E. R. Westman, *Thermoelektrische Pyrometrie.* Besprechung der Auswahl, des Einbaues, der zu beobachtenden Sorgfalt u. Beschreibung der verschiedenen Pyrometerarten. (Canadian Chemistry Metallurgy **10**. 77—80. Univ. Illinois.) Wilke.

Erich Rumpf, *Über ein thermoelektrisches Manometer für kleine Drucke.* Das aus Heizspirale u. Thermoelement bestehende Manometer basiert ebenso wie das Hitzdrahtinstrument von M. Knudsen (Ann. der Physik [4] **34**. 638; C. **1911**. I.1539) auf der Druckabhängigkeit der Wärmeübertragung, ist aber für den prakt. Gebrauch handlicher als dieses. Der Meßbereich entspricht dem des Mc Leodschen Manometers; das hier besprochene Instrument hat jedoch letzterem gegenüber die Vorteile, daß die Druckänderungen sofort angezeigt werden, also kontinuierliche Beobachtung ermöglicht ist, u. daß lange Rohrleitungen vermieden sind. Die Eichung muß empir. erfolgen. Vf. hat nur Messungen an Luft ausgeführt, doch ist kein Grund vorhanden, weshalb das Manometer nicht allgemein anwendbar sein sollte. Es empfiehlt sich, nicht mit konstanter Spannung, sondern mit konstanter Stromstärke des Heizstroms zu arbeiten. Bei hinreichend kleiner Dimension des Instruments (Länge der Heizspirale 5 mm, innerer Durchmesser 2,0 mm) ergeben sich, wie die für die Stromstärke 0,700 Amp. im Original wiedergegebene Kurve zeigt, zwischen Atmosphärendruck u. etwa 3 mm Hg konstante Ausschläge des Thermoelements. Unterhalb 3 mm Hg ist das Instrument sehr empfindlich. Mit Hilfe einer Brückenschaltung mißt Vf. die Tempp. der Heizspirale, kann die Ergebnisse jedoch rechner. nicht verwerten, da die geometr. Anordnung zu kompliziert ist. (Ztschr. f. techn. Physik **7**. 224—26. Graz. Physik. Inst. d. Univ.) Leszynski.

A. Kühn, *Praktische Winke zum Gebrauch von Beckmann-Thermometern und sonstiges Wissenswerte darüber.* Vf. erörtert die Instandsetzung der Beckmann-*Thermometer* nach dem Transport u. die Einstellung u. beschreibt das Differentialthermometer nach Siebert, das Beckmannthermometer mit Fadenthermometer u. mit eingeschmolzenem absol. Thermometer. (Chem.-Ztg. **50**. 437—38. Cassel.) Jung.

—, *Analysenwage ohne Reitergewicht.* Bei der von A. Wirth, Feinmechaniker am Inst. f. Haustierernährung, Eidg. Techn. Hochschule Zürich, hergestellten *Analysenwage* erfolgt die Einstellung an Stelle des Reiters durch Drehen eines auf dem Wagebalken befestigten Metallstabes um eine vertikale Achse. Der Drehstab kann bei schwingender Wage ohne Arretierung verschoben werden. Die Einrichtung eignet sich für Mikrowagen. (Chem.-Ztg. **50**. 438.) Jung.

J. Livingston R. Morgan und **Olive M. Lammert**, *Faktoren, welche die Genauigkeit der Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Flüssigkeiten und Lösungen beeinflussen.* II. *Eine Diskussion der Brückenanhäufung bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit unter besonderer Berücksichtigung des Vreelandoscillators als Quelle für Strom konstanter Frequenz.* (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 1692; C. **1924**. I. 498.) Vff. untersuchen die Genauigkeit der bei Messungen der elektrolyt. Leitfähigkeit gebrauchten App., wie verschiedene Typen des Vreelandoscillators, Widerstandsspulen u. Wheatstonesche Brücken, u. ihre Eignung für Präzisionsmessungen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1220—33. New York [N. Y.], Columbia Univ. u. Vassar Coll.) Jos.

Paul Hirsch, *Neue Leitfähigkeitsanalyse.* Fügt man zu einem bestimmten Vol. einer Säure von der Konz. $2x$ das gleiche Vol. von z. B. $^1/_2$-n. NaOH, wodurch

die Gesamtkonz. der zu untersuchenden Säure x u. die der Base $^1/_4$ n. wird, u. ist $\Delta\,\varkappa$ die infolge des Ersatzes einer gewissen Menge $H^{\cdot}$-Ionen durch die äquivalente Menge der langsamer wandernden $Na^{\cdot}$-Ionen eintretende Verminderung der Leitfähigkeit, so ist, wie Vf. ableitet, bei vollständiger Dissoziation der reagierenden Stoffe u. des entstehenden Salzes $\Delta\,\varkappa = x \cdot d$, wo d eine Konstante; der Koeffizient der Leitfähigkeitsabnahme (Abnahme der spezif. Leitfähigkeit für je 1 Mol Säure im Liter des Endvol.) bezeichnet. Ist die Dissoziation nicht vollständig, so gilt eine kompliziertere Gleichung, aus der folgt, daß die spezif. Leitfähigkeit der Konz. x der zugesetzten, zu untersuchenden Substanz proportional ist, so lange die Dissoziationsgrade der NaOH u. des entstehenden Na-Salzes sich nicht ändern. Auf dieser Tatsache beruht das vom Vf. zur Best. des Gehaltes einer Säure (oder einer Base) benutzte Verf., welches indes auf eine jede Ionenrk., die eine erhebliche Leitfähigkeitsänderung zur Folge hat, angewendet werden kann, und welches er Leitfähigkeitsanalyse nennt. Vorverss., bei denen ein bestimmtes Vol. NaOH von bekannter Normalität mit $H_2C_2O_4$ oder mit Glykokoll versetzt wurde, zeigten das Bestehen der erwähnten Proportionalität. Bei dem Verf. ist, falls keine fremden Elektrolyte anwesend sind, nur eine Leitfähigkeitsmessung in gewöhnlicher Weise im Thermostaten auszuführen, andernfalls sind deren 2 erforderlich; es ist unabhängig von Färbungen u. Trübungen u. auch auf sehr schwache Säuren u. Basen anwendbar. (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 160—74. Frankfurt a. M., Univ.) Böttger.

José Maluquer Cueto, *Die Bestimmung der ebullioskopischen und kryoskopischen Konstanten.* Die ebullioskop. u. kryoskop. Konstanten sind meist nur auf 5—6$^0/_0$ genau bekannt. Bei ihrer Best. müssen die physikal.-chem. Komplikationen (Assoziation, Dissoziation, Solvatation) wohlbeachtet werden. Vf. kombiniert, um den Komplikationen aus dem Wege zu gehen, Dampfdruckerniedrigung u. Kp.-Erhöhung u. erhält die Formel $E = (\Delta\,T/\Delta\,p)\,p \cdot M$, wo $\Delta\,T$ die Kp.-Erhöhung, $\Delta\,p$ die Dampfdruckerniedrigung, p den Dampfdruck des Lösungsm., M sein Mol.-Gew. bedeutet. Er erhält für *Bzl.* die *mol. Kp.-Erhöhung* 2587 u. daraus die *Verdampfungswärme* 95,6 cal. Analoges gilt für die kryoskop. Konstante (Guldberg u. F. M. Raoult). (Quimica e Industria **3**. 113—15.) W. A. Roth.

The Svedberg, *Über die Bestimmung von Molekulargewichten durch Zentrifugierung.* Nach einer ausführlichen Beschreibung der Methodik der Messungen eines Sedimentationsgleichgewichtes auf der Zentrifuge zur Best. von Mol.-Geww. (vgl. T. Svedberg u. R. Fåhraeus, Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 430; C. **1926**. I. 2721) zeigt Vf. mit **J. B. Nichols**, in Fortsetzung seiner früheren Bestst., daß *Ovalbumin* ein Mol.-Gew. von 33 000—35 000 besitzt; also gleichfalls wie die anderen untersuchten Proteine ein aus gleich großen Moll. aufgebautes chem. Individuum darstellt. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 65—77. Upsala, Univ.) Ulmann.

Giacinto Baldracco, *Über die Messung der Oberflächenspannung.* Sammelbericht über neuere Arbeiten u. brauchbare App. zur Messung der *Oberflächenspannung.* (Bollet. Industria delle Pelli **4**. 106—11. Turin.) Grimme.

R. Goiffon, *Neue Methode zur Messung der Oberflächenspannung.* Es wird das Gewicht einer rechteckigen Platinlamelle in Luft (p_0) u. in dem Moment bestimmt, wo sie in senkrechter Aufhängung beim Herausziehen aus der Fl. die Oberfläche gerade berührt, (p_1), bestimmt. Wenn l der Umfang der unteren Kante u. α der Winkel, den die Lamelle mit der Oberfläche (180^0) bildet, ist, so ist die Oberflächenspannung $A = (p_1 - p_0)/l \cdot \cos\alpha$. (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 165—69. Clinique therapeutique chirurgicale, Prof. P. Duval.) Meier.

A. Ferguson und **I. Vogel**, *Über die „Hyperbel"-Methode zur Messung von Oberflächenspannungen.* Vff. weisen darauf hin, daß die hyperbol. Gestalt der Oberfläche einer, zwischen 2, einen kleinen Winkel miteinander einschließenden Platten befindlichen Fl. zur Messung der Oberflächenspannung dieser Fl. dienen kann. Die Methode

selbst ist längst bekannt, jedoch nicht sehr exakt. GRÜNNACH (Physikal. Ztschr. **11**. 980 [1910]); Ztschr. f. Instrumentenkunde **39**. 195 [1919]) gibt einige Verbesserungen derselben an. Vff. erhöhen die Genauigkeit der Methode dadurch, daß die Fehler, die bei der Best. der horizontalen u. vertikalen Koordinatenachsen unterlaufen können, dadurch ausgeschaltet werden, daß 2 mit den beobachteten Werten linear verknüpfte Funktionen als Koordinaten aufgetragen u. die Oberflächenspannung aus der dabei resultierenden Geraden u. dem Winkel zwischen den Platten ermittelt wird. Letzterer kann entweder direkt oder durch Verwendung einer Fl. bekannter Oberflächenspannung bestimmt werden. (Proc. Physical Soc. London **38**. 193—203.) FRANKENBURGER.

William D. Harkins, *Die Tropfengewichtsmethode zur Bestimmung der Oberflächenspannung und das Gewicht des idealen Tropfens.* Vf. weist nach, daß IREDALE (Philos. Magazine [6] **45**. 1088 [1923]) bei seiner Kritik an der Methode zur Best. der Oberflächenspannung von HARKINS u. BROWN (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 499; C. **1919**. IV. 857) ein Irrtum unterlaufen ist. Das Gewicht des idealen Tropfens ist nicht, wie IREDALE angegeben hat, $\pi r \gamma$, sondern, wie Vf. angegeben hat, $2 \pi r \gamma$. (Nature **117**. 690—91.) JOSEPHY.

Albert Nodon, *Ein Elektrometer zum Studium schwacher radioaktiver Erscheinungen.* Kurze Beschreibung eines Elektrometers, das Vf. speziell für geeignet hält, die Frage der sehr schwachen radioakt. Erscheinungen bei Insekten, Pflanzen, durch Sonnenstrahlen bestrahlten Substanzen usw. zu untersuchen. Ein kleiner, von einem Quarzstück getragener Metallstab trägt ein Al-Blättchen. Beides ist von einem Metallrohr umgeben, das nach dem Aufladen des Blättchens mit einem Metalldeckel verschlossen werden kann. Im Inneren befindet sich ein kleiner Käfig aus weitmaschigem Drahtnetz zur Aufnahme der zu untersuchenden Objekte. Der Vorteil dieses Instruments liegt in seiner geringen Kapazität. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 457—58.) PHIL.

E. A. Owen und **A. F. Dufton**, *Die Anwendung der Durchstrahlung auf das Studium der Capillarität.* Vff. zeigen, daß in ähnlicher Weise wie photograph. X-Strahlenaufnahmen die Best. des Durchmessers von Capillaren ermöglichen, auch die Steighöhen von Hg in Cu- u. Stahlröhrchen sowie zwischen vertikalen Cu-Platten ermittelt werden können. Die Oberflächenspannung des *Hg* bei 17° ergibt sich hieraus zu 485 dyn/cm, der Randwinkel zwischen Hg u. Stahl zu etwa 154°. (Proc. Physical Soc. London **38**. 204—06. National Physic. Department.) FRANKENBURGER.

Raymond Chevallier, *Messung der Magnetisierbarkeit von ferromagnetischen Pulvern.* Es wird ein App. zur Messung der Magnetisierbarkeit beschrieben u. die Berechnung des absol. magnet. Moments angegeben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 711—17.) ENSZLIN.

A. Hutchinson, *Die Verwendung der stereographischen Projektion für die Auswertung von Lauephotogrammen.* Vf. beschreibt einen Maßstab mit bestimmter Teilung, mit dessen Hilfe man ein Lauephotogramm in die stereograph. Projektion übertragen kann. (Mineral. Magazine **21**. 10—13. Cambridge, Univ.) BECKER.

F. H. Loring, *Eine Notiz über Röntgenstrahlentechnik.* Rubidiumchromat auf der Antikathode einer SHEARER-Röntgenröhre wurde mittels eines MÜLLER-Spektrographen untersucht. Das Chromat wurde mit W. angefeuchtet u. ein Tropfen reine HCl zugegeben. Die Antikathode wurde in einer Bunsenflamme erhitzt, das Chromat h. abgerieben, so daß es eine Inkrustation auf der Cu-Oberfläche bildete. Dadurch werden die Cu-Linien der Antikathode geschwächt. Folgende schwache Linien traten auf: CuK_{α_2}, CuK_{α_1}, CuK_{β_1}, RbK_{α_2}, RbK_{α_1}, RbK_{β_1} u. RbK_{β_2}. Nach dem Vers. war die Inkrustation noch auf der Antikathode. Alle Linien waren scharf u. die Platte klar. (Chem. News **132**. 261.) JOSEPHY.

Jean Thibaud, *Ein neuer Fortschritt in der Anwendung der Gitter zum Studium des Ultraviolett von Millikan.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 55; C. **1926**. I.

1763.) Beschreibung eines Reflexionsgitters zur Messung der Wellenlängen im äußersten Ultraviolett (bis 144 Å). (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1141—43.) Enszlin.

A. Zimmern und **Maxime Coutin**, *Über die Herstellung von polarisierenden Oberflächen durch Niederschlag von Herapathit auf vertikalen Streifen.* Der *Herapathit* (*schwefelsaures Jodchinin*) kann auch durch Diffusion von Joddampf in schwefelsaure Chininlsgg. in schönen Plättchen erhalten werden. Seine Doppelbrechung ist bedeutend stärker als die des Turmalins. Er kann mit Vorteil zur Herst. von Nicols als Ersatz für Kalkspat verwendet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1214—15.) Ensz.

Josef Eisenbrand, *Neuere Fortschritte in der Absorptionsspektralanalyse gelöster Substanzen.* Nach einem kurzen Überblick über die theoret. Grundlagen des Verf. teilt Vf. die Bestimmbarkeitsgrenzen einer Reihe von *Alkaloiden* mit, die sich meist durch eine große Zahl von Doppelbindungen auszeichnen, wie *Apomorphin, Atropin, Cinchonin, Cocain, Cotarnin, Hydrastinin, Yohimbin, Morphin, Papaverin, Strychnin* u. a. Die geringste nachweisbare Menge liegt im Durchschnitt unter 0,1 mg. Diese Alkaloide haben scharfe Absorptionsbanden im Ultraviolett, weshalb sich die photograph. Methode zur Analyse am besten eignet. (Pharm. Ztg. **71**. 716—18. Frankfurt a. M.) Haase.

G. Laski und **S. Tolksdorf**, *Eine einfache Absorptionsmethode im Ultrarot.* Zur Messung der Absorption fester Substanzen im Ultrarot haben Vff. ganz feine Krystallpulver in hauchdünner Schicht auf Steinsalz aufgestäubt, so daß die vorher glasklar polierte Platte eine milchige Trübung zeigte. Zum Schutz gegen Feuchtigkeit wird diese Schicht mit einer zweiten Steinsalzplatte bedeckt, u. beide Platten werden am Rande so fest verklebt, daß das Pulver sich nicht verschieben kann. Wenn man während einer Meßreihe immer die gleiche Stelle der Schicht durchstrahlt, sind die bei verschiedenen Präparaten derselben Substanz aufgenommenen Spektren sehr genau reproduzierbar. Die Methode ist für mikrokrystalline u. amorphe, schwer schmelzbare, swl. oder chem. leicht angreifbare Stoffe anwendbar. Als Trägerplatten kann jede durchsichtige Substanz, vor allem Zaponlackhäutchen, angewandt werden. (Naturwissenschaften **14**. 488. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie.) Josephy.

G. M. B. Dobson und **D. N. Harrison**, *Ultraviolettphotometrie.* Vff. untersuchen opt. Keile auf ihre Brauchbarkeit beim Photometrieren im Ultraviolett. Der Absorptionskoeffizient u. somit die Keilkonstante wächst, wenn die Wellenlänge abnimmt. Neue, bei Ilford, Ltd. hergestellte Keile ändern ihre Konstante beträchtlich weniger u. können bis zu mindestens 2380 Å benutzt werden. Die Änderung dieser Ilford-Gelatinekeile zwischen Quarzplatten geht ganz allmählich vor sich, so daß sie ein brauchbares Mittel zum Photometrieren im Ultraviolett darstellen. (Nature **117**. 724. Oxford, Clarendon Lab.) Josephy.

G. Ribaud, *Einfluß der Außentemperatur auf die Temperatur von pyrometrischen Einheitslichtquellen.* Vf. untersucht den variierenden Einfluß verschiedener Außentempp. auf die Temp. des Glühdrahtes von W-Lampen, die durch bestimmt definierte Spannungen elektr. geheizt werden. Es zeigt sich, daß die Temp. einer mittleren Stelle des Glühdrahtes sowohl bei langen als auch kurzen W-Drähten erheblich mit der Außentemp. infolge der variierten Wärmeableitung durch die Zuführungen u. den geänderten Widerstand der Drähte sich verändert. Letzteren Faktor kann man durch Einschalten von Hilfswiderständen mit geeigneten Temp.-Koeffizienten kompensieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 625—27.) Frankenburger.

I. M. Kolthoff, *Der Methylorangefehler bei der colorimetrischen p_H-Bestimmung durch Vergleich mit den Clarkschen Puffermischungen.* Der Vf. untersuchte die p_H-Werte diverser Pufferlsgg. (Na-Monocitrat, Na-Ditartrat, Ditartrat-Tartratgemisch, Ameisensäure-Formiatgemisch u. Bernsteinsäure-Disuccinatgemisch) potentiometr. mit der Chinhydronelektrode u. colorimetr. mit Methylorange u. Bromphenolblau

im Vergleich mit Clarkscher Diphthalatpufferlsg. Während zwischen den potentiometr. u. colorimetr. mit Bromphenolblau bestimmten Werten gute Übereinstimmung herrschte, sind die mit Methylorange als Indicator gefundenen Werte durchschnittlich um 0,2 zu hoch, so daß die Clarkschen Diphthalatpufferlsgg. für den Vergleich mit diesem Indicator — und auch Dimethylgelb — nicht geeignet sind u. besser durch Citratlsgg. ersetzt werden. Dagegen war eigenartigerweise die Übereinstimmung zwischen potentiometr. u. colorimetr. Bestimmung mit Methylrot als Indicator ausgezeichnet. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 433—35. Utrecht, Univ.) Harms.

Ernst Johannes Hartung, *Untersuchungen mit der Mikrowage. III. Die Filtration und Bestimmung sehr kleiner Substanzmengen.* (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 2691; C. **1926**. I. 2074.) Vf. beschreibt eine Apparatur zur quantitativen Mikroanalyse sehr kleiner Substanzmengen ($<$ 1 mg). Die analyt. Operationen werden in einem Quarztiegelchen von ca. 0,3 ccm Inhalt ausgeführt, zur Filtration dient ein 3 mm weites, mit einer Schicht Pt-Schwamm beschicktes Quarzröhrchen; Verss., den Pt-Schwamm durch Asbest oder fein gemahlenes, gesintertes Quarzglas zu ersetzen, waren erfolglos. Die ganze Vorr. ist zur Vermeidung von Staub in einem Glasgehäuse untergebracht. Genaue Beschreibung u. Abb. der Anordnung, sowie geeigneter App. zum Erhitzen u. Glühen des Tiegelchens u. Angaben über die Konstruktion der Wage im Original. Die Brauchbarkeit der Methode wird an verschiedenen Beispielen gezeigt, ihr Anwendungsbereich u. die hauptsächlichsten Fehlerquellen werden diskutiert. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 840—48. Melbourne, Univ.) Krüger.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Fr. Feigl, *Die Eindeutigkeit und Empfindlichkeit analytischer Methoden in Abhängigkeit von komplexchemischen Faktoren.* Vf. berichtet zusammenfassend über seine zahlreichen Arbeiten, die sich mit den spezif. Rkk. der Elemente befassen u. eine enge Beziehung zwischen der Spezifizität der Rkk. u. dem komplexchem. Verh. der Elemente aufgedeckt haben. Im einzelnen ist darüber bereits mitgeteilt worden (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 2083; Ztschr. f. anal. Ch. **64**. 41; Kolloid-Ztschr. **35**. 344; C. **1923**. IV. 908. **1924**. II. 869. **1925**. I. 2099; Feigl, Sicher u. Singer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2294; C. **1926**. I. 921; Feigl u. Ordelt, Ztschr. f. anal. Ch. **65**. 448; C. **1925**. I. 2639; Feigl u. Lederer, Monatshefte f. Chemie **45**. 115. 63; C. **1924**. II. 2644. 2646; Feigl u. Neuber, Ztschr. f. anal. Ch. **62**. 369; C. **1923**. IV. 186 u. Feigl u. Pawelka, Mikrochemie **2**. 85; C. **1924**. II. 2538). Bisher unveröffentlicht gewesen ist die Rk. von *Phenylurazol* (I), mit *Hg-Salzen* bei Ggw. von Na-Acetat. Der pfirsichblütenfarbene Nd. stellt eine Additionsverb. von bas. Hg-Acetat mit dem Phenylurazol dar. Die Empfindlichkeit der Rk. ist 1 : 50 000. Die Rk. veranschaulicht, wie aus farblosen Komponenten durch Nebenvalenzbetätigung intensiv gefärbte Verbb. entstehen können. — Die Unters. der spezif. Reaktionsfähigkeit von *Isonitrosorhodanin* mit *Hg-* u. *Ag-Salzen* in salpetersaurer Lsg., die zu gelben Ndd. führt, ist noch im Gange. Die Rk. ist von größerer Empfindlichkeit als die AgCl- u. HgS-Rk. — Mit *Benzidin* lassen sich *Mn, Ce* (in einem Gemisch seltener Erden) u. *Phosphorsäure* nachweisen. Der letzte Nachweis beruht auf der B. zweier gleichgefärbter Verbb., dem Molybdänblau u. dem Benzidinblau, das durch Oxydation des Benzidins durch das komplexe $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ entsteht. In nicht komplexer Bindung reagiert MoO_3 nicht mit Benzidin. Der Phosphorsäurenachweis wird als Tüpfelrk. ausgeführt. Er findet in der Glühlampenindustrie Anwendung. — Auch gegen $SnCl_2$ verhält sich komplex gebundenes u. freies MoO_3 verschieden. Im ersten Falle geht die Red. in salzsaurer Lsg. bis zum „Molybdänbraun" (Mo II), im zweiten Falle bleibt sie bei der B. von „Molybdänblau" stehen. Da letzteres sich mit Amylalkohol ausschütteln läßt, kann man auf diese Weise Spuren von P_2O_5 nach-

$$\text{I}\quad C_6H_5\cdot N{<}\begin{matrix}NH\cdot CO\\ CO\cdot NH\end{matrix}$$

weisen u. auch colorimetr. bestimmen. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 393—98. Wien, Univ.) JOSEPHY.

Marc Chambon, *Einfache gasometrische Bestimmung der CO_3''- und CO_3H'-Ionen.* Die Substanz wird in einem Ureometer von MOREIGNE mit engem Skalenrohr in NaCl-Lsg. mit verd. H_2SO_4 zers. u. das Vol. des entwickelten CO_2 in üblicher Weise abgelesen. Besonders geeignet für Plasmaunterss. (Bull. Sciences Pharmacol. **33**. 273—80 u. 369—75. Lyon, l'Hôtel Dieu.) GROSSFELD.

P. Lebeau und **P. Marmasse**, *Über die Bestimmung kleiner Mengen Wasserstoff in Gasgemischen.* Bei der früher beschriebenen Methode (vgl. LEBEAU u. DAMIENS, Ann. de Chimie [9] **8**. 221; C. **1918**. I. 1181) bleibt schließlich ein Gemisch von CH_4, H_2, N_2, Edelgasen u., wenn deren Abtrennung nicht vorher erfolgt war, O_2 u. CO. Leitet man nun ein solches Gemenge durch einen App., der Kieselsäuregel, bei 150° im Vakuum von Gasen befreit, enthält, bei der Temp. der fl. Luft, so können die Tensionen von N_2, CH_4, CO, O_2 u. Ar = 0 betrachtet werden u. nur H_2 u. He (Ne wurde nicht untersucht) gehen hindurch, so daß dann der H_2 leicht durch Verbrennung bestimmt werden kann. Auf diesem Wege wurde die Abwesenheit von H_2 selbst in Spuren in einem *Sumpfgas* aus einem Sumpfe von Palluel (Pas-de-Calais) u. in 2 Proben von Gasen aus Pechelbronn festgestellt. Die Analysenzahlen dieser Gase sind in %:

	H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	CO_2	O_2	N_2	bei —80° kondensiert
Gas von Palluel	—	63,56	—	—	—	3,25	—	33,19	—
Gas von Pechelbronn (1921)									
Sonde 457	—	86,77	—	—	—	0,63	0,11	10,64	1,85
Sonde 2183	—	23,60	0,80	1,12	1,12	6,18	—	65,64	1,49

(C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1086—87.) SPIEGEL.

Fazstino Diaz de Rada und **Teófilo Gaspar y Arnal**, *Verwendung des Gasparschen Reagenses zur Erkennung und Trennung der Alkalimetallionen.* Das Reagens ist ein Gemisch von n.-Na-Ferrocyanid u. $CaCl_2$-Lsg., das mit K˙ u. NH_4˙ eine Fällung gibt. *Cs*˙ gibt ebenfalls, auch in verd. Lsgg. einen Nd., *Rb*˙ ebenfalls, doch tritt leicht Übersättigung auf, die durch Zugabe von wenig A. aufgehoben wird; die Fällungen scheinen quantitativ zu sein. *Li*˙ u. *Na*˙ werden nicht gefällt. Die Ndd. scheinen die Zus. $Fe(CN)_6M_2Ca$ zu haben. Da zur Fällung von K˙ viel, zur Fällung von Cs˙ kein A. nötig ist, erklärt sich das Verh. des Rb˙ aus seiner Zwischenstellung. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 150—52.) W. A. ROTH.

T. Gaspar y Arnal, *Empfindliches Reagens für Thallo-Ionen.* (Vgl. vorst. Ref.) $TlNO_3$ gibt mit $Na_4Fe(CN)_6$ u. $Ca(CH_3COO)_2$ in wss. Lsg. einen Nd., wahrscheinlich $Fe(CN)_6Tl_2Ca$, der in Mineralsäuren l. ist. Die Fällung ist so vollständig, daß KJ mit dem Filtrat keinen Nd. gibt. 0,000025 g Tl˙ in 1 ccm lassen sich noch nachweisen. Umgekehrt fällen $TlNO_3$ u. $Ca(CH_3COO)_2$ *Ferrocyanid* vollständig, *Ferricyanid* nicht, so daß man die beiden Ionen dadurch trennen kann. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 153—55. Madrid, Radioakt.-Inst.) W. A. ROTH.

P. Freundler und **Y. Ménager**, *Bestimmung des Rubidiums mit Hilfe der Kieselwolframsäure; Anwendung dieses Reagenses zum Nachweis des Rubidiums in der Asche von Laminaria flexicaulis.* Das Rb kann in Ggw. von K u. Na durch Kieselwolframsäure bestimmt werden, wenn der Nd. nachher mit 1,25%ig. wss. NaCl ausgewaschen wird. Die Fällung geschieht mit einem Überschuß von $H_8[Si(W_2O_7)_6]$. Das NaCl wird wieder durch A. ausgewaschen, der Nd. in verd. NH_4OH gelöst, die Kieselwolframsäure mit $HgNO_3$ gefällt u. das Rb in das Chlorid verwandelt u. als solches gewogen. Wird der Nd. nicht mit einer Lsg. von NaCl gewaschen, so erhält er bei Anwesenheit von mehr als 1% KCl immer etwas $K_4H_4[Si(W_2O_7)_6]$, da dessen Löslichkeit durch die Anwesenheit von KCl stark herabgesetzt wird. Die Anwendung dieser Methode auf

die Best. des Rb in der Asche von L. flexicaulis war nicht möglich, da der Gehalt zu gering war. Neu dargestellt wurde das *kieselwolframsaure Lithium*, $Li_4H_4[Si(W_2O_7)_6]$. Es krystallisiert mit 25 Moll. W. u. ist in W. u. verd. NaCl äußerst ll. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1158—60.) ENSZLIN.

Jean Meunier, *Über das Aufsuchen und die Bestimmung des Strontiums durch die spektrographische Methode in der Wasserstofflamme.* Die quantitative spektroskop. Best. des Sr in der H_2-Flamme geschieht durch Vergleich der Linienintensität des Sr- u. des Fe-Spektrums u. zwar werden zu diesem Zweck verschiedene Mischungen Sr + Fe hergestellt u. die Linie λ 460,1 beim Sr mit der Intensität verschiedener Fe-Linien verglichen. Ist das Verhältnis Sr/Fe 0,001 so ist die Intensität gleich der von λ 406,3 bei Fe, bei 0,002 gleich λ 427,1, bei 0,003 gleich λ 446,2, bei 0,004 gleich λ 438,2, bei 0,01 gleich λ 372,0, bei 0,02 gleich λ 388,6, bei 0,03 $> \lambda$ 388,6 $< \lambda$ 386,0, bei 0,05 gleich λ 386,0. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1160—62.) ENSZLIN.

A. Kling und **A. Lassieur**, *Über die Bestimmung des Schwefels in Hüttenprodukten.* Vff. haben an einer Probe *Gußeisen* die Best. des *S* nach dem gravimetr. Verf. des Bureau of Standards, dem gravimetr. Verf. von ARNOLD, modifiziert von CAMPREDON, u. dem „Entw.-Verf." (titrimetr. Best. als ZnS) miteinander verglichen. Die titrimetr. Best. liefert unter folgenden Bedingungen sehr gute Resultate: Die Lsg. des Metalls muß rasch erfolgen durch Verwendung konz. Säure oder Erwärmen; bei zu langsamem Gasstrom erhält man zu hohe Resultate, vermutlich durch B. von Zinkphosphür. P konnte in der Absorptionslsg. immer nachgewiesen werden. Eine zu große Verdünnung des entwickelten Gases durch CO_2 ist zu vermeiden. (Chimie et Industrie **15**. 699—701. Paris.) JUNG.

Erwin Schmidt, *Die Bestimmung von Schwefeltrioxyd in Röstgasen. Zu dem Vorschlag von H. Gille, Naumburg.* Gegen den Vorschlag von GILLE (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 401; C. **1926**. I. 2941) wendet der Vf. ein, daß das Trioxyd in den n. Röstgasen nicht als trockener, sondern als feuchter Nebel vorhanden ist. Die *Trioxydbest.* erfordert langsamen Gasstrom u. feinste Gaszerteilung. Eine einwandfreie Best. des Schwefeltrioxyds ist nach der früher beschriebenen Methode (vgl. SCHMIDT, Papierfabr. **23**. 229; C. **1925**. II. 110) immer möglich. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 732—33. Mannheim-Waldhof.) JUNG.

B. Reinitzer und **P. Conrath**, *Über die maßanalytische Bestimmung des Chroms und Mangans mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung.* II. Teil. (I. vgl. S. 277.) Der Mn-Gehalt einer neutralen oder schwach sauren Mn (II)-Salzlsg. läßt sich, u. zwar auch in Ggw. größerer Mengen von Chloriden, rasch u. genau in der Weise bestimmen, daß man sie mit einer größeren Menge von $NaC_2H_3O_2$ als zu ihrer Umwandlung in eine essigsaure Lsg. erforderlich ist, versetzt, zum Sieden erhitzt u. eine $KMnO_4$-Lsg. von bekanntem, mit $Na_2C_2O_4$ oder Fe ermittelten Wirkungswert unter kräftigem Schütteln bis zur ersten Rosafärbung zufließen läßt. Das $Mn^{\cdot\cdot}$- u. das MnO'_4-Ion werden unter diesen Umständen rasch u. vollkommen in das MnO_2-Hydrat u. Na_2MnO_3 übergeführt. Der grobflockig ausfallende Nd. enthält im Gegensatz zu dem in Ggw. von $ZnSO_4$ u. ZnO in neutraler Lsg. (bei der Volhard-Wolf-Methode) entstehenden keine niederen Oxyde des Mn, vielmehr verläuft die Rk. genau nach der Gleichung:

$$3Mn + Mn_2O_7 \longrightarrow 5MnO_2\,.$$

Der Nd. setzt sich sehr rasch ab u. die über ihm stehende Fl. ist wasserklar, die Erkennung des Endpunktes daher sehr leicht. Sie wird noch leichter, wenn man vor der Titration KF zusetzt, da dann das ausfallende MnO_2 sehr dicht ist. — Bei Abwesenheit von Chloriden ist die Best. des Mn-Gehaltes nach der Acetatmethode auch bei Ggw. von Fe gut durchführbar, falls dieser Gehalt nicht $< 1\%$ ist. Auch hier wird die Erkennung des Endpunktes der Rk. durch Zusatz von KF vor der Titration erleichtert, weil sich dann der größte Teil des Fe vor dem MnO_2-Hydrat als schweres, weißes, fast sandiges K_3FeF_6 abscheidet, welches weniger störend wirkt als $Fe(OH)_3$

oder bas. Fe (III)-Acetat. Das überschüssige Na-Acetat wirkt hier in mehrfacher Weise: durch Verminderung u. Regulierung der $H^{\cdot}$-Ionenkonz. zum Beginn u. während des Verlaufs der Rk., wodurch die günstigen Bedingungen für die Umwandlung des $Mn^{\cdot\cdot}$- u. des MnO_4'-Ions in MnO_2 u. für die Entstehung von Na_2MnO_3 geschaffen werden; durch das Ausflocken der entstehenden, anfangs in kolloidaler Lsg. vorhandenen beiden Mn-Verbb.; endlich durch Ausfällen des Fe als bas. Fe(III)-Acetat. (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 129—55. Graz, Techn. Hochsch.) Böttger.

A. Travers, *Die Oxydation des Mangans zu Permangansäure und ihre Folgen zur Anwendung der Manganbestimmung.* (Vgl. S. 176.) Die quantitat. Oxydation des Mn zu $HMnO_4$ stößt auf verschiedene Schwierigkeiten. Diese lassen sich vermeiden, wenn die Oxydation nach folgender Arbeitsweise erfolgt: Man erhitzt die Mn-haltige Lsg. mit 3%ig. H_2SO_4, 2%ig. HPO_3, gibt je nachdem Gehalt an Mn 1—10 g $(NH_4)_2\cdot S_2O_8$ u. einige ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ (5 ccm auf 125 mg Mn) als Katalysator zu. Dadurch wird das gesamte Mn zu $HMnO_4$ oxydiert u. kann dann colorimetr. bestimmt werden. Ist mehr als 100 mg Mn vorhanden, so bildet sich intermediär ein roter Nd. von $2\,Mn(PO_3)_3\cdot Mn(PO_3)_2$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1088—90.) Enszlin.

Hellmut Fischer, *Die Metallverbindungen des Diphenylthiocarbazons und ihre Verwendbarkeit für die chemische Analyse.* Vf. stellt das zu seinen Unterss. benötigte *Diphenylthiocarbazon*, $C_6H_5\cdot N:N\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$, nach E. Fischer (Liebigs Ann. **212**. 316 [1882]) her. Diese Verb. setzt sich mit verschiedenen Metallsalzen zu in W. unl. Verbb. um, die sich jedoch in einigen organ. Lösungsmm. lösen. Auf dieses Verh. baut Vf. eine Reihe analyt. Nachweise u. Trennungen auf. Er gibt folgende Methode zum Nachweis von *Zink* in Ggw. anderer Metalle an: Von der annähernd neutralen, auf Zn zu prüfenden Lsg. nimmt man 5—10 ccm u. schüttelt sie im Reagenzglas mit 1—2 ccm einer sehr verd. Lsg. des Diphenylthiocarbazons in CS_2 kräftig. Eine eintretende Rotfärbung des CS_2 vergleicht man mit einer Färbung, die mit reiner Zn-Lsg. hervorgerufen wird. Zum Unterschied vom Mn tritt diese purpurrote Färbung auch in Ggw. von verd. Co-Nitratlsg. auf. Überschuß von Cyankali stört die Rk. In analoger Weise wird auch *Kupfer* nachgewiesen. Der durch das gel. Diphenylthiocarbazon grün gefärbte CS_2 färbt sich durch neutrale Cu-Salzlsg. braun. Hindernd wirken Hg, Sn, Sb u. die Edelmetalle, sowie KCN u. Mineralsäuren. *Quecksilber* erteilt dem CS_2 eine violette Färbung; es stören Zn, Sb u. Bi sowie die Edelmetalle u. KCN. Die Prüfung auf *Blei* erfolgt am zweckmäßigsten in einer KCN enthaltenden Lsg.; bei Ggw. von Pb wird der CS_2 erdbeerrot. *Cadmium* gibt dieselbe Färbung; doch bleibt diese im Gegensatz zum Blei in Ggw. von Co-Nitrat bestehen. Auch *Kobalt* gibt eine charakterist. „generalstabsrote“ Färbung des CS_2, doch stören hierbei die meisten Schwermetalle. Vf. gibt schließlich noch folgende Methode zur quantitativen *Zn*-Best.: Zu der Zn-Salzlsg., welche auf 100 ccm etwa 25 ccm Eg. enthält, wird in der Kälte so viel frisch bereitete 3%ig. Lsg. von Diphenylthiocarbazon in 10%ig. NH_3 hinzugefügt, bis sich der rote Zn-Nd. dunkel färbt. Die Lsg. soll dabei essigsauer bleiben. Der Nd. wird abfiltriert u. mit 15%ig. Essigsäure u. schließlich mit verd. $NH_4\cdot NO_3$-Lsg. gewaschen. Man trocknet ihn bei ca. 120°, verascht vorsichtig mit Filter, glüht u. wägt als ZnO. Auf diese Weise läßt sich auch die quantitative Trennung des Zn vom Mn durchführen. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **4**. 158—70. 1925. Siemensstadt, Wernerwerk.) Raecke.

J. Orcel, *Die mikroskopischen Untersuchungsmethoden metallischer Mineralien.* Die Methodik der Erzunters. wird beschrieben u. Bestimmungsmöglichkeiten nach physikal. u. chem. Eigenschaften angegeben. Zu den ersteren gehört das Verh. im polarisierten u. nicht polarisierten Licht, Härte, Relief u. elektr. Leitfähigkeit. Zu den letzteren die Angreifbarkeit durch verschiedene Reagenzien. Es wird dann das Verh. verschiedener Mineralien angegeben u. eine ausführliche Literaturzusammenstellung beigefügt. (Bull. Soc. franç. Minéral. **48**. 272—361. 1925.) Enszlin.

A. N. Winchell und **R. C. Emmons**, *Einige Methoden zur Bestimmung der Brechungsindizes.* Besprechung älterer Methoden u. Beschreibung einer neuen mkr. Methode, welche durch Wasserkühlung gestattet den Brechungsindex bei ganz bestimmten Tempp. nach der Einbettungsmethode zu bestimmen. (Amer. Mineralogist **11**. 115—18. Wisconsin, Univ.) Enszlin.

Organische Substanzen.

Bonifaz Flaschenträger, *Erfahrungen in der organischen Mikroanalyse.* Aus seiner langjährigen Praxis teilt der Vf. seine Erfahrungen über die Durchführung genauer mikroanalyt. Bestst. mit. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 717—22. Leipzig, Univ.) Jung.

Ewald Matthes und **Hermann Ziegenspeck**, *Über ein makro- und mikroanalytisches Verfahren, rasch die Verseifungszahl festzustellen.* Verwendung konz. Laugen begünstigt leichte u. glatte Verseifung, die Ursache liegt nach Ansicht des Vf. in der höheren Viscosität der konz. Laugen. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **66**. 245—46. Königsberg i. Pr.) Frank.

Erich Müller und **Ernst Dachselt**, *Die potentiometrische Indikation der Diazotierung und quantitative Bestimmung von Aminen.* Nach der potentiometr. Methode messen Vff. die Diazotierung von *Anilin, m-Xylidin, Tolidin* u. *p-Aminoazobenzol-m,p'-disulfonsaurem Natrium* u. geben die gefundenen Resultate in 1 Tabelle u. 4 Kurven wieder. Der Endpunkt der Diazotierung wird durch einen ausgeprägten Sprung der Kurve angezeigt. Auf Grund dieser Unterss. wenden Vff. die Methode des gegengeschalteten Umschlagspotentials an. Von einem Gefällsdraht wird eine Spannung von 0,58 V abgezweigt u. gegen das System n.-Calomelelektrode-Platinblech in die zu diazotierende Aminlsg. tauchend (beide verbunden durch den mit KCl gefüllten elektrolyt. Stromschlüssel) geschaltet, der positive Pol gegen die Indicatorelektrode. Man läßt unter kräftigem Rühren die Nitritlsg. kontinuierlich zufließen, bis ein in den Stromkreis geschaltetes empfindliches Galvanometer auf Null zeigt. Für die Technik empfehlen Vff. die Verwendung einer Umschlagselektrode. Das Verf. ist sehr zuverlässig u. läßt sich mit einer eingestellten Nitritlsg. zu einer einfachen u. schnellen, quantitativen Best. von Aminen verwenden. (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 662—66. 1925.) Raecke.

A. Bernardi und **M. Tartarini**, *Qualitativer Nachweis des Vanillins und Piperonals in Zuckerlösungen mittels Dimethylhydroresorcin. Vanillin* u. *Piperonal* reagieren ebenso wie nicht substituierte Aldehyde mit *Dimethylhydroresorcin* unter B. von Kondensationsprodd. u. lassen sich außerdem in Lsgg. von *Glucose* u. *Saccharose* mit Dimethylhydroresorcin bis zu einer Konz. von 0,0004165% mittels ihrer gelbbraunen Färbung mit $FeCl_3$ nachweisen. Bei der unteren Grenze der Empfindlichkeit (0,0004165%) ist die Rk. nur mit geübtem Auge zu erkennen. Deutlicher ist die Farbrk., wenn man den Rückstand des äth. Auszuges der Lsg. mit alkoh. $FeCl_3$-Lsg. oder alkoh. $Cu(NO_3)_2$-Lsg. oder mit konz. H_2SO_4 behandelt: Bei Ggw. von Vanillin u. Piperonal zeigen sich deutliche Verschiedenheiten der Färbung, besonders mit Cu-Nitrat oder konz. H_2SO_4. — *Verb.* $C_{24}H_{30}O_6$, aus wss. Lsg. von 1 Mol. Vanillin u. 2 Moll. Dimethylhydroresorcin, aus A. prismat. farblose Täfelchen, F. 196°, geruchlos, l. in h. A. u. Chlf., unl. in W., Ä., Bzl. — *Verb.* $C_{24}H_{28}O_6$, aus wss. Lsg. von 1 Mol. *Piperonal* u. 2 Moll. *Dimethylhydroresorcin*, aus A. kleine prismat., gelbliche Würfel, F. 193°, geruchlos, l. in h. A., in Ä., Bzl., Chlf., Aceton. — 1%ig. wss. Lsgg. von Glucose u. Saccharose mit Zusatz von 0,5% Vanillin oder Piperonal in verschiedenen Konzz. wurden mit wss. alkoh. Dimethylhydroresorcinlsg. zum Sieden erhitzt u. nach Abkühlen mit 5%ig. $FeCl_3$-Lsg. versetzt: gelbbraune Färbung. Bei gleicher Behandlung mit $FeCl_3$-Lsg. zeigten reine Zuckerlsgg. kanariengelbe, Zuckerlsgg. mit Dimethylreagens eine gelbe u. Lsgg. von Dimethylreagens allein eine violette Färbung. (Annali Chim. Appl. **16**. 132—34. Bologna, Univ.) Lehmann.

M. Wagenaar, *Mikrochemische Reaktionen auf Oxalsäure.* Auf Grund von Literaturangaben werden besprochen: Sublimation, K- u. Na-Bioxalat, Ca-, Sr-, Zn-, Mn-, Cd-, KBi-, SbO-, Pb- u. Ag-Oxalat, sowie die Empfindlichkeit genannter Rkk. (Pharm. Weekblad **63**. 722—27. Rotterdam.) Groszfeld.

Gg. Schweizer, *Xanthinreaktion. Xanthin* gibt mit $KClO_3$ u. HCl Harnstoff u. *Alloxan*: $C_5H_4N_4O_2 + 4\,Cl + 3\,H_2O = CO[NH \cdot CO]_2CO + CO(NH_2)_2 + 4\,HCl$. Beim Erwärmen verwandelt sich Alloxan in ein rotes Pulver, l. in W. mit intensiv roter Farbe, u. bildet mit Alkalien gefärbte Salze der *Isoalloxansäure*: K- u. Na-Salz blau, Ba-Salz violett, Ag-Salz dunkelrot, NH_4-Ag-Doppelsalz blau. Vf. gibt eine Vorschrift zur Anwendung der Rk. zum Nachweis. (Chem.-Ztg. **50**. 430. Landsberg a. W.) Jung.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Francesca Checchi, *Über den mikrochemischen Nachweis des Phosphors in pflanzlichen Geweben.* Besprechung der verschiedenen in der Literatur angegebenen Methoden. (Riv. di biol. **7**. 509—24. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 810. Siena, Istit. botan. Ref. Frey.) Oppenheimer.

Edward Hollander und **Joseph M. Marcus**, *Pankreasfunktion.* I. *Die quantitative Bestimmung der Pankreasenzyme.* Nur für die Best. der Amylasemenge genügt es, die in einer bestimmten Zeit eingetretene Wrkg. festzustellen. Bei Steapin- u. Trypsinbest. muß — der Reversibilität der hydrolyt. Rkk. wegen — die Wrkg. verschiedener Konzz. geprüft werden. Zur Trypsinbest.: 25 g Gelatine mit 300 ccm W. gemischt u. auf 60° erwärmt, dazu unter ständigem Rühren eine Mischung (50 ccm) von 50 g Gummi arabicum mit 100 ccm Petroleum. Auffüllen auf 500 ccm. (Arch. of internat. med. **36**. 585—91. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 727—28. New York, Mt. Sinai hosp. Ref. Jakoby.) Oppenheimer.

Charles Sheard, **Edward J. Baldes**, **Frank C. Mann** und **Jesse L. Bollman**, *Spektrophotometrische Bestimmungen von Bilirubin.* Man kann mittels Spektrophotometers im farblosen n. Hundeplasma Bilirubin finden. Die Gefahr des Abblassens, von Trübungen u. Hämolyse muß beachtet werden. Man kann dann Bilirubin ebenso genau opt. wie nach van der Bergh bestimmen. Bei spektrophotometr. Vergleich zwischen Wellenlängen 430—480 kann man 0,04—0,015 mg-% Bilirubin noch nachweisen. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 577—85. Rochester.) Müller.

J. Lindhard, *Farbstoffmethoden zur Bestimmung des Blutvolumens, kontrolliert in vitro. Vitalrot* (Grübler, 1% wss. Lsg.) wurde im Reagenzglas zu Oxalatochsenblut zugesetzt. (*Kongorot* ändert die Farbe im Plasma.) Nach Zusatz von 0,3 ccm auf 200 ccm Blut wurde stark abzentrifugiert. Es zeigte sich eine Änderung des Erythrocytenvolumens, Hämolyse. Bei unverdünntem Ochsenblut ist der Fehler ziemlich groß, proportional dem Volumen der Erythrocyten. Bei verdünntem Blut nimmt der Fehler stärker ab als der Verd. entspricht. — Bei unverdünntem Hundeblut nimmt der Fehler nicht proportional dem Vol. der Erythrocyten zu, doch geht bei Verd. des Hundeblutes die Fehlergröße fast entsprechend Rinderblut herunter. — Bei Menschenblut wurde durch Verd. kein Fehler gefunden. Auch bei Wiederholung der Blutmengenbestimmungen mittels Vitalrotinjektonen tritt kein Fehler auf. (Die Hämatocritzahl war allerdings nie über 36% Erythrocyten.) (Amer. Journ. Physiol. **76**. 497—507. Kopenhagen.) Müller.

Frederic Proescher und **Albert S. Arkush**, *Acetonmethylenblau-Methylenazureosinlösung zur Färbung von Blutausstrichen.* Mit dieser Farblsg. färben sich die roten Blutkörperchen blaßgrün in dünnen Ausstrichen. Die Granula der weißen Blutzellen treten deutlich hervor. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 682—83. Agnew, Calif., Agnew-State-Hospital.) Hückel.

F. C. Koch, *Zwei geeignete Apparaturformen für Mikroblut- und Mikroharnanalysen.* An der Hand von Zeichnungen wird 1. ein Destillierrohr u. dessen Anordnung

für den Mikrokjeldahl oder Mikroharnstoffdestst. u. 2. eine Mikropipette für rasche u. genaue Messung der verschiedensten Reagentien für die Mikroanalyse beschrieben. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 774—76. Chicago, Hull lab. of physiol.-chem.) Opp.

F. C. Koch, *Ein beständiges und geeignetes Ureasereagens und eine modifizierte Methode zur Blutharnstoffbestimmung.* Die störende Unbeständigkeit von Ureaselsgg. zu beseitigen, wird *Glycerin* benutzt. 15 g Permutit werden mit 200 ccm 2%ig. Essigsäure geschüttelt, die wss. Fl. dekantiert, 3-mal gewaschen. Zugesetzt werden 50 ccm $^1/_{1000}$-n. H_2SO_4 u. 30 g Jackbohnenmehl. Eine Stde. schütteln, dann 150 ccm Glycerin. Sorgfältiges Mischen. Filtrieren. (Dauer mehrere Tage, Wechsel des Filters.) Das Filtrat ist beständig; 0,03—0,05 ccm verwandeln 2 mg Harnstoff-N vollkommen in NH_3 in einem Vol. von 5 ccm bei 45—50° in 15 Min. — In ein 1 × 8 inch Pyrex-Reagenzglas kommen 2 ccm gut gemischtes Blut. Dazu: 9 ccm dest. W., 2 Tropfen Folins Phosphatlsg., 5 ccm der 1 : 10 frisch verd. Glycerin-Ureaselsg. Gut schütteln. Das mit Watte verschlossene Glas bleibt 15—30 Min. bei 50° stehen. Nachher sind 2 ccm der 10%ig. Na-Wolframatlsg. zuzufügen u. die Eiweißfällung durch Zusatz von 2 ccm $^2/_3$-n. H_2SO_4 zu vervollständigen. Nach Schütteln, Filtrieren u. Überführung von 5 ccm des klaren (!) Filtrats in ein neues Reagenzglas wird nach Zusatz von 2 ccm gesätt. Boraxlsg. u. etwas Zn in Art des angegebenen (vgl. vorst. Ref.) Verf. dest. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 776—77. Chicago, Hull, lab. of physiol. chem.) Oppenheimer.

F. A. Rolland, *Zur Vereinheitlichung der analytischen Methoden in der angewandten Chemie und der medizinischen Biologie.* Hinweis auf einige Schwierigkeiten, die einer Vereinheitlichung entgegenstehen, z. B. infolge der Ausscheidung wl. Stoffe aus *Harn*proben, die einer besonderen Behandlung bedürfen. (Bull. Sciences Pharmacol. **33**. 288—90.) Grossfeld.

A. Marcozzi, *Über eine elektrolytische Methode zur quantitativen Bestimmung des Wismuts im Urin.* Mit einem rotierenden Pt-Draht als Anode, einem vorher gewogenen Zylinder aus feinem Pt-Netz (Durchm. 4 cm, Höhe 4,5 cm) läßt sich unter Einhaltung bestimmter Stromstärke aus Lsgg., die bis zu 0,04% Bi enthalten, mit einem mittleren absol. Fehler von 0,08 mg u. einer Empfindlichkeit von $^1/_{10}$ mg *Bi* abscheiden. (Arch. di scienze biol. **7**. 326—40. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 852. Parma, Istit. di fisiol. Ref. Schulz.) Oppenheimer.

M. Chiray, M. Milochevitch und **M. Vasilescu**, *Bestimmung des Cholesterins in mittels der Sonde gewonnenem Duodenalsaft.* 2—5 ccm Duodenalsaft 2-mal mit je 15 ccm Ä. ausgeschüttelt (30 Sek.), der abgehobene Ä. mit 20 ccm W. gewaschen, abgedampft, Rückstand mit 5 ccm Chlf. aufgenommen. Colorimetr. Best. des Cholesterins nach Liebermann-Burchard. Bei Übertragung des Grigautschen Verf. muß die alkohol. NaOH ausgeschaltet werden (Verhinderung der Mitnahme von Gallenfarbstoff). (Arch. des maladies de l'appar. dig. et de la nutrit **15**. 768—77. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 677. Ref. Schmitz.) Oppenheimer.

S. L. Leiboff, *Ein ausgeprobtes Extraktionsrohr für Cholesterinbestimmung.* Beschreibung mit Zeichnung. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 777—78. New York, Lebanon Hosp.) Oppenheimer.

Ch. Mayer, *Röntgen- und Radiumstrahlen bei den Prüfungen auf Vergiftungen.* Es wird die Bedeutung der Unters. von Geweben, Gewebsteilen u. Fll. mit Hilfe der Strahlen für die gerichtliche Medizin besprochen, deren Brauchbarkeit Vf. in Verss. mit As, Br, Ag, Hg, Pb nachgewiesen hat. (C. r. soc. de biologie **94**. 1208—09. Poznan, Inst. de radiol.) Oppenheimer.

J. Halberkann und **H. Kähler**, *Beiträge zur Leberfunktionsprüfung. Isolierung und Identifizierung der mit dem Harn ausgeschiedenen d-Galaktose.* Zur Isolierung des nach Eingabe von d-Galaktose bei intensiven Leberparenchymschädigungen im Harn ausgeschiedenen rechtsdrehenden Zuckers wurde der Harn mit 10—15% einer 10%ig.

Bleiacetatlsg. verascht, das überschüssige Pb mit H_2S entfernt, mit NaOH auf schwach sauer eingestellt, konz. u. allmählich mit A. versetzt, bis der A.-Gehalt 75% beträgt. Die Fl. wird mit Talkum filtriert u. mit methylalkoh. Barytlsg. vermischt, auf 1 g Galaktose (ber. aus der Drehung) ungefähr 2 g $Ba(OH)_2$ + aq. Die Fällung wird mit 75%ig. A. gewaschen, in 75%ig. A. suspendiert, mit CO_2 zerlegt, die Lsg. bis zur Sirupdicke eingeengt u. die konz. Lsg. mit absol. A. bis zur Trübung versetzt. Beim Stehen krystallisieren derbe Täfelchen vom F. 163°, die sich als d-Galaktose identifizieren lassen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 34—38. Hamburg-Barmbeck, Allg. Krankenhaus.) Guggenheim.

R. Eder und **W. Schneiter**, *Zur Wertbestimmung der Aloe.* Zur Best. der *Nichtharze* werden 1 g Aloepulver (a) sd. am Rückfluß in 5 ccm CH_3OH gel., sd. in kleinen Anteilen 30 ccm Chlf. durch den Kühler zugesetzt, über Nacht stehen gelassen. Dann wägt man Inhalt des Kölbchens (b), filtriert durch 8-cm-Filter, wiegt Filtrat (c), dest. im Luftstrome ab, trocknet Rückstand bei 100° u. wägt (d). % Nichtharze = 100 b d : a c. Aloe soll mindestens 80% Nichtharze enthalten. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **63**. 630—31. 644—45. 660—62. 669—71. 1925.) Groszfeld.

A. Calmette und **de Potter**, *Über die Titration (Standardisierung) der Tuberkuline.* Bericht für das Hygienekomitee des Völkerbundes. Aus vergleichenden Unterss. u. Auskünften der hervorragendsten Fachstellen verschiedenster Länder werden folgende Schlüsse gezogen: 1. Das Verf. mit Komplementbindungsrk. gestattet nicht, die Toxizität der Tuberkuline zu messen, u. birgt verschiedene Fehlerquellen dadurch, daß die Kulturmedien, von einigen synthet. abgesehen, selbst mehr oder weniger ausgesprochene u. sehr wechselnde antigene Eigenschaften haben, u. dadurch, daß gewisse Paratuberkelbacillen Substanzen von ähnlichem Antigenvermögen wie diejenigen des Rohtuberkulins bilden, obwohl sie keine Giftigkeit für tuberkulöse Tiere besitzen. — 2. Die Flockungsrk. könnte für die meisten Tuberkuline verwendet werden, aber unter der ausdrücklichen Voraussetzung, daß ein Standardfällungsserum zur Verfügung steht, das in der nötigen Stärke sehr schwer zu beschaffen ist. Überdies hat diese Rk. keinen spezif. Charakter u. zeigt in keiner Weise die Neutralisation des Tuberkulins durch das Antiserum an. — 3. Die ursprüngliche Kochsche Methode mit ihren Modifikationen, Messung der Giftigkeit in vivo durch Best. der in 24 Stdn. tödlichen Menge am tuberkulösen Meerschweinchen, gibt annähernde Ergebnisse für die eine Eigenschaft des Tuberkulins, nicht aber für das Antigenvermögen, erfordert dabei eine große Anzahl Tiere u. Vergleich mit einem Standardtuberkulin. — 4. Die Hautrkk. in Parallelserien am tuberkulösen Menschen gestatten vergleichsweise Schätzung des diagnost. Wertes verschiedener Tuberkuline oder der Wrkgg. verschiedener Verdünnungen eines gegebenen Tuberkulins auf einen Kranken oder mehrere. Die Ergebnisse entbehren aber der Genauigkeit, weil nur ein Teil des eingeführten Tuberkulins resorbiert wird. Die dabei notwendigen zahlreichen Hauteinschnitte werden überdies von den Kranken ungern ertragen u. können nicht mit Sicherheit als unschädlich bezeichnet werden. — 5. Intracutane Impfung in Parallelserien am sensibilisierten Tier liefert bei weitem die befriedigendsten Ergebnisse, gestattet am selben Individuum die Aktivität (tox. u. antigene Kraft) verschiedener Tuberkuline im Vergleich mit einem als Norm gewählten zu messen. Sie ist unzweifelhaft spezif. u. für gesunde Tiere unschädlich. Neben diesen u. anderen Vorzügen hat die Methode nur den Nachteil, daß sie nicht den absol. Wert eines Tuberkulins gegenüber verschiedenen Tierarten zu nennen gestattet. — Die Annahme internationaler Regeln zur Messung der Wirksamkeit der Tuberkuline erscheint danach verfrüht. (Ann. Inst. Pasteur **40**. 353—410.) Spiegel.

L. B. Atkinson, Great Missenden, England, *Gasanalyse.* Papier wird mit Thymolblau oder Phenolphthalein beladen, zum Teil mit Ätzalkalilsg. gleichmäßig getränkt u. dann in den Raum bezw. das Gefäß eingeführt, dessen Gasinhalt geprüft werden

soll. Die Zeit, welche zu einem bestimmten Farbenumschlag gebraucht wird, dient als Maß der zu bestimmenden Gasmenge. Das Verf. ist vorzugsweise zur *Best.* von CO_2 geeignet. (**E. P. 248 807** vom 13/10. 1924, ausg. 8/4. 1926.) KÜHLING.

Josef Sejvl, Mähr.-Ostrau-Witkowitz, **Rudolf Winkler** und **Michael Palkoů**, Schlesisch-Ostrau, Tschechoslowakei, *Vorrichtung zum Feststellen von Methan oder anderen Kohlenwasserstoffen in der Luft, besonders in Gruben, auf Grundlage der Verbrennung des Methans an einem Glühfaden aus katalytischem Metall,* wobei die Erhöhung der Temp. thermoelektr. mittels zweier Thermoelemente gemessen wird, die gegeneinander so eingeschaltet sind, daß sich die thermoelektr. Ströme beider Thermoelemente subtrahieren, dad. gek., daß in demselben Lampenkörper außer einer offenen, ein katalyt. Metall u. ein Thermoelement enthaltenden Glühbirne. auf deren Glühdraht in bekannter Weise das CH_4 verbrennt, eine abgeschlossene n. Glühlampe, deren Leuchtdraht das andere Thermoelement erwärmt, angeordnet u. an denselben Akkumulator angeschlossen sind, so daß der Gehalt an CH_4 doppelt angezeigt wird. — Das doppelte Anzeigen erfolgt einerseits durch den Unterschied der Leuchtstärke beider Birnen, andrerseits durch ein mit den Thermoelementen verbundenes Galvanometer. (**D. R. P. 428 372** Kl. 74b vom 26/8. 1924, ausg. 4/5. 1926.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

O. C. Ellington, *Eine in Vorschlag gebrachte britische Standardtabelle für Drahtsiebe.* Vf. bespricht den Vorschlag einer einheitl., tabellar. Bezeichnung von Drahtgeflechten. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T 128—34. Oxon.) BRAUNS.

G. Burckhardt, *Graphische Ermittlung des Trockendampf-, Betriebsdampf- und Kesseldampfverbrauches einer Brikettfabrik.* Unter Zusammenfassung der von KEGEL, FRANK u. FOOS aufgestellten Formeln wird versucht, den Dampfverbrauch in einfacher Weise graph. darzustellen. (Braunkohlenarchiv **1926**. Nr. 10. 3—13.) FRIED.

Heinz Bablik, *Beizmaschinen.* (Metallbörse **16**. 903—04. 959.) BEHRLE.

Walther Meissner, *Über die Vorgänge in den Gegenstromapparaten der Gasverflüssiger.* Vf. diskutiert unter Berücksichtigung der metall. Wärmeleitung, wie weit die Forderung, daß am w. Ende des Gegenströmers ein- u. austretende Gase gleiche Temp. besitzen sollen, prinzipiell erfüllbar ist. Es ergibt sich als Voraussetzung hierfür, daß ein hinreichender Teil des Gases verflüssigt wird. Aus den erhaltenen Resultaten folgt ferner, daß die Wärmeleitung der Rohrleitungen prinzipiell nicht zu Wärmeverlust zu führen braucht, sondern im wesentlichen nur Verlängerung des Gegenströmers bedingt. Wenn die Wärmekapazität des hinströmenden Gases kleiner oder gleich der des zurückströmenden ist, u. wenn außerdem die Kälteleistung klein ist, empfiehlt es sich, durch Verwendung von Neusilberrohren die metall. Wärmeleitung vom w. zum k. Ende des Gegenströmers gering zu halten, wie das bei dem Heliumverflüssiger der Reichsanstalt geschehen ist. (Ztschr. f. techn. Physik **7**. 235 bis 38. Physik.-Techn. Reichsanstalt.) LESZYNSKI.

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Köln-Kalk, *Verfahren zum Auslaugen tierischer oder pflanzlicher Organe* u. dgl., dad. gek., daß man diese zunächst unter Zusatz von indifferenten oder als Lösungsm. wirkenden Fll. mit Hilfe schnellaufender Mühlen oder ähnlicher Vorr. in den dispersen Zustand überführt u. sodann die Dispersion in üblicher Weise extrahiert. — Das Verf. kann zur Extraktion von *Kalmus, Chinarinde, Wermuth, Brechnuß, Leber, Milz, Preßkuchen von Ölsaaten* u. *-früchten, Farb-* u. *Gerbhölzern, Gasmasse, Rohanthracen* usw. dienen. (**D. R. P. 430 087** Kl. 12c vom 22/7. 1924, ausg. 9/6. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **Act.-Ges. für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow, *Trennen von Stoffen, Reinigen von Farbstoffen und anderen Produkten.* Man behandelt das Gemisch mit einem Lösungsm. für den einen Bestandteil in Ggw. eines Adsorptionsmittels für den gel. oder für den ungel. Teil; zur Entfernung des Farbstoffes aus einer gefärbten *Nitrocellulose* kocht man die gefärbte Nitrocellulose mit A. in Ggw. von *akt. Kohle* u. *Fullererde*; zum Trennen von *Methanol* von *Bzl.* schüttelt man das Gemisch mit W. u. akt. Kohle u. Fullererde, die wss. Methanollsg. wird dann von dem Absorptionsmittel durch Filtrieren getrennt. Das Verf. eignet sich auch zum *Reinigen* von *Riechstoffen, Isomeren, Homologen* u. *opt. Antipoden.* (**E. P. 249 550** vom 18/3. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 18/3. 1925.) FRANZ.

Spencer, Chapman & Messel Ltd., London, und **J. B. Liebert**, Kent, *Klären von Salzlösungen.* Durch Behandeln von Ilmenit oder Monazit erhaltene Lsgg. von Verbb. des Ti, Th u. Zr werden mit Gelatine, Leim u. einer leichten festen Substanz (Sägemehl oder Asbest) versetzt u. stehen gelassen. (**E. P. 249 647** vom 19/2. 1925, ausg. 22/4. 1926.) KAUSCH.

H. S. Hele-Shaw, Westminster, und **J. A. Pickard**, London, *Filtrieren von Flüssigkeiten oder Gasen* mittels Filter, die Scheiben aus mit Nitrocellulose, Acetylcellulose, Kautschuk, Celluloid, Casein, Celluloseestern, natürlichen oder künstlichen Harzen, Paraffin, gehärteter Gelatine, Asphalt oder Formaldehydkondensationsprodd. imprägniertem Papier besitzen. (**E. P. 249 202** vom 17/12. 1924, ausg. 15/4. 1926.) KAUSCH.

W. C. Heraeus G. m. b. H. (Erfinder: **Arthur Kröner**), Hanau a. M., *Einrichtung zur Messung oder Schätzung hoher und auch niedriger Vakua,* 1. gek. durch eine besondere Pumpe, die zwischen das zu messende Vakuum u. das für die Messung mäßiger Vakua geeignete Instrument eingeschaltet ist, um den Druck im gewissen Verhältnis zu erhöhen oder auch zu erniedrigen; es wird so der Meßbereich erweitert u. die Messung vereinfacht. — 2. gek. durch Einschaltung einer Pumpe von der Art, daß sie wie etwa die rotierende Quecksilberluftpumpe oder die Molekularpumpe von GÄDE an sich ein bestimmtes Druckverhältnis zwischen Saug- u. Druckseite herzustellen vermag. — Veränderungen des Vakuums können genau verfolgt werden. (**D. R. P. 425 136** Kl. 42k vom 13/3. 1924, ausg. 15/2. 1926.) KÜHLING.

L'Air Liquide Sté. Ann. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, *Trennung von Gasgemischen.* (**D. R. P. 427 932** Kl. 17g vom 7/2. 1923, ausg. 23/4. 1926. F. Prior. 16/3. 1922. — C. **1923**. IV. 89.) KAUSCH.

Grasselli Chemical Company, Cleveland, V. St. A., *Vorrichtung zum Imprägnieren einer Flüssigkeit mit einem Gas.* (**D. R. P. 429 168** Kl. 12i vom 25/9. 1925, ausg. 22/5. 1926. — C. **1925**. I. 2501.) KAUSCH.

Lurgi-Apparatebau-Ges. m. b. H., (Erfinder: **Emil Zopf**) Frankfurt a. M., *An einen Brennstofftrockner angeschlossene elektrische Staubniederschlagseinrichtung,* 1. dad. gek., daß in der vom Trockner nach der elektr. Niederschlagsvorr. führenden Leitung ein den Leitungsquerschnitt ausfüllendes, an einem Abstreifer vorbeibewegtes Sieb als Feuerschutz angeordnet ist. — 2. dad. gek., daß das Sieb als umlaufende, mit einem oder mehreren Abstreifern zusammenwirkende Trommel ausgebildet ist. (**D. R. P. 429 475** Kl. 12e vom 18/1. 1924, ausg. 29/5. 1926.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Vorrichtung zur elektrischen Niederschlagung von Schwebekörpern aus Gasen* mittels durchlässiger, in einem Gaskanal quer zum Gasstrom angeordneter Elektroden mit in Richtung der Gasströmung wechselnder Polarität, dad. gek., daß die die durchlässigen Flächen aufbauenden Elemente jeder Polarität durch Rahmen oder durch den Gaskanal allein zusammengehalten, an den letzteren angeschlossen sind derart, daß zur Behandlung des Gases durch ein zweiseitiges Aussprühen der Maschen der Ausströmersiebe

sowohl die Ausströmer als auch die mit ihnen in Richtung der Gasströmung in geeignetem Abstand folgenden Niederschlagselektroden aus einem nackten Drahtsieb oder aus gewebe-, netz- oder maschenartig verbundenen Drähten entsprechend verschiedener Form bestehen. — 2. dad. gek., daß der Abstand zwischen zwei in der Strömungsrichtung des Gases aufeinanderfolgenden Elektroden gleicher Polarität größer (insbesondere doppelt so groß oder mehr) ist als der Abstand der Elektrodenelemente quer zur Gasströmung oder die Maschenweite beträgt. Weitere 13 Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen der Vorr. (**D. R. P. 429 921** Kl. 12e vom 22/3. 1921, ausg. 5/6. 1926. A. Prior. 24/7. u. 15/12. 1919.) KAUSCH.

C. Cooper, **D. M. Henshaw** und **W. C. Holmes & Co., Ltd.**, Huddersfield, *Gastrocknung.* Man trocknet Feuergase durch hygroskop. u. W. absorbierende Fll., die regeneriert werden können. (**E. P. 248 841** vom 11/12. 1924, ausg. 8/4. 1926.) KAU.

Caird & Rayner und **W. Tomlinson**, London, *Abscheiden von Gasen aus Flüssigkeiten.* Die Fl. wird auf eine Reihe perforierter Platten, die in einem geschlossenen Behälter angeordnet sind, unter Luftverdünnung fallen gelassen. (**E. P. 249 283** vom 10/2. 1925, ausg. 15/4. 1926.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Extraktion von Dämpfen oder Gasen aus feuchten Gasgemischen.* Man verwendet ein Adsorptionsmittel, wie SiO_2-Gel u. gegebenenfalls aktive Kohle in mehreren Behältern, die das Gasgemisch der Reihe nach durchströmt. (**F. P. 604 207** vom 3/7. 1925, ausg. 30/4. 1926. D. Prior. 5/9. 1924.) KAUSCH.

William E. Greenawalt, Denver, Colorado, *Apparat zum Behandeln von Flüssigkeit mit Gas,* bestehend aus einem Behälter für die zu behandelnde Fl., einem hohlen Gasdiffuseur, der in die Fl. untergetaucht wird. Das senkrechte Rohr dieser Vorr. steht mit dem Behälter in Verb. u. besitzt auswärts gerichtete Abströmöffnungen, die ermöglichen, daß Gas u. Fl. in verschiedenen Richtungen in die umgebende Fl. im Behälter einströmen können. Ferner sind Vorr. vorgesehen, die dem Rohre zugeführt werden. (**A. P. 1 583 141** vom 21/3. 1924, ausg. 4/5. 1926.) KAUSCH.

Paul Schmidt, Suhl i. Thür., *Verfahren, die Adsorptionsfähigkeit der zur Evakuierung von Doppelmantelgefäßen für flüssige Gase verwendeten Holzkohle wiederherzustellen,* dad. gek., daß die Kohle in dem Doppelmantelraum mittels Elektrizität erhitzt wird. (**D. R. P. 428 470** Kl. 17g vom 25/9. 1923, ausg. 4/5. 1926.) KAUSCH.

G. Cicali, Bologna, *Gastrennung durch Verflüssigung.* Luft o. dgl. wird in zwei Teile geteilt, von denen der eine schwach komprimiert u. durch k. N_2 von der folgenden Rektifikation gekühlt wird. Der andere Teil wird stärker komprimiert, durch die gesamte Menge des resultierenden N_2 u. H_2 gekühlt u. in zwei Teile geteilt. Ein Teil wird verflüssigt ohne Expansion u. in die Pfannen der Rektifikationssäule geleitet, während der andere Teil in einem Motor auf den gleichen schwachen Druck wie der erstgenannte Teil expandieren gelassen wird. Er wird unten in den Rektifikationsapp. eingeführt. (**E. P. 248 977** vom 16/6. 1925, ausg. 8/4. 1926.) KAU.

Theodor Kautny, Düsseldorf-Grafenberg, *Verdampfungsgefäß für flüssigen Sauerstoff.* (**D. R. P. 429 152** Kl. 17g vom 22/9. 1922, ausg. 19/5. 1926. — C. **1926**. I. 1251.) KAUSCH.

Chlorine Products Co., Chicago, übert. von: **William M. Jewell**, Chicago, *Verflüssigung von Chlor.* Das verfl. Cl_2 wird frei von Luft in Transportbehälter untergebracht, indem man Cl_2-Gas komprimiert u. verdichtet, die Luft aus den Behältern heraussaugt u. das Gas in die evakuierten u. tief gekühlten Behälter einläßt. (**A. P. 1 584 376** vom 12/5. 1919, ausg. 11/5. 1926.) KAUSCH.

Emil Lüscher, Basel, Schweiz, *Vorrichtung zum Zerstäuben von Flüssigkeiten, zum Konzentrieren von Lösungen, zum Homogenisieren von Suspensionen bezw. zur Durchführung chemischer Reaktionen innerhalb zerstäubter Stoffe,* 1. bestehend aus zwei Rotationssystemen, von denen das innere, als Schleuderorgan ausgebildet, mit

einem oder mehreren übereinanderliegenden Ausströmungsorganen versehen ist u. gegen seinen Rand hin eine Reihe von Aufprallflächen trägt, während das äußere, als eigentliches Aufprallsystem ausgebildete, ebenfalls mit Aufprallflächen ausgerüstet ist, u. schließlich unter solcher Anordnung beider Systeme, daß die Aufprallflächen des äußeren Systems zwischen den Aufprallflächen des inneren u. den Ausströmungsorganen liegen. — 2. dad. gek., daß die beiden Rotationssysteme als Elektroden ausgebildet sind. Insbesondere eignet sich die Vorr. zum Umsetzen swl. Verbb., z. B. zum Kaustfizieren von Na_2CO_3 mittels Erdalkalioxyden, u. zum Umsetzen von solchen Verbb., welche oberflächlich leicht verkrustet werden, wie dies z. B. bei der Umsetzung von Pb-Salzen mittels H_2S der Fall ist. Die Vorr. kann aber auch zum Konzentrieren von Lsgg. verwendet werden. Dabei werden mit der zu konzentrierenden Lsg. Gase oder ungesätt. Dämpfe in einer Menge ausgeschleudert, welche zur Erzielung des gewünschten Konzentrationsgrades erforderlich ist. (**D. R. P. 423 433** Kl. 12g vom 30/5. 1923, ausg. 7/6. 1926.) Kausch.

The Silica Gel Corporation, Baltimore, *Kühlverfahren.* (**D. R. P. 429 289** Kl. 17a vom 19/11. 1924, ausg. 25/5. 1926. A. Prior. 20/11. 1923, 23/1. u. 21/7. 1924. — C. **1926**. I. 194.) Kausch.

Heinrich Bauer, Wolfshagen i. Harz, *Kaminkühler- und Skrubbereinbau* aus abwechselnden geraden u. wellen- oder zickzackförmigen Berieselungsstreifen auf quer zu ihnen liegenden Stäben mit senkrechten Schlitzen u. (vorzugsweise klemmend wirkenden) Abstandsleisten in diesen, dad. gek., daß jede der letzterwähnten Leisten mindestens oberhalb eines der zu dem betreffenden Berieselungsstreifensatz gehörenden Querstabes mit herausgebogenen Lappen versehen ist, die sich auf den Querstab stützen, u. die betreffende Abstandsleiste gegen Niedergleiten sichert. (**D. R. P. 429 111** Kl. 17e vom 10/4. 1925, ausg. 18/5. 1926.) Kausch.

IV. Wasser; Abwasser.

Oscar Kausch, *Neue Apparate zum Wasser- und Gasmessen.* Fortsetzung des früheren Berichtes über Wassermessung (vgl. Wasser u. Gas **13**. 241—45; C. **1923**. II. 313) u. Ausdehnung auf die Gasmessung. (Wasser u. Gas **16**. 753—60. Berlin.) Spl.

Hartwig Klut, *Eisen- und manganauflösende Leitungswässer.* Aus den Darlegungen ergibt sich die prakt. Forderung, daß jedes Leitungswasser zur Vermeidung von Fe- u. Mn-Auflösungen aus dem Rohrnetz luft-O_2-haltig sein muß. Die Menge des erforderlichen O_2, die auch wieder nicht zu groß sein darf, richtet sich durchaus nach der chem. Zus. des betreffenden W.; nähere Anhaltspunkte hierfür werden gegeben. (Gas- u. Wasserfach **69**. 463—66. Berlin-Dahlem, Landesanst. f. Wasser-, Boden- u. Lufthyg., Chem. Abtlg.) Splittgerber.

E. Kuhn, *Einige Streiflichter auf Kesselstein und Korrosion.* (Vgl. Die Wärme **49**. 264; C. **1926**. I. 3501.) Beschreibung von Verss. über Korrosion von Kesselblech, die nach R. E. Hall (Power **1926**. 362) so zu erklären sind: Werden 2 Streifen Kesselblech in W. getaucht, das einen Elektrolyten, z. B. Na_2SO_4 enthält, u. enthält das den einen Streifen benetzende W. mehr O_2 gel. als das den anderen benetzende, so wirkt bei Verb. der beiden Streifen durch einen Cu-Draht das Ganze als elektr. Element, bei dem der Streifen in der O_2-ärmeren Fl. die Anode darstellt u. im Verh. des entwickelten Stromes korrodiert wird. (Die Wärme **49**. 390—91. Berlin.) Börnstein.

H. V. Pedersen, *Wasserreinigung für kleine Städte.* Die Einrichtung einer Reinigungsanlage für Oberflächenwasserversorgung ist auch für kleine Städte mit einigen Tausend Einwohnern noch nicht zu kostspielig. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **15**. 549—53. Des Moines in Jowa, Staatl. Gesundheitsamt.) Splittgerber.

Oscar Kausch, *Neuerungen auf dem Gebiete der Wasserreinigung.* Fortsetzung des üblichen Berichtes (vgl. Wasser u. Gas **12**. 1265—69; C. **1922**. IV. 1007). (Wasser u. Gas **16**. 671—76. Berlin.) Splittgerber.

Richard G. Tyler, *Eine empfindliche Beurteilungsnorm für Filtersand.* Besprechung einer früheren Arbeit von SAVILLE u. Ableitung des engen Zusammenhanges zwischen Capillarität u. Durchlässigkeit des Filtersandes. Aus der leicht möglichen Ermittlung der Capillarität (Viscosität) des Sandes läßt sich dann die Durchlässigkeit errechnen nach der Formel von TERZAGHI:

$$k = \frac{C}{V_0} \cdot \frac{V_0}{V_t} \cdot \left(\frac{n - 0{,}13}{\sqrt[3]{1-n}}\right)^2 \cdot \vartheta^2,$$

worin C/V_0 = ein zwischen 460—800 schwankender Faktor, V_0 = Viscosität des W. bei 10°, V_t = Viscosität des W. bei der Vers.-Temp., n = Porenvolumen, ϑ = Durchmesser in cm, k = Durchlässigkeitskoeffizient in ccm/qcm/sec entsprechend der Durchtrittsgeschwindigkeit unter dem auf die Einheit bezogenen Wasserdruck ist. (Journ. New England Water Works Assoc. **40**. 24—28.) SPLITTGERBER.

Drechsler, *Über die chemische Vorbehandlung von Fabrikationswasser.* Ausreichende Reinigung des als Fabrikationswasser in den meisten Fällen gebrauchten, mehr oder weniger tongetrübten oder durch organ. Substanzen verunreinigten Flußwassers ist nur durch Zusatz von schwefelsaurer Tonerde unter der Voraussetzung guter Durchmischung u. weitgehender Belüftung möglich. (Papierfabr. **24**. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure, 309—10. Dresden.) SPLITTGERBER.

G. Ornstein, *Das Chlorgasverfahren in Wasser- und Abwasserbehandlung.* Kurze Schilderung der Anwendungsmöglichkeiten in der Praxis. (Wasser u. Gas **16**. 730—31. Berlin, Chlorator-G. m. b. H.) SPLITTGERBER.

Guido Heinze, *Neuerungen auf dem Gebiete der Entkeimung und Geruchlosmachung von Wasser.* Das neuerdings als Ersatz für Chlorkalk bezw. fl. Cl_2 in den Handel gebrachte *Caporit* (C. **1922**. II. 228) ist ein sehr haltbares unterchlorigsaures Ca mit 75% wirksamem Cl_2, dessen Anwendung zum Entkeimen von W. manche näher beschriebenen Vorteile bietet. Zur Dosierung der Caporitlsgg. dienen besondere App. der Triton-Gesellschaft für Wasserreinigung und Wasserversorgung m. b. H., Berlin W. 35. (Wasser u. Gas **16**. 747—50.) SPLITTGERBER.

F. Zambonini, **G. Carobbi** und **V. Caglioti**, *Chemische und chemisch-physikalische Untersuchungen von drei Mineralwässern von Agnano (Neapel).* Nach eingehender Besprechung der benutzten Methoden teilen Vff. die Resultate der physikal. u. chem. Unterss. der Wässer der Quellen „De Pisis", „Sprudel" u. „Marte" mit. Die in zahlreichen Tabellen mitgeteilten Werte zeigen, daß die beiden ersten Wässer mit Wiesbadener Adlerbrunnen bezw. Kochbrunnen, das letztere mit Apollobrunnen vergleichbar ist. (Annali Chim. Appl. **15**. 434—74. 1925. Neapel.) GRIMME.

J. H. Buchanan, *Die Verunreinigung von Wasserversorgungen durch Abwässer aus Stärkefabriken und Molkereien in Jowa.* Die stark zuckerhaltigen Abläufe gehen leicht in saure Gärung über u. erhöhen O_2-Zehrung u. Säuregrad des Vorfluters. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **15**. 527—30. Ames in Jowa, Jowa-State-College.) SPL.

Walther Friese und **Hellmuth Beil**, *Die Reinigung anilinfarbenhaltiger Abwässer.* I. Die Entfärbung von anilinfarbenhaltigen Färbereiabwässern in Tropffiltern aus Hüttenkoksasche ist bei den meisten Farbstoffen möglich. Nicht entfärbt werden die Farbstoffe der Phthaleingruppe Eosin, Phloxin, Rose bengale, Karmin u. Croceinscharlach. (Gesundheitsingenieur **49**. 292—96. Dresden, Hyg. Inst. der Techn. Hochschule.) SPLITTGERBER.

E. Modrow, *Ein Beitrag zur Frage der Abwässerreinigung in Zuckerfabriken.* Nach allgemeinen Betrachtungen über die Zuckerfabrikabwässer u. deren Reinigung empfiehlt Vf. das Gärverf., bei dem die Abwässer durch Vergären in Gärteichen unter gleichzeitiger Zugabe von CaO zum Neutralisieren der entstehenden Milchsäure gereinigt werden. Das Gärverf. wird am besten auf die Diffusions- u. Preßwässer beschränkt, die die meisten gär- u. fäulnisfähigen Stoffe enthalten; hier erweist es sich

als äußerst wirksam, u. es gelingt durch planmäßig geleitete, doppelte Gärung, selbst Pülpewasser völlig zu klären u. den N-Gehalt auf einen Mindestgehalt hinabzudrücken, so daß diese Abwässer auch kleinen Vorflutern unbedenklich zugeführt werden können. (Zentralblatt f. Zuckerind. **34**. 556—58. Alleringersleben.) Rühle.

H. Postl, *Filteranlagen für Abwässer.* Vf. tritt für den Trichterstoffänger von Schmidt ein, der auch ein besseres Abführen der Fasern gestattet. (Wchbl. f. Papierfabr. **57**. 570—71. Biedermannsdorf.) Brauns.

F. R. Georgia, *Haltbare Vergleichslösungen für colorimetrische Wasseruntersuchungen.* Zur Vermeidung der auf Verdampfung des Lösungsm. oder auf Verunreinigung zurückzuführenden Änderungen von sonst haltbaren Vergleichslsgg. empfiehlt Vf. besondere zylindr. Gefäße mit plangeschliffenen oberen u. unteren Schauflächen u. einem verschließbaren Seitenarm, durch den die Vergleichsfll. eingefüllt oder entleert werden können. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **15**. 554 bis 555. Ithaca in New-York, Cornell-Univ.) Splittgerber.

Harald Huss, *Weshalb fällt die Eijkmansche Gärprobe mit nitrathaltigem Wasser negativ aus?* Die Beobachtung von Groetschel (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. I. **92**. 470; C. **1924**. II. 2691) wurde in 2 Fällen bei offenbar fäkal verunreinigtem W. bestätigt gefunden. Besondere Verss. zeigten, daß die Eijkmansche Probe negativ ausfällt, wenn der Gehalt des W. an NO_3 groß genug ist, daß die neben der Red. von NO_3 einhergehende B. von Säure durch Spaltung des Traubenzuckers die $[H^{\cdot}]$ ungeeignet für die fortgesetzte Entw. des B. coli macht, ehe die Nitrate gänzlich verschwunden sind. So lange noch Spuren von NO_3 oder NO_2 in der Gärfl. vorhanden sind, scheint der Traubenzucker gegen den Angriff durch den Colibacillus geschützt zu sein. Durch Zusatz von 1 g K_2HPO_4 auf 100 ccm W. kann eine negative Gärprobe in positive verwandelt werden, auch wenn das W. bis 200 mg/l NO_3 enthält. Als Kontrolle auf die Gärprobe wird Best. der bei 45° Milchzucker spaltenden Bakterien empfohlen, am besten unter Verwendung von Kongorotlactoseagarplatten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. I. **98**. 526—33. Stockholm, Städt. Gesundheitsamt.) Spi.

Paul Borinski, *Ein rascher und einfacher Nachweis gesundheitsschädlicher Beimengen im Wasser.* An Ort u. Stelle füllt man das zu prüfende W. in eine etwa 300 ccm fassende Flasche, die vorher mit 15 ccm n. HCl beschickt worden ist. 100 ccm des Flascheninhalts werden in ein 100 ccm fassendes Schaurohr gebracht, bis zur Methylorangealkalität mit n. NaOH u. dann wieder mit 1 Tropfen n. HCl versetzt. Der schwach sauren Lsg. werden 10 ccm einer frisch bereiteten u. filtrierten 20%ig. Lsg. von $NaHSO_3$ zugesetzt. Nach $^1/_2$-std. Stehen beobachtet man gegen einen dunklen Hintergrund im schräg auffallenden Licht. Beim Ausbleiben einer Opalescenz bezw. einer Trübung des W. liegt der Pb-Gehalt sicher unter der Bedenklichkeitsgrenze von 0,3 mg/. (Gesundheitsingenieur **49**. 296—97. Berlin, Chem. Inst. des städt. Hauptgesundheitsamtes.) Splittgerber.

Bach, *Bestimmung des „Humus" im Abwasserklärschlamm.* Der Wert des Klärschlammes als Düngemittel hängt nicht allein von den als „dungwertig" bezeichneten Bestandteilen ab (N, Kali, Phosphorsäure), sondern vor allem vom Gehalt an humusbildender organ. Substanz sowie der physikal. Beschaffenheit u. dem Bakterienreichtum. Ferner ist der Gehalt des Klärschlammes an für den Boden bezw. das Pflanzenwachstum schädlichen Stoffen, wie Mineralsalzen, Öl, Teer usw. wichtig, da deren Anwesenheit den Nutzen eines noch so hohen Gehaltes an N usw. illusor. machen kann. Vf. bezeichnet als „Schlammhumus" den zur physikal. Verbesserung schwerer oder sandiger Böden erwünschten Bestandteil des Abwasserschlammes, gleichgültig, wieviel der Gehalt an den eigentlichen Dungstoffen beträgt. Um den Schlammhumus im Klärschlamm u. a. quantitativ zu bestimmen, muß man a) die im Schlammwasser gel. mineral. Salze, b) die Öle u. Fette entfernen, c) den Gehalt an Cellulose, Steinkohle u. dgl. für Düngezwecke wertlosen Stoffen bestimmen u.

von der übrigen Trockensubstanz abziehen. Die Ausführung der Best. geschieht dann wie folgt: 100 g des feuchten Schlammes werden mit 1 l dest. W. feinst aufgeschlämmt, absitzen gelassen u. das W. dekantiert, dies wird noch zweimal wiederholt. Dann wird auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, in bekannter Weise mit Ä. extrahiert u. der Ätherextrakt u. der Rückstand gewogen. 5 g des fein gepulverten Extraktionsrückstandes werden in einer Porzellanschale mit 250 ccm H_2SO_4 (1,25%) genau 1/2 Stde. gekocht u. absetzen gelassen. Vom Bodensatz wird in ein Absetzglas abgegossen, zweimal mit je 100 ccm dest. W. ausgekocht u. ebenfalls nach jedesmaligem Abklären abgegossen. Zu dem in der Porzellanschale verbleibenden Rückstand werden 250 ccm KOH (1,25%) zugefügt, 1/2 Stde. kochen gelassen u. wie oben abgegossen. Am nächsten Tage sammelt man die abgesetzten Stoffe in den beiden Absetzgläsern, gibt den Rückstand aus der Porzellanschale hinzu, wäscht mit h. W. aus, trocknet u. wägt. Diese Stoffe können als für den Boden unbrauchbar angesehen werden, da die humöse organ. Substanz durch die Behandlung mit H_2SO_4 u. KOH aufgeschlossen u. in Lsg. gebracht worden ist. Der auf Schlammtrockensubstanz bezogene Humusgehalt hatte bei einigen Sorten Klärschlamm des Emschergebietes die Werte: frischer Schlamm 27,4—49,0%; ausgefaulter Schlamm 27,7—43,4%. (Gesundheitsingenieur **49**. 19. Emschergenossenschaft, Essen.) WIL.

J. Werder, *Zur Beurteilung von Abwasserfragen.* Ganz allgemein gehaltene Ausführungen über Beurteilungsgrundsätze u. Untersuchungsmethoden. (Technik u. Ind. **1926**. 62—69. Bern, Eidgen. Gesundheitsamt.) SPLITTGERBER.

Émile Marcel Eugène Fréchou, Frankreich, *Reinigung von hartem Wasser durch Basenaustauscher.* Man läßt das W. durch nebeneinander aufgestellte Filter zirkulieren. (**F. P. 603 770** vom 19/12. 1924, ausg. 22/4. 1926.) KAUSCH.

Émile Marcel Eugène Fréchou, Paris, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Basenaustauschern.* (**D. R. P. 427 003** Kl. 12i vom 26/2. 1925, ausg. 22/3. 1926. F. Priorr. 30/5. u. 19/12. 1924. — **E. P. 247 431** vom 29/4. 1925, ausg. 8/3. 1926. — **F. P. 30 390** vom 19/12. 1924, ausg. 7/5. 1926. **Zus. zu F. P. 594 690; C. 1926. I. 1259.** — C. **1926**. I. 1259.) KAUSCH.

A. A. Cozens, London, und **Gas Light & Coke Co.**, Westminster, *Entfernung von Kesselstein* aus Dampfkesseln mittels einer Citronensäurelsg., die die kalkhaltigen Ndd. weich u. ablösbar macht. (**E. P. 248 886** vom 28/1. 1925, ausg. 8/4. 1926.) KAU.

G. Bologne und **W. Dyrbusch**, Katowice, Polen, *Kesselsteinbildungsverhütung* mit Hilfe des Saftes von Erlenholz unter gleichzeitiger Anwendung von Metall (Zn-Platten, die zum Teil in das W. eingetaucht werden). (**E. P. 249 431** vom 27/10. 1925, ausg. 15/4. 1926.) KAUSCH.

E. B. Higgins, London, *Reinigen von Flüssigkeiten.* W. wird mit basenaustauschendem Material durch Emporfließenlassen mit gleicher oder größerer Geschwindigkeit als die Fallzeit der gröbsten Anteile in eine Suspension übergeführt u. diese erhalten. (**E. P. 248 414** vom 1/10. 1924, ausg. 14/4. 1926.) KAUSCH.

Alexander Vogt, Borna, *Klären von Wasser* mittels eines geschlossenen Gefäßes, in welchem das W. zunächst von oben nach unten u. sodann unter Änderung seiner Bewegungsrichtung von unten nach oben fließt, dad. gek., daß man das W. in das Klärgefäß unter einem so hohen Druck einführt, daß der abgesetzte Schlamm in einem derart eingedickten Zustand gewonnen wird, daß er beim Herauspressen aus der Austrittsöffnung die durch diese ihm gegebene Form beibehält. (**D. R. P. 428 487** Kl. 12d vom 20/12. 1923, ausg. 6/5. 1926.) KAUSCH.

Evert Willem Beth, Haag, Holland, *Regenerieren des Wassers von Aquarien.* Das W. wird mit komprimierter Luft über den Wasserspiegel befördert u. fließt dann in das Aquarium, wobei die mit CO_2 u. dgl. verunreinigte Luft, sowie das regenerierte W. voneinander getrennte Wege getrieben werden u. das letztere in mächtigem Strahl

durch die Luft geworfen wird, direkt in das W. des Aquariums. (**A. P. 1 574 783** vom 23/6. 1925, ausg. 2/3. 1926.) Kausch.

Ernst Maag, Murrhardt, *Nutzbarmachung der Abwässer von Bleicherdefabriken* u. verwandter Industrieen, die sich mit dem Aufschluß kieselsäurehaltiger Erden befassen, dad. gek., daß entweder in das Gemisch aus aufgeschlossenem Ton oder Erde mit dem Abwasser oder in die von den Erden vorher getrennten Abwässer organ. Substanzen wie Holzabfälle jeder Art oder Torf oder Sulfitcellulose u. dgl. eingebracht werden u. einer Kochung evtl. bei erhöhtem Druck u. entsprechender Temp. unterworfen werden, wobei große Mengen hochwertiger CH_3COOH u. CH_3OH frei werden u. die organ. Substanz zu Kohle abgebaut wird, die ihrerseits entweder als Absorptionsmasse oder als Brennstoff Verwertung findet. (**D. R. P. 428 486** Kl. 10 a vom 3/3. 1925, ausg. 5/5. 1926.) Oelker.

V. Anorganische Industrie.

José Uhthoff, *Ein technisches Verfahren zur Herstellung des gelben Quecksilberoxyds.* Das techn., aus $Hg(NO_3)_2$ in emaillierten Retorten hergestellte HgO ist wegen der höheren Teilchengröße röter u. schöner als ein Laboratoriumsprod. Bei der Herst. des gelben Oxydes ist Carbonatfreiheit u. Überschuß von NaOH sowie starke Rührung notwendig; die bei der Herst. von Calomel abfallenden Waschwässer sind gut geeignet. Festes $HgCl_2$ ist zu teuer; $HgSO_4$ in Ggw. von NaCl ist geeignet, enthält aber immer Fe, während $Hg(NO_3)_2$ immer bas. Salz gibt, ausgenommen, wenn man nach dem Lösen des Hg in HNO_3 konz. HCl zugibt u. vor dem Fällen mit NaOH durch Na_2CO_3 neutralisiert: Das sich ausscheidende $HgCl_2$-Pulver reagiert gut mit NaOH u. gibt ohne Mahlen gelbes HgO von erwünschter Feinheit. Löst man das Hg direkt in Königswasser u. fällt in der Siedehitze mit Na_2CO_3, so spart man HNO_3, erhält aber ein röteres Oxyd. (Quimica e Industria **3**. 115—17.) W. A. Roth.

California Spray-Chemical Co., Watsonville, Californien, übert. von: **William Hunter Volck**, Watsonville, *Schwefelpulver.* Reiner gepulverter S wird durch ein 200 Öffnungen auf dem Quadratzoll aufweisendes Sieb, das mit Öl überzogen ist, hindurchgeführt. (**A. P. 1 585 058** vom 13/8. 1923, ausg. 18/5. 1926.) Kausch.

Charles Stanley Robinson, England, *Schwefeloxyde.* Man führt fein verteilten S u. ein brennendes Gas in eine geschlossene Kammer, in der die Verbrennung unter Explosion vor sich geht. (**F. P. 604 194** vom 18/5. 1925, ausg. 30/4. 1926. E. Prior. 23/5. 1924.) Kausch.

Koki Kudoh, Japan, *Konzentriertes Schwefeldioxydgas.* Man röstet Kiese in einem Ofen mit einem Gemisch von SO_2 u. wenigstens 20% O_2. (**F. P. 604 635** vom 29/8. 1925, ausg. 10/5. 1926. Japan. Prior. 14/11. 1924.) Kausch.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Deutschland, *Alkalihydrosulfit.* Bei der Red. von Alkalibisulfit mittels Amalgam wird ein Teil der Mutterlaugen beständig oder zeitweise abgezogen u. durch W. oder eine NaCl-Lsg. ersetzt. (**F. P. 604 822** vom 16/10. 1925, ausg. 14/5. 1926. D. Prior. 13/2. 1925.) Kausch.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Deutschland, *Alkalihydrosulfit.* Man hält während der Red. von Alkalibisulfit mit Amalgam den Sulfitgehalt der Reaktionsmasse auf nicht mehr als 45 g. (**F. P. 604 823** vom 16/10. 1925, ausg. 14/5. 1926. D. Prior. 14/2. 1925.) Kausch.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken Akt.-Ges., Zweigniederlassung Mannheim, und **Friedrich Rüsberg**, Mannheim, *Herstellung von Natriumthiosulfat.* (**D. R. P. 419 522** Kl. 12i vom 20/10. 1921, ausg. 27/5. 1926. — C. **1926**. I. 2035.) Kau.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung hochkonzentrierter Handels-Schwefelsäure* (über 60° Bé) aus SO_2-haltigen Gasen mit Hilfe von Stickstoffoxyden als Sauerstoffüberträger, 1. dad. gek., daß aus

den SO_2-haltigen Gasen bei Ggw. des nötigen W. u. O_2 durch Zusammenführen mit möglichst hochprozentiger u. starkgradiger Nitrose Nitrosylschwefelsäurelsg. erzeugt, von der erhaltenen Menge der letzteren eine der Tageserzeugung an konz. H_2SO_4 entsprechende Menge abgezweigt u. durch O_2-arme, SO_2-haltige oder SO_2-reiche Gase denitriert wird. — 2. dad. gek., daß die Denitrierung mittels eines SO_2-haltigen Gases durch Wärme unterstützt wird. — 3. dad. gek., daß die Denitrierung mit Hilfe eines passenden Reduktionsmittels, z. B. H_2S, zu Ende geführt wird. (**D. R. P. 429 835** Kl. 12i vom 1/3. 1924, ausg. 5/6. 1926.) Kausch.

Koki Kudoh, Japan, *Konzentrierte und rauchende Schwefelsäure.* Man katalysiert ein Gemisch von SO_2 u. O_2, läßt das gebildete SO_3 von H_2SO_4 absorbieren u. führt den Gasrest nach Zusatz von frischem SO_2 u. O_2 wieder durch den Kontaktraum. (**F. P. 604 636** vom 29/8. 1925, ausg. 10/5. 1926. Japan. Prior. 13/1. 1925.) Kausch.

Ferdinand Stein, Deutschland, *Alkalisulfate und Glaserit.* Man erhitzt Na_2SO_4 oder Glaserit, KCl u. W. u. zwar in einem Mengenverhältnis, daß sich Glaserit bilden, gleichzeitig eine Sättigung an KCl u. K_2SO_4 eintreten muß, wodurch eine Fällung dieser erfolgt. (**F. P. 604 891** vom 20/10. 1925, ausg. 15/5. 1926. D. Priorr. 20/10. 1924 u. 2/2. 1925.) Kausch.

Werner Mecklenburg, Aussig, Elbe, Tschechoslowakische Republik, *Darstellung von Natriumsulfat durch Umsetzung von Ferrosulfat mit Natriumchlorid*, dad. gek., daß das auf bekannte Weise erhaltene Doppelsalz von Na_2SO_4 u. $FeSO_4$ mit einer NaCl-Lsg. geeigneter Konz. behandelt wird. (**D. R. P. 430 092** Kl. 12l vom 15/2. 1925, ausg. 9/6. 1926.) Kausch.

Zellstoffabrik Waldhof und **E. Schmidt**, Waldhof-Mannheim, *Chlor und Alkalisulfat.* Man läßt SO_3 im Gemisch mit Luft auf Alkalichlorid bei 300—600° einwirken, gegebenenfalls in Ggw. von Kontaktstoffen. (**E. P. 249 474** vom 22/12. 1925. Ausz. veröff. 28/5. 1926. Prior. 21/3. 1925.) Kausch.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig a. E., *Salzsäure.* Das durch Zers. von NaCl entstandene HCl-Gas wird mit Cl_2 behandelt u. dann die Verunreinigungen durch akt. Kohle abgeschieden, indem man das Gas hindurchleitet. (**E. P. 248 738** vom 25/2. 1926, Auszug veröff. 25/5. 1926. Prior. 9/3. 1925.) Kausch.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz (Erfinder: **Richard Hueter**, Dessau), *Darstellung von Bromwasserstoff* aus den Elementen durch Entzündung, dad. gek., daß der Reaktionsraum unter Überdruck gehalten wird. (**D. R. P. 428 225** Kl. 12i vom 11/1. 1923, ausg. 28/4. 1926.) Kausch.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Mathias Pier**, Heidelberg), *Vorrichtung zur Ausführung von Reaktionen unter Druck*, z. B. bei der NH_3-Synthese mit bewegten gasförmigen oder fl. Stoffen, dad. gek., daß die Bewegungsvorr. in das Druckgefäß eingebaut ist. (**D. R. P. 422 321** Kl. 12g vom 7/4. 1922, ausg. 29/5. 1926.) Kausch.

John S. Unger, Chicago, V. St. A., *Ammoniakdestillation.* Ammoniakw. fließt in ständigem Strom in einer Destillierkolonne einem Dampfstrom entgegen, wird dabei von freiem NH_3 befreit, gelangt dann von unten her in einen Behälter, in dem auf einem Rost CaO gelagert ist, durchsetzt u. löst diesen, fließt in einen dritten Behälter u. von diesem in die Kolonne zurück, in welcher nun das vorher gebundene NH_3 abdest. wird. (**A. P. 1 581 367** vom 22/12. 1924, ausg. 20/4. 1926.) Kühling.

Soc. d'Études Minières et Industrielles, Paris, *Nitride und Ammoniak.* Nitride les Fe, Co, Ni, Wo u. Mo sowie NH_3 erhält man durch Erhitzen der Metalle bezw. H_2 n einem N_2 enthaltenden Gas bei gewöhnlichem oder niedrigem Druck in Ggw. von N_2-Verbb. des Li (Nitrid oder Amid). (**E. P. 245 762** vom 31/12. 1925, Auszug veröff. 3/3. 1926. Prior. 8/1. 1925.) Kausch.

Synthetic Ammonia & Nitrates, Ltd. und **F. H. Bramwell**, Stockton-on-Tees, *Ammoniaksynthese.* Um den Kontaktraum herum liegen eine Anzahl von Zylindern aus wärmeisolierendem Stoff in der Art, daß sie eine Anzahl Hohlräume zwischen sich lassen, die sich parallel zur Achse des Kontaktraumes erstrecken. Innerhalb dieser Räume ziehen sich an den Enden U-förmig gebogene enge Röhren, durch welche das katalysierte Gas im Gegenstrom zum Frischgas geleitet wird. (**E. P. 248 999** vom 22/7. 1925, ausg. 8/4. 1926.) Kühling.

F. Tharaldsen, Bestum b. Oslo, *Phosphor im elektrischen Ofen.* Bei der Herst. von P im elektr. Ofen aus natürlichen Phosphaten verwendet man als Reduktionsmittel Ferrosilicium oder SiC_2. (**N. P. 40 306** vom 16/1. 1923, ausg. 24/11. 1924.) Kau.

John F. Sanders, Roseburg, V. St. A., *Ausziehen von Arsen aus Platinerz.* Das arsenhaltige Platinerz Sperrylith wird fein gepulvert u. mit CS_2 verrührt, wobei As gel. wird. (**A. P. 1 581 475** vom 22/4. 1925, ausg. 20/4. 1926.) Kühling.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Arsenikpräparate* für die Vertilgung von Insekten u. Pilzen. Gelbes As_2O_3 erhält man durch Dest. flüchtiger Lösungsmm. (CS_2 oder Bzn.) über auf Rotglut erhitztes As_2O_3 u. Kondensieren der Dämpfe. (**E. P. 248 975** vom 10/6. 1925, ausg. 8/4. 1926.) Kausch.

M. Prätorius, Berlin-Treptow, und **K. Wolf**, Berlin-Charlottenburg, *Kieselsäuregel.* Ein Kieselsäurehydrogel, das 78—95% W. enthält, wird mit einer kolloidalen SiO_2-Lsg. geknetet, geformt u. bei 100—180° erhitzt. (**E. P. 249 555** vom 19/3. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 21/3. 1925.) Kausch.

E. Urbain, Paris, *Entfärbungskohle.* Man trocknet u. glüht ein zusammengeballtes Gemisch einer vegetabil. Substanz mit $CaHPO_4$ u. (oder) H_2SO_4. Dann wird gegebenenfalls das körnige Prod. in eine Paste durch Mahlen u. Waschen auf einem Filter mit HCl u. W. übergeführt, die Paste getrocknet u. gesiebt. (**E. P. 249 138** vom 11/3. 1926, Auszug veröff. 25/5. 1926. Prior. 12/3. 1925.) Kausch.

Eduard Urbain, Frankreich, *Absorptionskohlen.* Man leitet die Herst. der akt. Kohlen so, daß Prodd. verschiedener D. erhalten werden, die verschiedene Aktivität gegenüber denselben Gasen u. Dämpfen aufweisen. (**F. P. 604 181** vom 31/12. 1924, ausg. 30/4. 1926.) Kausch.

Jacob Magtegaal, Holland, *Aktive Kohle.* Man leitet die Gase der trocknen Dest. kohlenstoffhaltiger Gase aus den Retorten gegebenenfalls nach ihrer Abkühlung u. Reinigung in einen Ofen, wo sie verbrannt durch glühende Kohle strömen. (**F. P. 604 417** vom 10/10. 1925, ausg. 4/5. 1926. Holl. Prior. 15/10. 1924.) Kausch.

Dr. Ivo Deiglmayr Chemische Fabrik Akt.-Ges. (Erfinder: **Hans Schwarz**), München, *Herstellung einer hochaktiven Kohle* durch Verkohlen eines Gemisches organ. Stoffe in Ggw. von K_2CO_3, dad. gek., daß hierbei eine Mischung von Melasse u. Trebern Verwendung findet, das Verkohlungsprod. in bekannter Weise mit verd. Säure ausgewaschen u. nochmals unter Luftabschluß geglüht wird. (**D. R. P. 430 031** Kl. 12i vom 24/5. 1923, ausg. 9/6. 1926.) Kausch.

A. Oppé, Aachen, *Alkalichloride und -hypochlorite.* Ein festes Gemisch von Alkalichlorid u. -hypochlorit erhält man durch Behandeln fein verstäubter Alkalihydroxydlsg. mit Cl_2. (**E. P. 249 510** vom 12/3. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 23/3. 1925.) Kausch.

Soie d'Aubenton, Paris, *Sodalösungen.* Rohe, mit celluloseähnlichen Stoffen verunreinigte Lsgg., z. B. von der Herst. der Viscose, werden zwecks Reinigung mit CO_2 behandelt. (**E. P. 249 091** vom 19/2. 1926, Auszug veröff. 25/5. 1926. Prior. 11/3. 1925.) Kausch.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Calciumnitrat* wird in fester Form hergest., indem man eine kleine Menge eines NH_4-Salzes (NH_4NO_3 oder $[NH_4]_2SO_4$) oder Harnstoff zu einer konz. $Ca(NO_3)_2$-Lsg. gibt u. dann diese verdampft u. kühlt. (**E. P. 249 370** vom 29/5. 1925, ausg. 15/4. 1926.) Kausch.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G. und **B. C. Stuer**, Aachen, *Darstellung von Bariumhydroxyd.* (**D. R. P. 429476** Kl. 12m vom 14/8. 1923, ausg. 27/5. 1926. **Zus. zu D. R. P. 406962; C. 1925 I. 749.** — C. **1925**. I. 1644.) KAUSCH.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken Akt.-Ges., Aachen (Erfinder: **Friedrich Rüsberg**, Mannheim), *Verfahren zur Abscheidung von Chlorbarium aus Lösungen*, 1. durch Zusatz von NaCl, 1. dad. gek., daß man das NaCl unter Rühren zweckmäßig bei erhöhter Temp. in die Lsg. einträgt. — 2. dad. gek., daß man die Menge des NaCl so bemißt, daß eine nahezu gesätt., zu anderweitiger Verwendung geeignete NaCl-Lsg. erhalten wird. (**D. R. P. 429716** Kl. 12m vom 6/10. 1923, ausg. 1/6. 1926.) KAUSCH.

Julius Kersten, Bensheim, *Verfahren zum Zersetzen von Chlormagnesium durch Wasserdampf*, dad. gek., daß dem Oxychlorid Kohle beigemengt wird, um den übergeleiteten Wasserdampf unter B. von naszierendem H_2 zu zers. (**D. R. P. 429654** Kl. 12m vom 15/11. 1924, ausg. 31/5. 1926.) KAUSCH.

Kali-Industrie Akt.-Ges., Cassel, und **Ratig**, Berka a. d. Werra, *Verfahren zur unmittelbaren Umlagerung festen Kieserits in festes Bittersalz* ohne Wärmezufuhr, dad. gek., daß Kieserit in Mischung mit Bittersalzlsg. gerührt u. während der eigentlichen Umsetzung W. in solcher Menge zugeführt wird, daß das Gemisch rührfähig bleibt. (**D. R. P. 429543** Kl. 12m vom 3/2. 1923, ausg. 28/5. 1926.) KAUSCH.

A. Finkelstein, Bernburg, *Tonerde.* Bei dem Bayerprozeß der Al_2O_3-Extraktion wird die Mutterlauge nach Abscheidung von Al_2O_3 bei einer D. von nicht über 1,36, also 3-n. in bezug auf das Alkali ohne Konz. zum Lösen von weiterem Al_2O_3 bei 170° C verwendet u. das Al_2O_3 bei 70° abgeschieden. (**E. P. 248746** vom 2/3. 1926, Auszug veröff. 25/5. 1926. Prior. 3/3. 1925.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Specketer, Gustav Münch, Eduard Marburg** und **Walter Handrich**, Griesheim a. M.), *Herstellung von Tonerde und deren Salzen* aus schwefelsaurer Tonaufschlußlsg., 1. dad. gek., daß man nach erfolgter Red. des Fe_2O_3 die Al_2O_3 mit Hilfe von Alkalien oder NH_3, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2SO_4$ mit oder ohne Zusatz von $NaHCO_3$ fällt, u. daß der gesamte Betrag an Alkalien die dem vorhandenen Säurebetrage entsprechende Äquivalenz nicht ganz erreicht, so daß ein NH_3-freies bas. $Al_2(SO_4)_3$, im wesentlichen entsprechend dem Verhältnis 2 Al_2O_3 auf 1 SO_3, erzeugt wird, worauf dieses Salz in bekannter Weise in Al_2O_3 oder deren Salze übergeführt wird. — 2. aus salzsaurer Tonaufschlußlsg., dad. gek., daß man nach erfolgter Red. des Fe_2O_3 durch Zusatz von Sulfaten die Al_2O_3 als bas. NH_3-freies $Al_2(SO_4)_3$ zur Fällung bringt. — 3. dad. gek., daß man die Fällung bei erhöhter Temp. unter Druck vornimmt. (**D. R. P. 429717** Kl. 12m vom 24/6. 1921, ausg. 1/6. 1926.) KAUSCH.

Hermann C. Starck, Komm.-Ges. auf Aktien, Berlin, **Franz Klaus** und **Robert Basler**, Herzberg, Elster, *Verfahren zur Herstellung praktisch eisenfreier Chromsulfatlösungen*, dad. gek., daß eine Lsg. von Ferrochrom in H_2SO_4 sowohl mit $K_2Cr_2O_7$ als auch mit freier H_2SO_4 versetzt u. bei atm. oder höherem Druck gekocht wird, worauf der Lsg. gegebenenfalls zwecks Gewinnung von Chromalaun in an sich bekannter Weise Alkalisulfate zugesetzt werden. (**D. R. P. 429655** Kl. 12m vom 12/8. 1923, ausg. 31/5. 1926.) KAUSCH.

Consortium für Naßmetallurgie, Oker, Harz, *Bleisalze.* Pb-Salzlsgg., wie solche durch Behandlung von bleihaltigem Material mit Chloridlsgg. entstehen, werden durch Zusatz einer gegen Lackmus alkal. Substanz (CaO) in solcher Menge, daß nur wenig (1%) Pb ausfällt, gereinigt. (**E. P. 249465** vom 24/8. 1925, ausg. 28/5. 1926. Prior. vom 20/3. 1925. **Zus. zu E. P. 240401; C. 1926. I. 1013.**) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

R. J. Paulsen, *Gas bei der Herstellung von „Rookwood"-Töpferware. Einzelheiten einer wichtigen industriellen Gasverwendung.* Ausführliche Schilderung der erfolgreichen Verwendung von Gasheizung bei der Herst. von „Rookwood"-Töpferware mit eingehender Beschreibung der einzelnen Fabrikationsvorgänge. (Amer. Gas Journ. **124**. 403—05.) Wolffram.

Friedrich Spate, *Die Mattierung von Glas.* Sie kann durch Sandstrahlmattierung, durch Flußsäure u. durch Erzeugung von Eisblumenmuster durch aufgetragene Gelatine vorgenommen werden. (Glass Industry **7**. 131—35.) Salmang.

Fred M. Locke, *Ein neues Glas, das ultraviolette Strahlen durchläßt.* Das Glas kann wechselnde Zuss. haben, enthält aber immer 8—20 CaO, 2,5—0 MgO, 0—0,25 Na_2O, 31—0 PbO, 40—68 SiO_2, 15—30 Al_2O_3, 30—10 B_2O_3. (Glass Industry **7**. 136.) Sal.

D. J. Mc Swiney, *Wärmeübertragung in Glasöfen.* Wrkg. der Leitung u. Strahlung bei Gasen verschiedener Zus. (Glass Industry **7**. 88—89. Columbus [Ohio].) Salm.

E. E. Pressler und **W. L. Shearer**, *Eigenschaften von keramischem Flintstein und sein Einfluß auf weißgebrannte Waren.* Umfassende Angaben über französ. u. amerikan. Flinte verschiedener Struktur. Kryptokrystalline Flinte setzen die Brenntemp. einer M. nicht wesentlich herab, neigen aber mehr als Quarz zu Brennschäden durch Überfeuerung. Das scheinbare spezif. Gewicht wird durch sie erniedrigt. Feinmahlung u. Verunreinigungen beeinflussen das Verh. beim Brande mehr als die Art des verwendeten Flints. Diese äußert sich am meisten durch die therm. Ausdehnung des gebrannten Körpers. Quarzhaltige MM. sind unterhalb 200° gegen Temp.-Wechsel besonders beständig. Oberhalb 575° sind MM. mit kryptokrystallinem Quarz geeigneter. Ungewöhnlich hoher Anteil an Verunreinigungen setzt die Feuerbeständigkeit herab u. verglaste MM. zeigen die mechan. Minderwertigkeit, die auch durch Überhitzung entsteht. Feinmahlung eines ziemlich reinen Flints setzt die Garungstemp. einer M. herab, ohne Verglasung herbeizuführen. (Department of Commerce. Technologic Papers of the Bureau of Standards **1926**. Nr. 310. 27 Seiten. Sep.) Salmang.

Erich Felsner, *Das Erschmelzen gelben Glases.* (Glass Industry **7**. 139—40. — C. **1926**. II. 95.) Salmang.

W. Schuen, *Feuerfestigkeit und chemische Zusammensetzung der Tone.* An Hand eines räumlichen Diagramms, in das die Analysen von Tonen nach Tonerde-, Kieselsäure- u. Flußmittelgehalt eingetragen werden, leitet Vf. folgende Formel ab: Feuerfestigkeit $= \frac{113 + Al_2O_3 - RO}{4,48}$ in Segerkegeln u. Feuerfestigkeit $= \frac{360 + Al_2O_3 - RO}{0,228}$ in C°. Hierbei werden Al_2O_3 u. RO in Gewichts-% eingesetzt, allerdings so umgerechnet, daß $SiO_2 + Al_2O_3$ der betreffenden Analyse gleich 100 ist. Bei kieselsäurereichen Tonen ist die Genauigkeit gering. (Tonind.-Ztg. **50**. 794—96.) Salmang.

H. R. Thies, *Beziehung zwischen der Farbstoffabsorption von Tonen und ihrem Verhalten in Gummimassen.* Tone von derselben chem. Beschaffenheit können sich in Gummimassen sehr verschieden verhalten. Die brauchbaren Tone zeigen geringe Farbstoffabsorption, im Gegensatz zu den wenig geeigneten Tonen. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 1165—69. 1925. Akron Ohio, Miller Rubber Co.) Salmang.

Charles W. Sherman, *Zementausgekleidete gußeiserne Rohre.* An Stelle der früher gebräuchlichen zementausgekleideten schmiedeeisernen Rohre werden neuerdings ebensolche aus Gußeisen benutzt. Der Aufsatz bespricht Herst., Verwendungsmöglichkeiten, Kosten u. die bisher beobachteten guten Erfahrungen. Zwei Anhänge beschäftigen sich mit den einzelnen Rohmaterialien u. mit der rechner. u. prakt. Prüfung. (Journ. New England Water Works Assoc. **40**. 98—108. Boston in Massachusetts.) Splittgerber.

Ernest Martin, *Die Ferrit- und Aluminatzemente und einige Betrachtungen über die hydraulischen Anteile.* Vf. widerspricht der herkömmlichen Anschauung, daß Trikalksilicate u. Trikalkaluminate die hydraulischen Bestandteile des Portland- u. des Schmelzzementes bilden. Er hält viel komplizierter zusammengesetzte Verbb. für die Ursache der hydraulischen Abbindung. BaO u. SrO machen nicht hydraulisch, sondern nur CaO. Eisenoxyd u. Kalk geben hydraulische Ferrite von der Zus. $2Fe_2O_3$, 5—7 CaO. Eisenoxydhaltige Industrierückstände aller Art lassen sich mit Kalk zu Zementen verarbeiten. Man gebraucht den Drehofen bei 1100—1400° unterhalb der Schmelztemp. Diese gesinterten Zemente wachsen nicht nach u. widerstehen sulfat- u. alkalihaltigen Wässern. Durch Regelung des Brennvorganges läßt sich die Abbindezeit regeln. Ferritzemente müssen vor der Abbindung der Luft ausgesetzt werden, da Kohlensäure beim ersten Abbinden notwendig ist. Bei Aluminat- u. Ferrit-Aluminatzementen ist das nicht nötig. Auch die Ferrit-Aluminatzemente werden von Sulfatwässern nicht angegriffen. (Moniteur scient. [5] **16**. 97—101.) SALMANG.

Max Pulfrich, *Das spezifische Gewicht von Silicasteinen.* Als spezif. Gewicht von Silicasteinen wird immer nur ein mittleres spezif. Gewicht angegeben. Vf. hat 30 Silicasteine auf das spezif. Gewicht der Einzelbestandteile untersucht u. gefunden, daß Steine mit mittlerem u. hohem spezif. Gewicht Anteile aufweisen, deren spezif. Gewicht von 2,25—2,65 schwankt. Steine von ganz verschiedenem Umwandlungsgrad können das gleiche spezif. Gewicht aufweisen. (Tonind.-Ztg. **50**. 798—99.) SALM.

J. Dautrebande, *Die feuerfesten Stoffe; ihre Arten und Herstellungsweisen und chemische Zusammensetzung.* Vf. erörtert als Schluß (vgl. Rev. chimie ind. **35**. 113; C. **1926**. I. 3571) die in der Hauptsache aus SiO_2 als Grundlage, ferner die aus Al_2O_3, aus MgO, aus CaO, aus Cr_2O_3, aus SiC u. aus ZrO bestehenden feuerfesten Stoffe. (Rev. chimie ind. **35**. 146—49.) RÜHLE.

R. Wagner, *Zement und Traß. Einige Richtigstellungen der Abhandlung von Peter May „Praktische Winke für Zement und Beton“.* Vf. wendet sich gegen den Teil der Schrift von MAY, in der Traß als Zementzusatz ungünstig beurteilt wird. Die Angaben über den Preis, das Abbinden u. die Festigkeit werden bestritten. (Tonind.-Ztg. **50**. 833—35.) SALMANG.

H. V. Johnson, *Zement-Kalkmörtel.* Vf. stellte Mörtel her, in denen die Anteile von Zement, Kalk u. Sand in weiten Grenzen schwankten. Durch Kalkzusatz wurde der Wasserbedarf vergrößert, ungefähr im Verhältnis des zugesetzten Kalks. Dieser Mehrbedarf an W. vergrößert die Schwindung. Deshalb sollte bei Zementmörteln, die nur wenig schwinden dürfen, wenig oder kein Kalk zugesetzt werden. Umfassende Literaturangaben. (Department of Commerce. Technologic Papers of the Bureau of Standards **1926**. Nr. 308. 34 Seiten. Sep.) SALMANG.

Hartwig Klut, *Angriff von Wasser und Boden auf Beton und Mörtel.* Die Arbeit behandelt die neuesten Erkenntnisse in der Beurteilung angriffslustiger Wässer u. Böden, sowie die zweckmäßigsten Schutzmaßnahmen. (Wasser u. Gas **16**. 793—99. Berlin-Dahlem, Landesanst. f. Wasser-, Boden- u. Lufthyg., Chem. Abtlg.) SPL.

Hans Hirsch, *Kohlegrießwiderstandsofen für Segerkegel 42.* (Tonind.-Ztg. **50**. 800.) SALMANG.

Hans Hirsch, *Temperaturmessung beim Druckerweichungsversuch.* (Vgl. MIEHR, S. 98.) Durch Messung der Tempp. durch den hohlen Druckstempel hindurch, durch ein horizontal in den Ofen eingeführtes Rohr u. von schräg oben wird erwiesen, daß die Innenmessung von oben her um bis 80° zu niedrige Werte ergibt, bei höheren Tempp. wird der Fehler geringer. Die Messung von schräg oben her ist der Messung durch ein horizontales Rohr als gleichwertig zu erachten. (Tonind.-Ztg. **50**. 793—94.) SALM.

D. W. Kessler, *Durchlässigkeit von Steinen.* Es wird ein App. beschrieben, der es gestattet, die Durchlässigkeit von Steinen jeden Porositätsgrades zu bestimmen. 6 Natursteine wurden so geprüft. Durch ein wasserdichtes Imprägniermittel kann

die Durchlässigkeit von Marmor um 98% vermindert werden. Das Verhältnis von Durchlässigkeit zum angewandten Druck stieg in geradlinigem Verhältnis. Bei Verdoppelung der Dicke der untersuchten Platte wird die Durchlässigkeit um ungefähr $^1/_3$ vermindert. Erörterung der Versuchsergebnisse für die Praxis. (Department of Commerce. Technologic Papers of the Bureau of Standards **1926**. Nr. 305. 18 Seiten. Sep.) Salmang.

Sibor S. a., Verreries de Romont, Romont, Schweiz, *Herstellung eines Glases.* Es wird SiO_2, Borax u. $Al_2(SO_4)_3$ zusammengeschmolzen. Das Glas soll hinsichtlich Beständigkeit gegen schroffen Temperaturwechsel u. chem. Einflüsse gutem Porzellan gleichwertig sein. (**Schwz. P. 114 242** vom 21/12. 1924, ausg. 1/4. 1926.) Kühl.

Krähenbühl & Cie., Burgdorf, Schweiz, *Kunststeinplatten.* Marmorzement wird mit W., Kölnerleim u. Essig vermischt, gegebenenfalls Farbstoff zugefügt, die Mischung geformt, gewalzt u. nach dem Abbinden poliert. (**Schwz. P. 114 071** vom 15/5. 1925, ausg. 1/3. 1926.) Kühling.

W. S. Cordrey, Burgeß Hill, *Herstellung von Ziegeln.* 76—80 Teile Sand werden mit 8,4 Teilen Zement trocken gemischt, u. dann eine Mischung von 8 Teilen $Ca(OH)_2$, 7 Teilen W. u. 0,446 Teilen Alkalisilicat zugegeben. (**E. P. 249 720** vom 12/1. 1926, ausg. 22/4. 1926.) Kühling.

James William Fitzgerald, Jacksonville, übert. von: **Andrew Merille White**, Colonial Beach, V. St. A., *Betonmassen.* Gewaschener Sand wird mit W. gesätt., die dem W. entsprechende Menge Portlandzement zugegeben, die M. unter weiterem Zusatz von W. in Formen gegossen, durch Schütteln o. dgl. die Hauptmenge der eingeschlossenen Luft verdrängt, die Formen in feuchten Sand eingebettet u. längere Zeit stehen gelassen. Hierauf wird die Sandhülle entfernt, überschüssiges W. abgezogen u. die M. getrocknet. (**Can. P. 255 588** vom 4/7. 1924, ausg. 17/11. 1925.) Kühling.

L. S. van Westrum, Westminster, *Bituminöse Bindemittel für Holz, Stein, Kautschuk usw.*, bestehend aus Kalkmörtel, Zement, Gips u. dgl. im Gemisch mit bituminöser Seife (mit wenigstens 50% Bitumen). (**E. P. 247 238** vom 12/8. 1924, ausg. 11/3. 1926.) Kausch.

Comptoir Technique Albert Knaff und **Léon Mayer**, Luxemburg, *Feuerfeste Massen.* Mineralstoffe werden zu Körnern verschiedener Größe zerkleinert, diese nach ihrer Größe sortiert u. mit zerkleinertem festem Pech als Bindemittel geformt. Man vermeidet die Entstehung von Hohlräumen. (**F. P. 603 874** vom 30/9. 1925, ausg. 24/4. 1926. Luxemb. Priorr. 30/9. 1924. u. 2/7. 1925.) Kühling.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Rudolf Schenck, *Eisen, Kohlenstoff und Sauerstoff in ihren wechselseitigen Beziehungen.* Vf. führte Verss. aus über die Gleichgewichte, die sich bei den Umsetzungen zwischen den Oxyden des Fe, dem Metall, seinem Carbid, CO, CO_2 u. C einstellen, sowie über die Gleichgewichte zwischen Fe, Fe_3C, CH_4 u. H. Zunächst wurde festgestellt, daß als O_2-haltige Phasen nicht nur die reinen Verbb. FeO u. Fe_3O_4 sondern auch feste Lsgg. beider sowie Lsgg. von Oxyden in metall. Fe vorkommen. Wahrscheinlich existiert auch ein Suboxyd, das aber nur unterhalb 720° beständig ist. — Die Zementation des Fe durch CO wird durch Oxydation gestört, so daß die unmittelbare Messung der Gleichgewichte Fe, Fe_3C, CO/CO_2 nicht möglich war. Es wurden daher die Gleichgewichte Fe, Fe_3C, CH_4/H_2 gemessen u. daraus die Gleichgewichte Fe, Fe_3C, CO/CO_2 berechnet. Aus den Verss. ergaben sich gleichzeitig die Bedingungen der indirekten Zementation des Fe durch CO u. durch CH_4, sowie die der direkten Zementation durch C in Ggw. von CO, bezw. CH_4 u. H_2. Die Messungen bei u. unterhalb 600° ergaben auch die wahrscheinliche Existenz eines Percarbides, welches einen höheren C-Dampfdruck besitzt als Fe_3C u. C. Die hieraus gezeitigte Möglichkeit aus

$CO + H_2$ höhere flüssige Kohlenwasserstoffe zu gewinnen, wurde experimentell verfolgt u. bestätigt. — Bei der Lsg. der Fe-Carbide in Säuren wurde festgestellt, daß die C-Abscheidung durch Ggw. von Ferroionen begünstigt wird. — Um die Oxydations- u. Zementationsvorgänge bei der Einw. von CO auf Fe genau zu erkennen, wurden innerhalb der Tempp. von 550—1000° in Abständen von 50° die Gleichgewichtsisothermen bei verschiedenen Gasdrucken u. verschiedenen Zuss. der CO/CO_2-Atmosphäre aufgestellt. Die äußerste Grenzkurve nach der Seite hoher CO-Konzentrationen zeigte große Ähnlichkeit mit älteren Angaben über die Abhängigkeit der Gaszusammensetzung von der Temp. im Hochofen. — Auch die Gleichgewichte der Erzfrischvorgänge sind aus den aufgestellten Diagrammen ersichtlich. Entweder sind hierbei 2 Oxydphasen mit einer carbidhaltigen oder eine Oxydphase mit 2 carbidhaltigen u. C nebeneinander beständig. (Stahl u. Eisen **46**. 665—82. Münster i. W.) LÜDER.

S. C. Spalding, *Wirkung des Wiederanlassens von kaltgewalzten Barren.* Es werden die Unterss. an 3 Stählen mitgeteilt, einem Mn-Stahl: 0,28% C, 0,96—1,44% Mn, 0,06% P, 0,05% S u. 0,05—0,19% Si, einem Ni-Stahl: 0,25% C, 0,60% Mn, 0,015% P, 0,011% S, 0,23% Si u. 3,37—3,81% Ni u. einem Cr-V-Stahl: 0,27% C, 0,75% Mn, 0,012% P, 0,026% S, 0,37% Si, 0,95% Cr u. 0,19% V. Die warm gewalzten Barren wurden von 3 verschiedenen Größen in einem Arbeitsgang auf eine Größe gebracht. So wurden 3 verschieden starke Beträge der Kaltbearbeitung erhalten. Es wurden die mechan. Eigenschaften u. die elektr. Leitfähigkeit nach der Warmwalzung, der Kaltwalzung, der Kaltwalzung u. dem Wiederanlassen u. nach der Abschreckung u. dem Wiederanlassen u. auch nach der Kaltwalzung untersucht. Allgemein ergab sich dabei folgendes: Der Fließpunkt des Mn-, des 3,50% Ni- u. des Cr-V-Stahls wird beträchtlich durch die Kaltwalzung u. das Wiederanlassen auf 315° erhöht. Die Zugfestigkeit wird nur wenig verbessert, während die Duktilität u. Kerbschlagzähigkeit etwas nachläßt. Bei 540° u. 595° erhalten der Fließpunkt u. die Zugfestigkeit ihre Anfangswerte wieder, während die Duktilität u. die Werte der Kerbschlagproben bedeutend über ihre Anfangswerte steigen. Wiederanlassen über 595° verursacht ein schnelles Fallen des Fließpunktes u. der Zugfestigkeit u. ein Ansteigen der anderen Werte. Die Cr-V-Stähle benötigen eine höhere Wiederanlassungstemp., um ihre n. physikal. Eigenschaften wieder zu erlangen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **9**. 685—716. 780. Halcomb Steel Co., Syracuse [N. Y.].) WILKE.

W. L. Fink und **E. D. Campbell**, *Einfluß der Wärmebehandlung und des Kohlenstoffgehaltes auf die Struktur der reinen Eisen-Kohlenstofflegierungen.* X-Strahlenbilder wurden von einer Reihe Legierungen mit wechselndem C-Gehalt aufgenommen u. die Änderungen im α-Fe-Gitter, die Ggw. von γ-Fe-Linien, die Änderungen im γ-Fe-Gitter u. die Ggw. von Kohlenstofflinien beobachtet. Dabei wurde eine raumzentrierte, tetragonale Struktur, die bisher nicht beobachtet worden war, in hoch C-haltigen u. im W. abgeschreckten Stählen festgestellt. Die Ergebnisse sind kurz zusammengefaßt wie folgt: Die Änderungen in den Dimensionen des α-Fe-Gitters, die während des Erhitzens stattfinden, sind gering (ungefähr 0,0—0,3%) u. sind eine Funktion des C-Gehaltes u. der Wärmebehandlung. Die Seite des Einheitswürfels wächst langsam mit dem C-Gehalt, aber diese Änderung ist nicht über das ganze Gitter gleichmäßig. Auch das γ-Fe-Gitter ändert sich mit dem C-Gehalt u. der Wärmebehandlung. Je höher der C-Gehalt u. je stärker die Abschreckung, um so größer ist der Einheitswürfel. Die oben erwähnte neue Struktur wurde bei starkem Abschrecken von eutektoidem u. übereutektoidem Eisen erhalten. Bei 1,50% C ist der Wert für a 2,85 u. für c 3,02Å-E. Dieses tetragonale Gitter ist bei niedrigen Tempp. weniger beständig, als das γ-Fe-Gitter u. verschwindet beim Anlassen auf 100°, während γ-Fe erst bei 200° u. bei dem Versuchsstück mit 1,50% C sogar bei dieser Temp. noch nicht vollständig verschwindet. Carbide geben aus noch nicht bekannten Ursachen im allgemeinen keine Linien, nur

beim Anlassen von hoch C-haltigem Fe erhält man Carbidlinien. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **9**. 717—54. 780.) WILKE.

P. M. Bonnerup, *Herstellung von Eisenschwamm in Australien.* Der Eisenschwamm wird zur Entziehung von O_2 aus dem Cu benötigt. Es wird die Herst. nach einem Blasverf. besprochen, zu welchem keine besonders hochprozentigen Erze nötig sind. (Eng. Mining Journ.-Press **121**. 889—91.) ENSZLIN.

John W. Bolton, *Phosphor beeinflußt die Qualität des Graugußeisens.* I. Eine allgemein verständliche Bekanntmachung mit dem Schrifttum an Hand von einigen Mikrographien. (Foundry **54**. 378—82.) WILKE.

Herbert M. Ramp, *Warum ist Grauguß porös?* Einige Anweisungen gibt Vf. auf Grund seiner Beobachtungen im Graugußbetrieb. (Foundry **54**. 354—55.) WILKE.

R. E. Kerslake, *Schmiedbarkeit von Stahl mittels der Brinellmaschine bestimmt.* Zur schnellen Unters. wurde eine qualitative Probe ausgearbeitet. Die Kugel bei der Brinellmaschine wird durch einen gehärteten Stahldorn ersetzt u. das Verh. des Probestücks beim Eindringen dieses Dorns festgestellt. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **9**. 773—76. Steel Products Co., Cleveland.) WILKE.

A. S. Schott, *Die Bleiraffination nach dem Harrisverfahren.* Vf. gibt eine genaue Beschreibung des Harris-Verf., welches vor anderen Pb-Raffinationsverff. den Vorzug hat, das gesamte Pb als raffiniertes Metall anszubringen u. auch d e Verunreinigungen Pb-frei zu gewinnen. Das geschmolzene Werkblei wird bei 400° in ein geschmolzenes Salzgemisch aus $NaNO_3$ + NaOH + NaCl eingerührt, wodurch As, Sb u. Sn, aber kein Pb oxydiert werden u. verschlackt werden. Die geschieht in einem besonderen Apparat, der beschrieben wird. Dann erfolgt die Entsilberung des Pb nach PARKES. Das enthaltene Zn wird darauf durch nochmalige Behandlung im Harrisapparat (aber ohne $NaNO_3$-Zusatz) entzogen. Die erhaltenen Schlacken werden mit h. W. gelaugt, wobei das Antimoniat unlöslich bleibt u. die übrigen Bestandteile durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden können. Die verbleibende NaOH-NaCl-Lauge wird verdampft, der Rückstand wieder als Schlackenbildner benutzt. Die erhaltenen As-, Sb- u. Sn-Verbb. sind, wie die mitgeteilten Analysen zeigen, prakt. frei von Pb. (Metall u. Erz **23**. 306—15. Berlin.) LÜDER.

K. Arndt, *Über die Elektrolyse der Leichtmetalle.* Vf. schildert die Grundlagen der *Schmelzelektrolyse* u. beschreibt im besonderen die Gewinnung von *Al* u. *Mg* in den modernen techn. Betrieben. Auch die neuesten Verff., nämlich die Gewinnung von 99,9%ig. Al u. die Mg-Elektrolyse aus Fluorid sind berücksichtigt. (Metall u. Erz **23**. 302—06. Berlin.) LÜDER.

Kurt Illig, *Beryllium und seine Herstellung.* Vf. gibt eine Übersicht über den Stand der Forschung u. Herstellung auf Grund von früheren Arbeiten, Patenten u. eigener Unterss. Die Gewinnung großer Reguli mit 99,9% Reinheit ist durch Schmelzflußelektrolyse gelungen. Verss. mit Be-Legierungen sind im Gange. (Ztschr. f. Metallkunde **18**. 159—60. Berlin-Wilmersdorf.) LÜDER.

G. Malcolm Dyson, *Metallurgie und Anwendungen von Vanadium und Titan.* Eine kurze Übersicht über die Verteilung der Erze, Gew., Eigenschaften u. Anwendungen, besonders in der Fe-Industrie. (Chem. Age **14**. Monthly Metallurgical Section 33—35.) WILKE.

—, *Zinkjodid für die Silberverhüttung. Herstellung aus verzinktem Schrott.* Zur techn. Herst. von ZnJ_2 kann an Stelle von Zn-Schrott verzinkter Eisenschrott verwendet werden. (Chem. Trade Journ. **78**. 588.) JUNG.

G. Pellerin, *Gegenstände aus Gold und Silber für Goldschmiederei und Schmucksachenherstellung und deren Untersuchung.* Beschreibung, Zus. u. *Untersuchungs*verff. der wichtigsten Legierungen. (Bull. Sciences Pharmacol. **33**. 101—10.) GD.

W. Kroll, *Vergütbare Aluminiumlegierungen.* Um die im Duralumin wirksamen Metalle Cu, Mg, Si durch andere zu ersetzen, hat Vf. eine Reihe von Verss. gemacht.

Es ergab sich, daß das Cu durch Ag (vorzugsweise 6%) ersetzt werden kann. Setzt man an Stelle des Mg die Metalle Li, Rb, Cs, erhält man geringe Alterungen, die die Wrkg. des Mg nicht erreichen. Dagegen sind K, Na, Ca, Ba, Sr, Y, La u. Ce bezüglich der Alterung völlig unwirksam. Von diesen sind Ca, Sr, Ba in niedrigem Zusatz ohne Einfluß auf die Festigkeit Lantal-ähnlicher Legierungen, verringern lediglich die Dehnung. Na, K, Li, Rb, Cs stören die Dehnung nicht, sondern erhöhen die Festigkeit in geringem Grade. Die Erdmatelle Y, La, Ce stören bei höheren Zusätzen beträchtlich, unterhalb 0,5% verbessern sie die Walzbarkeit. (Metall u. Erz **23**. 225—30. Luxemburg.) LÜDER.

A. Mallock, *Härte von Kupfer-Zinn-Legierungen.* (Vgl. Nature **117**. 117; C. **1926**. I. 1919.) Die *Härte* von Cu-Sn-Legierungen verschiedener Zus. ist bestimmt worden, u. die Härtekurve ist gezeichnet. Das Maximum der Härte (220 t pro Quadratzoll) besitzt die Legierung mit 30% Sn. Kleine Mengen der Legierungen konnten durch Zusammenschmelzen der Komponenten unter Borax in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glas mittels Gebläse, dem etwas O_2 zugeführt wurde, erhalten werden. (Nature **117**. 787—88. Exeter.) JOSEPHY.

L. Sterner-Rainer, *Einige Eigenschaften der Legierungen Au-Ag-Cu.* Vf. hat von 45 Au-Ag-Cu-Legierungen, die techn. Bedeutung haben, die Schmelzpunkte, Haltepunkte u. Erstarrungspunkte, ferner von über 70 Legierungen die Brinellhärte, Proportionalitätsgrenze, Bruchspannung u. Bruchdehnung im ausgeglühten u. abgeschreckten Zustande sowie nach Reckungen durch Auswalzen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Zahlentafeln u. in Dreiecksdiagrammen zusammengestellt. (Ztschr. f. Metallkunde **18**. 143.—48. Wien.) LÜDER.

R. T. Rolfe, *Lagermetalle.* Nach einer allgemeinen Übersicht über diesen Gegenstand wird auf die Überlegenheit der Legierungen mit Sn als Grundmetall über die mit Pb als Grundmetall hingewiesen; besonders das Sn-Sb-Pb-Eutektikum mit dem F. 177° macht die Pb-haltigen Lagermetalle für hohe Tempp. ungeeignet. Es wird dann gezeigt, daß durch Änderung der Abkühlungsgeschwindigkeit, der Gußtemp. usw. beträchtliche Änderungen in der Struktur u. den Eigenschaften entstehen können. Außerdem wird auf den Einfluß der Hammerbearbeitung auf die Bestandteile der Legierung hingewiesen. (Metal Ind. [London] **28**. 317—18. 441—43.) WILKE.

E. Schor, *Überziehen nichtmetallischer Gegenstände mit Metall.* Stark poröse Gegenstände werden in trockenem Zustande 30 Min. in eine Schmelze von 1,35 kg Carnaubawachs u. 3,15 kg Paraffinwachs getaucht, nach dem Trocknen dünn mit Schellack überzogen u. nach nochmaligem Trocknen zweimal mit folgender Mischung bestrichen: 1—3 Teile Bronzierfl., 2—3 Teile Lackfl. u. etwa 71 g Bronzepulver für Verkupferung. In 4—5 Std. kann dann verkupfert werden. Sind die Gegenstände wenig porös, so erhalten sie einen 2-maligen Schellacküberzug u. werden mit der obigen Bronzierungsfl. überzogen. Das Cu-Bad enthält 680 g $CuSO_4$, 170 g H_2SO_4, 4,5 l W. u. 0,45 kg Oxalsäure auf 450 l Lsg. Wichtig ist eine Bewegung der Badfl. durch Einblasen von Luft. (Metal Ind. [New York] **24**. 192. New York.) WILKE.

S. W. Miller, *Sauerstoff-Acetylenschweißung von Kupfer.* Kupfer wird durch den geringen O_2-Gehalt beim Erhitzen brüchig u. hat gerade unter dem F. prakt. keine Festigkeit mehr, so daß kurz nach der Schweißung, wenn irgendein Zug in der Umgebung der Schweißstelle ist, Sprünge entstehen. Bei mit Si desoxydierten Cu, das seine Festigkeit auch bei höherer Temp. behielt, konnten gute Schweißungen ausgeführt werden. (Acetylene Journ. **27**. 533—36. Long Island City, N. Y., Union Carbide and Carbon Research Laboratories.) WILKE.

H. Bablik, *Über die Beurteilung der Güte einer Verzinkung.* Vf. gibt einen allgemeinen Überblick über den Stand der Verzinkung. Er weist darauf hin, daß das Zinkblumenaussehen für die Güte einer Verzinkung keinen Maßstab abgeben kann, u. daß die Stärkebest. des Überzuges nach der Methode BAUER zu ergänzen ist durch

eine Unters. auf Porenfreiheit (mit 2%ig. H_2SO_4 + 1% Kaliumferricyanid), auf Reinheit des Überzuges (Geschwindigkeit der H_2-Entw. in Säure) u. auf Biegefähigkeit. — Anschließend Meinungsaustausch. (Korrosion u. Metallschutz **2**. 89—95. Wien.) WIL.

P. K. Fröhlich, *Der amphotere Charakter der Gelatine.* Nach Schilderung des amphoteren Charakters wird die Wrkg. des Zusatzes von Gelatine oder Leim bei der Cu-, Zn- u. Ni-Plattierung besprochen. (Korrosion u. Metallschutz **2**. 107—08.) WILKE.

Ernest Sydney Hedges, *Korrosion an der Flüssigkeitsoberfläche.* Die Erscheinung, daß Metalle, die teilweise in eine korrodierende Lsg. eintauchen, etwas oberhalb der Berührungslinie Metall-Fl.-Luft besonders schnell angefressen werden, läßt sich allgemein weder durch die schützende Wrkg. der abwärts sinkenden Reaktionsprodd., noch durch die depolarisierende Wrkg. des Luftsauerstoffs erklären. Die Erscheinung tritt nämlich bei der Auflösung von *Zn* in verd. HCl, H_2SO_4 u. HNO_3, *Mg* in n. HCl, NH_4Cl, verd. H_2SO_4 u. HNO_3, *Al* in NaOH u. HCl, wo durch die Gasentw. die Reaktionsprodd. nach oben geführt werden, gleichfalls auf, auch in einer H_2-Atmosphäre, sowie, beim Eintauchen von *Cu* oder *Fe* in starke HNO_3, die ein besserer Depolarisator ist als atmosphär. O_2. Fe in HCl gibt den Effekt kaum, Fe in HCl + HNO_3 sehr deutlich. Vf. nimmt an, daß die dünne Haut von Fl., die an dem Metall emporkriecht, der Sitz der erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit ist. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 831—33. London, Univ.) KRÜGER.

Robert J. Mc Kay, *Korrosion durch elektrolytische Konzentrationsketten.* Vf. wendet sich gegen die Einwände LIEBREICHs (Korrosion u. Metallschutz **1**. 67; C. **1925**. II. 2024), besonders bemängelt er die Anwendung des Kaliumferricyanids bei seinen Verss., das als Depolarisator wirke u. daher die Verss. unter anderen Bedingungen vor sich gehen lasse als es n. der Fall ist. (Metal Ind [London] **28**. 434.) WILKE.

W. H. J. Vernon, *Untersuchung über die atmosphärische Korrosion der Nichteisenmetalle.* Über eins der Teilgebiete der Korrosion, die Trübung der Metalloberfläche durch atmosphär. Korrosion, läßt sich nach Verss. des Vfs. ein abschließendes Urteil fällen. An Cu, Zn, Zn-Cu-Legierungen, Ag u. auch zwecks Erzielung von Vergleichswerten an Fe u. Ni wurden die Unterss. ausgeführt. Die benutzte Luft war mit Feuchtigkeit ungesätt. Kellerluft, mit Feuchtigkeit gesätt. Luft, Küchenatmosphäre u. freie Atmosphäre auf einem Dache. Einzelheiten sind in der Arbeit nachzusehen. (Korrosion u. Metallschutz **2**. 103—06.) WILKE.

G. Ross, Saltillo, Mexiko, *Rösten von Erzen.* Die gerösteten Erze werden magnet. oder elektrostat. in vollkommen u. unvollkommen geröstete Anteile geschieden, die letzteren mit frischen Erzen gemischt u. die Mischung geröstet. (**E. P. 248 704** vom 11/11. 1925. Auszug veröff. 25/5. 1926. Prior. 9/3. 1925.) KÜHLING.

Herbert E. Wetherbee, übert. an: **Richard F. Grant** und **Howard M. Hanna**, Cleveland, V. St. A., *Herstellung von Eisenschwamm.* Eisenlsgg. werden mittels Na_2CO_3 gefällt, das niedergeschlagene $Fe(OH)_2$ oder $Fe(OH)_3$ erschöpfend ausgewaschen, mit fein gepulverter Kohle, Rohöl o. dgl. gemischt, die Mischung erhitzt u. unter Luftabschluß abgekühlt. Das Erzeugnis dient zum Zementieren von Kupferlsgg. (**A. P. 1 581 898** vom 13/6. 1924, ausg. 20/4. 1926.) KÜHLING.

Joseph J. Mascuch, East Orange, und **William M. Cox**, New York, *Elektroplattieren von Stahl.* Der Stahl wird mechan. geglättet, gereinigt, elektr. mit Ni plattiert, erhitzt, um eingeschlossenen H_2 zu entfernen, gehärtet u. poliert. (**Can. P. 256 035** vom 18/5. 1925, ausg. 8/12. 1925.) KÜHLING.

K. Emmel und **Thyssen & Co., A.-G.**, Mülheim, Ruhr, *Eisen oder Stahl.* C-armes Fe wird mit Roheisen oder unter Zusatz von Si, Mn o. dgl. im Kupolofen mit einer geeigneten Menge Kohle verschmolzen, wobei die Menge des Gebläsewindes u. seines Druckes der verwendeten Kohlemenge u. dem gewünschten C-Gehalt des Erzeugnisses

angepaßt wird. (**E. P. 249 800** vom 11/6. 1925. Auszug veröff. 5/6. 1926. Prior. 24/3. 1925.) KÜHLING.

C. J. G. Aarts, Brüssel, *Zinkdestillation.* Die Dämpfe des dest. Zn werden in Mischung mit CO durch ein senkrechtes langes Rohr geleitet, das von einer Anzahl von Kühlschlangen umgeben ist. In diesem Rohr wird ein Teil des Zn gegebenenfalls nach Red. durch das CO verflüssigt u. sammelt sich am Boden des Rohrs unterhalb der Eintrittsstelle der mit CO gemischten Zinkdämpfe. Der nicht verflüssigte Zinkstaub u. nicht reduziertes ZnO wird in einem angeschlossenen Raum kondensiert, in den heißesten Teil des senkrechten Rohrs zurückgeleitet u. unterliegt von neuem der Einw. des CO. (**E. P. 249 123** vom 10/3. 1926. Auszug veröff. 25/5. 1926. Prior. 10/3. 1925.) KÜHLING.

S. Field, London, **E. F. Petersson**, Westminster, **W. E. Harris**, London, und **Metals Extraction Corp. Ltd.**, Westminster, *Aufarbeitung von Schwefelzinkerzen.* Die Erze werden geröstet, wobei auf Entstehung einer kleinen Menge $ZnSO_4$ hingearbeitet wird u. dann mittels einer h. sauren elektrolysierten Lsg. ausgezogen. Die letzten nicht verbrauchten Anteile Säure werden mittels Zinkstaub, ZnO o. dgl. neutralisiert, dann unter Rühren u. Erhitzen überschüssige Kreide u. PbO_2 u. MnO_2 enthaltender Anodenschlamm hinzugefügt, um SiO_2 u. Fe zu fällen. Nach Filtration wird mittels $HgSO_4$ u. Zinkstaub Cu, Cd, As, Sb, Co u. Ni gefällt. Zwecks endgültiger Reinigung wird die Lsg. wieder schwach angesäuert, mit Zinkstaub o. dgl. behandelt u. elektrolysiert. Um die B. von Ferriten u. Manganiten möglichst zu vermeiden, kann auch bei mindestens 650° so lange geröstet werden, bis die Hauptmenge des Schwefels oxydiert ist u. dann bei derselben Temp. mit Dampf behandelt werden. (**E. PP. 249 609** u. **249 764** vom 29/12. 1924, ausg. 22/4. 1926.) KÜHLING.

Orkla Grube-Aktiebolag, Lökken Verk, Norwegen, *Fällen von Kupfer.* Cu wird aus Lsgg. mittels Kupferlegierungen gefällt, welche Zn, Pb o. dgl. oder mehrere dieser Metalle enthalten, z. B. mittels Messingabfall. Das Verf. kann zur Anreicherung von Cu u. Zn enthaltenden Lsgg. an Zn dienen, aus den Erzeugnissen fällt man das Zn z. B. elektrolyt. (**E. P. 248 724** vom 16/2. 1926. Auszug veröff. 25/5. 1926. Prior. 6/3. 1925.) KÜHLING.

Victor Evers Hybinette, Monrovia, V. St. A., *Aluminiumlegierungen,* welche mehr als 90% Al, Ni oder Co oder beide, ein oder mehrere Metalle der Chromgruppe, Cr, Mo, W u. gegebenenfalls Fe, Mn u. Cu als Härtungsmittel enthalten. Besonders günstige Eigenschaften besitzt eine Legierung, welche neben Al enthält 1,5% Ni, 0,15% Cr, 0,15% W, 0,15% Mo, 0,3% Cu, 0,2% Mn u. 0,55% Fe. Zur Herst. schm. man zunächst die Schwermetalle zusammen u. gießt die Schmelze in das geschmolzene Al. (**A. P. 1 579 481** vom 22/1. 1925, ausg. 6/4. 1926.) KÜHLING.

Rail Welding and Bonding Co., übert. von: **Robert R. Applegate** und **John B. Austin**, Cleveland, V. St. A., *Autogenes Verschweißen von Kupfer und Kupferlegierungen mit Stahl oder Eisen.* Zum Verbinden dient ein etwa 0,25% Si enthaltender Lötstab. Der Gehalt an Si bewirkt Entgasung des Kupfers u. dadurch eine nicht porige u. deshalb haltbarere u. auch die Elektrizität besser leitende Verb. der zu verlötenden Metalle als mit siliciumfreiem Cu erhalten wird. (**A. P. 1 581 417** vom 13/3. 1922, ausg. 20/4. 1926.) KÜHLING.

Canadian General Electric Co., Ltd., Toronto, Kanada, übert. von: **Truman S. Fuller**, Schenectady, V. St. A., *Legierungen.* Die physikal. Eigenschaften von aus Ni, Cu u. Al bestehenden Legierungen werden durch aufeinanderfolgendes Erhitzen auf Tempp. von etwa 1000° u. niedere, bei etwa 600° liegende Tempp. verbessert. (**Can. P. 255 964** vom 2/3. 1925, ausg. 1/12. 1925.) KÜHLING.

International Nickel Co., New York, übert. von: **W. A. Mudge**, Huntington V. St. A., *Hitzebehandlung von Legierungen.* 0,1—17% Al u. 1—90% Cu enthaltende Legierungen des Ni, welche auch kleine Mengen von Fe, Mn oder C enthalten können,

werden gegebenenfalls wiederholt, auf Tempp. über 300°, von 300—550°, 550—675°, 675—830° oder mehr als 830° erhitzt u. langsam oder rasch abgekühlt. Das Verf. soll die physikal. Eigenschaften der Legierungen verändern bezw. verbessern. (**E. P. 250 194** vom 4/3. 1926, Auszug veröff. 9/6. 1926. Prior. 31/3. 1925.) Kühling.

Henry S. Geery, Stamford, übert. von: **William Hoxie**, White Pigeon, V. St. A., *Flußmittel für Lötzwecke*, bestehend aus einer innigen Mischung von pulverförmigem Borax, Fe_2O_3, $NaHCO_3$ u. NH_4Cl bezw. Borax, Fe_2O_3, Na_2CO_3 oder $NaHCO_3$, $CaSO_4$ u. NH_4Cl. (**A. PP. 1 581 446** vom 26/5. 1924, u. **1 581 447** vom 19/3. 1925, ausg. 20/4. 1926.) Kühling.

John Harris, Cleveland, Ohio, *Gasförmiger Brennstoff.* Ein zum *Schneiden von Metall* geeigneter Brennstoff entsteht, wenn man Wassergas mit gewöhnlichem käuflichen Ä. mischt, u. zwar im Verhältnis von mindestens $2^1/_2$ Vol. zu höchstens 5 Vol. Ä. (**A. P. 1 584 291** vom 6/12. 1923, ausg. 11/5. 1926.) Kausch.

Chemical Treatment Co., Inc., übert. von: **Colin G. Fink**, New York, *Herstellung von Chrombelägen auf elektrolytischem Wege.* Der mit dem Chrombelag zu versehende Gegenstand wird als Kathode geschaltet. Als Elektrolyt dient eine wss. Lsg., welche mindestens 150 g CrO_3 je 1 enthält, aber auch stärker, gegebenenfalls gesätt. sein kann u. außer der CrO_3 einen sogenannten Katalysator enthält, d. h. eine l., saure oder bas. Verb., welche einen Sulfat-, Phosphat- oder Boratrest oder ein F-Atom enthält. Die Menge dieses Zusatzes soll nicht mehr als 5 g je 250 g CrO_3 bezw. 10 g je 500 g CrO_3 betragen. Elektrolysiert wird bei 15—40° mit Stromstärken von $^1/_4$ bis 1 Amp. je Quadratzoll. An der Kathode soll ein dünner Film von H_2 erzeugt werden. (**A. P. 1 581 188** vom 19/12. 1925, ausg. 20/4. 1926.) Kühling.

G. Michel, Bagneux, Frankreich, *Überziehen von Metallen*, wie *Mg, Al, Ca* usw., oder Legierungen dieser zum Schutz gegen Atmosphärilien mit einer Schicht eines Phenols oder einer Phenol enthaltenden Verb. (**E. P. 249 484** vom 10/2. 1926, ausg. 28/5. 1926. Prior. 20/3. 1925.) Kausch.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

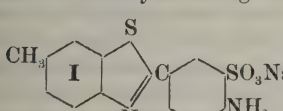
Hans Hadert, *Der Ruß. Eigenschaften, Herstellung, Verwendung.* (Chem.-Ztg. **50**. 379—82. 434—35. Leipzig.) Jung.

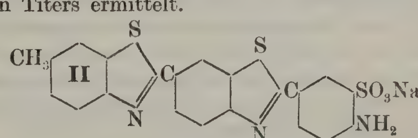
R. H. Monk und **G. Whillemore**, *Herstellung und Eigenschaften des Titanoxyds.* Die Aufbereitung des Ilmenits wird beschrieben. Die Gewinnung des TiO_2 geschieht durch Erhitzen dieses Minerals auf 120—250° mit H_2SO_4. Die Lsg. wird mit W. behandelt, das Fe^{III} zu Fe^{II} reduziert u. das ausgefallene $TiO_2 \cdot aq$ gewaschen u. getrocknet. Ein anderes Verf. benützt die Flüchtigkeit des $TiCl_4$. Das dabei entstehende $FeCl_3$ wird auf Elektrolyteisen verarbeitet. Oder es wird aus dem Mineral ein Teil des Fe zu metall. Fe reduziert u. durch $FeCl_3$ herausgelöst. Es bleibt das Ti als TiO_2 zurück. Zur Verwendung als Farbe muß das TiO_2 fein krystallin sein. Es wird deshalb mit anderen Stoffen, deren Wirkungsweise noch nicht genügend aufgeklärt ist, erhitzt. Zum Trocknen bei niederer Temp. wird $ZnCl_2$, $MgCl_2$ oder ähnliche, bei höherer Temp. NaCl, Na_2SO_4, Na_2SiO_3, $CaCO_3$, Ca-Acetat oder -Phosphat zugesetzt. Als Farbe findet es mit $BaSO_4$ oder ZnO vermischt Verwendung. Diese Farben sind nicht giftig. Vergleich mit der Deckkraft anderer Farben. (Moniteur scient. [5] **16**. 127—32.) Ensz.

Paul Ruggli und **Sal. Max Pestalozzi**, *Über die Baumwollaffinität von Derivaten des Dehydrothiotoluidins und Primulins.* V. Mitt. *über Färbevorgänge.* (IV. vgl. Helv. chim. Acta **7**. 1013; C. **1925**. I. 576.) Vff. bestimmen das Aufziehvermögen der vom *Dehydrothiotoluidin* u. *Primulin* sich ableitenden Farbstoffe durch 1-std. Kochen von 5 g abgekochter Baumwolle in Strangform mit einer Lsg. von 0,15 g Farbstoff in 100 ccm W. u. Analyse der zurückbleibenden Flotte u. geben die Aufziehwerte in Prozenten der ursprünglichen Gesamtsubstanz an. Gleichzeitig wird die Abziehbarkeit des Farbstoffes durch Einlegen der gefärbten, kaltgespülten Stränge in 100 ccm

sd. dest. W. u. 24 Stdn. langes Liegenlassen in dem erkaltenden W. ermittelt. Als Baumwollaffinität wird der Wert: Aufziehvermögen minus Abziehbarkeit definiert. Vom *dehydrothiotoluidinsulfosauren Na* (I) zog auch bei Zusatz von 1 g wasserfreiem Na_2SO_4 (20%) bezogen auf Baumwolle) nur 0,5% auf. Von dem hellgelben *Benzoylderiv.* zogen 6%, bei Ggw. von Na_2SO_4 30% auf. Das *m-Nitrobenzoylderiv.* (wl. Verb.) zeigte eine Aufziehbarkeit (Aufz.) von 11%, mit Na_2SO_4 von 34%, u. eine Abziehbarkeit (Abz.) von 8,8%, mit Na_2SO_4 von 17,2%. *m-Aminobenzoylderiv.* (ll. Verb.): Aufz. 18%, mit Na_2SO_4 27%, Abz. 2,5%, mit Na_2SO_4 10,2%. *Primulin* (Sandoz.) (II): Aufz. 15%, mit Na_2SO_4 42%, Abz. 1,5%, mit Na_2SO_4 12,5%. *Mimosa Z.* techn. (Geigy): Aufz. 4%, mit Na_2SO_4 5%, Abz. 1,2%, mit Na_2SO_4 2,2%. *Primulin-Mimosa*: Aufz. 10,3%, mit Na_2SO_4 12,3%, Abz. 0,1%, mit Na_2SO_4 3,6%. *Chloramingelb G* (Sandoz.), rein: Aufz. 8,6%, mit Na_2SO_4 17,1%, Abz. 0,1%, mit Na_2SO_4 3,4%. *Chloramin* gelb „*FF*", rein (Sandoz.): Aufz. 10,4%, mit Na_2SO_4 26,1%, Abz. 0,2%, mit Na_2SO_4 1,6%. Dasselbe Präparat *techn.*: Aufz. 14,3%, mit Na_2SO_4 22,1%, Abz. 4,8%, mit Na_2SO_4 11,5%. *Oriol* für Druck (Geigy): Aufz. 12,1%, mit Na_2SO_4 18,7%, Abz. 0,5%, mit Na_2SO_4 2,3%. *Oriol extra konz.* (Geigy): Aufz. 10,4%, mit Na_2SO_4 22,5%, Abz. 0,3%, mit Na_2SO_4 1,0%. *Erika B.* (Sandoz.): Aufz. 12,2%, mit Na_2SO_4 21,0%, Abz. 5,5%, mit Na_2SO_4 11,8%. *Erika G. extra* (Sandoz.): Aufz. 8,0%, mit Na_2SO_4 20,3%, Abz. 4,0%, mit Na_2SO_4 12,6%. *Dianilgelb R.* (Höchst): Aufz. 3,0%, mit Na_2SO_4 8,9%, Abz. 0%, mit Na_2SO_4 4,9%. *Dianilgelb 3 G.* (Höchst): Aufz. 3,7%, mit Na_2SO_4 5,4%, Abz. 0,4%, mit Na_2SO_4 0,8%. *Kongorot*, rein: Aufz. 30,6%, mit Na_2SO_4 64,0%, Abz. 0,1%, mit Na_2SO_4 8,0%. *Kongo techn.*: Aufz. 35,5%, mit Na_2SO_4 63,5%, Abz. 0,4%, mit Na_2SO_4 5,1%.

Die wl. Verbb. mit hohem Aufziehungsvermögen werden durch W. stark abgezogen. Monoazofarbstoffe, die sich vom Primulin ableiten, zeigen gegenüber den entsprechenden Dehydrothiotoluidinderivv. eine größere Festigkeit auf der Faser. Das hochdisperse Erika wird dementsprechend von W. stark abgezogen. Der Salzzusatz wirkt bei allen Verss. qualitativ dispersitätsvermindernd. Die Festlegung der Baumwollaffinität als einer nur annähernd bestimmten physikal. Konstanten ist wegen ihrer Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad nur unter Berücksichtigung dieser Eigenschaft möglich. — Die Best. des Mol.-Gew. des aus A. umkryst. Primulins wurde in neutraler oder schwach alkal. Lsg. in einer mit Leuchtgas gefüllten Glasstöpselflasche durch Titrieren der Aminogruppe mit $^1/_{10}$-n. Nitritlsg. im Überschuß u. Rücktitration des Nitrits mit $^1/_{10}$-n. Sulfanilsäure durchgeführt. Das Ergebnis bestätigte Formel **II**. Die Reduzierbarkeit der Azoverbb. wurde durch Einfließenlassen in eine sd. Lsg. von überschüssigem $TiCl_3$ u. Rücktitration des $TiCl_3$ unter tropfenweiser Zugabe von Methylenblaulsg. bekannten Titers ermittelt.





Dehydrothiotoluidinsulfosaures Na (I), aus dem aus W. umkrystallisierten NH_4-Salz durch Kochen mit $^1/_{10}$-n. NaOH. — Farbstoff *Dehydrothiotoluidinsulfosäure* —→ *β-Naphthol*, aus diazotierter Lsg. des *Na-Salzes der Sulfosäure* mit alkal. Lsg. von *β-Naphthol*. — *Benzoyldehydrothiotoluidinsulfosäure*, mit Benzoylchlorid. Zur colorimetr. Unters. der Flotte wurde ein aliquoter Teil mit NaOH verseift, mit HCl u. Nitrit diazotiert u. mit 1-Naphthol-5-sulfosäure gekuppelt. — *m-Nitrobenzoyldehydrothiotoluidinsulfosäure.* — *m-Aminobenzoyldehydrothiotoluidinsulfosäure*, $C_{21}H_{16}O_4N_3S_2Na \cdot 2\,H_2O$, nach D. R. P. 163 040 unter Abänderung der Mengenverhältnisse. — *Mimosa Z konz.*, DTS—N=N—NH—DTS (DTS = Dehydrothiotoluidinsulfosäure); vor der Titration wurde das Verh. des dabei zu erwartenden Spaltungsprod. DTS—NH—NH_2

gegen $TiCl_3$ am Beispiel des *Phenylhydrazins* untersucht u. gefunden, daß $TiCl_3$ auch bei Ggw. von Arylhydrazinen sich ohne Fehler mit Methylenblau zurücktitrieren läßt. — *Primulin-Mimosa,* Pr—N═N—NH—Pr (Pr = Primulin) aus techn. 28,5%ig. Pr nach Diazotieren mit HCl u. Nitrit u. einer Lsg. der gleichen Menge Pr in Na_2CO_3 u. NH_4OH bei 3—5°. — *Chloramingelb „FF" u. G* aus dem techn. Prod. aus W. + A. — *Kongorot* aus hochprozentigem Prod. (Sandoz.) aus W. + A. (Helv. chim. Acta **9**. 364—78. Basel, Anstalt für organ. Chemie.) Lehmann.

H. D. Bruce, *Eine photometrische Methode zur Messung der Deckkraft von Farben.* Die Lichtdurchlässigkeit eines mit der Farbe auf Glas aufgestrichenen Ölfilms wird gemessen. (Department of Commerce. Technologic Papers of the Bureau of Standards **1926**. Nr. 306. 18 Seiten. Sep.) Salmang.

Fritz Kieser in Firma Wilhelm Wünsche, Annaberg, Erzgebirge, *Verfahren zum Bleichen von Textilgut im Packsystem mit kreisender Flotte,* dad. gek., daß dem in das Bleichgefäß eingelegten Bleichgut die Bleichflüssigkeit durch ein über letzterem dauernd bewegtes Zuführungsrohr (Sprengler) tropfenweise oder in dünnen Rieselstrahlen in gleichmäßiger Verteilung zugeführt wird, so daß die Auffallstellen für die Flüssigkeitstropfen dauernd wechseln u. die Bleichflüssigkeit das Bleichgut ohne besondere Saug- oder Druckwrkg. u. ohne B. von Kanälen bis zur gleichmäßigen capillaren Sättigung befeuchtet u. abwärts durchsickert, wobei nur so viel rieselnde Bleichflotte von oben zugeführt wird, als dem Verbrauch durch Abtropfen in dem unteren Teil des Bleichgutes entspricht. Man erzielt bei geringem Flottenverbrauch eine gleichmäßige Bleichung. (**D. R. P. 418 620** Kl. 8 a vom 8/9. 1922, ausg. 6/5. 1926.) Franz.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden (Erfinder: **Curt Philipp**), *Bleichen von Gewebstoffen.* (**D. R. P. 423 464** Kl. 8 i vom 26/10. 1922, ausg. 12/5. 1926. — C. **1926**. I. 1093.) 1903 Franz.

Ferdinand Schoof, Dresden-Kleinzschachwitz, *Verfahren zum Bleichen von exotischen chlorophyllhaltigen Hutstumpen und solchen für Hüte bestimmten Geflechten,* dad. gek., daß vor dem Bleichen die chlorophyllhaltigen Säfte durch Extraktion, z. B. mittels Aceton, Chloroform, Bzl., A., Ä. entfernt werden. Nach dem Entfernen des Chlorophylls werden die Geflechte mit schwefligsauren Salzen oder H_2O_2 gebleicht. (**D. R. P. 426 120** Kl. 8 i vom 7/10. 1924, ausg. 5/3. 1926.) Franz.

Chemische Fabrik Milch Akt.-Ges., Berlin und **K. Lindner**, Oranienburg b. Berlin, *Bleichen von Faserstoffen.* Zur Erleichterung des Netzens setzt man der Bleichfl. geringe Mengen aliphat. substituierte Benzolsulfonsäuren, wie *Palmitobenzolsulfonsäure, Stearotoluolsulfonsäure, Isopropylnaphthalinsulfosäure* oder deren Alkali- oder Erdalkalisalze zu, die genannten Sulfonsäuren können auch beim Bäuchen zugesetzt werden, den Laugen können ferner in W. l. ein- oder mehrwertige Alkohole zugesetzt werden; die erwähnten Sulfonsäuren können auch bei der *Erzeugung von Ätzeffekten* verwendet werden. (**E. P. 246 155** vom 14/1. 1926, Auszug veröff. 17/3. 1926. Prior. 14/1. 1925.) Franz.

Zittauer Maschinenfabrik, Akt.-Ges., Zittau und **Georg Vollert**, Alt Paulsdorf, *Vorrichtung zum Bleichen und Färben von Textilgut im Pack- oder Aufstecksystem mit kreisender Flotte,* bei der das Textilgut (lose Fasern, Kardenband, Kammzug, Garn in Form von Strähnen, Kospen oder Kreuzspulen) sich in abdichtend aufeinandersetzbaren Kästen befindet, dad. gek., daß ein rahmenartiger Bodenkasten u. beliebig viele, darüber angeordnete Aufsetzkästen sowohl als Textilgutträger als auch als Teile des Behandlungsraumes u. des Flottenmisch- u. Heizraumes dienen u. so unter Wegfall eines besonderen äußeren Behandlungsbottichs gleichzeitig die äußere Ummantelung bilden, wobei der Bodenkasten u. die Aufsetzkästen u. gegebenenfalls ein rahmenartiger Deckelkasten durch lösbare Spannschrauben in gegenseitiger Abdichtung

als Ganzes zusammengehalten werden. — Die Vorr. ermöglicht ein vollkommenes Abdichten zwischen den einzelnen Wandungen, auch kann man mit dem geringsten Flottenverhältnis arbeiten, weil der Flottenmischraum nur entsprechend der Zahl der Einsetzkästen vergrößert wird. (**D. R. P. 426 623** Kl. 8 a vom 22/6. 1923, ausg. 15/3. 1926.) Franz.

Otto Kunze, Leipzig, *Verfahren zum Ätzen von Stoffen aller Art auch gegen Wärme und Hydrosulfit empfindlichen, mit Hydrosulfit*, dad. gek., daß man die aufgebrachte Hydrosulfitpaste, der Wärme entwickelnde, bindende oder Wärme gut leitende Stoffe zugesetzt sein können, der Einw. von Säuren, gegebenenfalls in Ggw. von Wasserdampf oder Gasen in der Wärme aussetzt. Nach diesem Verf. wird die Ätzwrkg. der Hydrosulfite in sehr kurzer Zeit bei Tempp. unter 100° hervorgerufen, ohne daß das Material beschädigt wird, man kann hiernach Leder, Felle, Horn, Celluloid, Papiere, Möbel usw. ätzen. (**D. R. P. 426 024** Kl. 8 n vom 21/7. 1923, ausg. 1/3. 1926.) Franz.

Max Bergmann, Eugen Immendörfer und **Hermann Löwe**, Dresden, *Behandlung der tierischen Faser mit sauren, alkalischen, oxydierenden oder reduzierenden Flüssigkeiten* in Ggw. von Saponin, dad. gek., daß man das *Saponin*, saponinhaltige Stoffe oder deren Abkömmlinge in Konzz. von mehr als 0,1%, anwendet, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Faserschutzmitteln. — Das Verf. eignet sich zum Färben von Wolle mit Küpenfarbstoffen aus der alkal. Hydrosulfitküpe, zum Carbonisieren u. Chromieren der Wolle. (**D. R. P. 426 624** Kl. 8 m vom 1/3. 1923, ausg. 15/3. 1926.) Franz.

Bernhard Thies, Coesfeld i. Westf., *Färben von Textilgut mit Schwefelfarbstoffen.* (**D. R. P. 412 607** Kl. 8 m vom 31/3. 1921, ausg. 21/4. 1926. — C. **1926**. I. 1054.) Fr.

Lanil-Akt.-Ges., Basel, *Färben von tierischen Fasern in mehreren Farben.* (**D. R. P. 427 953** Kl. 8 n vom 8/2. 1919, ausg. 23/4. 1926. — C. **1924**. I. 1461.) Franz.

Rhenania-Ossag, Mineralölwerke A.-G., Düsseldorf, *Färben und Bedrucken von Textilfasern, Papier und ähnlichen Stoffen*, dad. gek., daß die in der bisher üblichen Weise vorgefärbten Textilwaren in mehr oder weniger feuchtem Zustande mit h. Öl, Wachs oder einem indifferenten Lösungsm. dieser Stoffe nachbehandelt werden. Die Färbungen werden durch diese Behandlung tropfen- u. reibechter. (**D. R. P. 427 961** Kl. 8 m vom 13/4. 1923, ausg. 22/4. 1926. **Zusatz zu D. R. P. 390 841, C. 1924 I. 1871.**) Franz.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., (Erfinder: **Paul Onnertz**, Berlin-Wilmersdorf, **Benno Schwärzel**, Berlin und **Martin Strube**, Berlin-Friedenau), *Färben von Jute, Kokos- und anderen schwer durchfärbbaren Fasern mit basischen Farbstoffen.* (**D. R. P. 428 038** Kl. 8 m vom 5/7. 1924, ausg. 27/4. 1926. — C. **1926**. I. 2968.) Fr.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Rudolph**, Köln-Mülheim), *Herstellung von Ton in Tonfärbungen und farbigen Effekten auf pflanzlichen Geweben* nach D. R. P. 348 530, dad. gek., daß man einen Teil der pflanzlichen Faser im losen Zustande oder im Garn mit den Schwefelungsprodd. des Phenols, seiner Homologen u. Substitutionsprodd., den Kondensationsprodd. dieser Phenole mit Aldehyden bezw. den Einwirkungsprodd. von Sulfiten auf solche geschwefelte Prodd. beizt, dann mit ungebeiztem Garn verwebt u. im Stück überfärbt. — Man beizt Baumwollgarn mit einem Schwefelungsprod. eines Phenols, verwebt diese Garne mit ungebeiztem Baumwollgarn u. beizt das Gewebe nach dem Auskochen nochmals mit dem Schwefelungsprod., nach dem Färben mit einem bas. Farbstoff erscheint der stärker gebeizte Teil kräftiger gefärbt als der schwächer gebeizte. (**D. R. P. 428 039** Kl. 8 m vom 23/9. 1923, ausg. 23/4. 1926. **Zus. zu D. R. P. 348 530; C. 1922. II. 746.**) Franz.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Kurt H. Meyer**, Mannheim, und **Heinrich Hopff**, Ludwigshafen a. Rh.), *Färben von Celluloseestern, insbesondere Celluloseacetatseide*, dad. gek., daß man diese mit Lsgg. von schwach bas., in W. wenig l. Nitroarylaminen oder ihren Derivv. behandelt. *8-Nitro-2-naphthyl-*

amin färbt Celluloseacetatseide orangegelb, *3-Nitro-4-aminobenzophenon* grünstichig gelb, *2-Amino-4-nitrodiphenylamin* rotstichiggelb, das Kondensationsprod. aus 3-Chlor 6-nitroanilin u. CH_2O gelb; die Färbungen sind wasserecht. (**D. R. P. 428 176** Kl. 8 m vom 1/3. 1924, ausg. 28/4. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Krzikalla** Mannheim), *Erzeugung echter Färbungen auf der tierischen Faser*, dad. gek., daß man diese in üblicher Weise mit Farbstoffen färbt, die aus Aryliden der 2,3-Oxynaphthoe säure u. sulfierten Diazoverbindungen erhältlich sind. Der Azofarbstoff aus diazo tierter 2-Chlor-5-toluidin-4-sulfosäure u. 2,3-Oxynaphthoesäureanilid färbt Wolle au essigsaurem Bade unter Zusatz von Glaubersalz lebhaft rot; die Färbungen sind wasch- walk- u. lichtecht. Enthalten die Farbstoffe chromierbare Gruppen, so lassen sich die Färbungen in Chromverbb. überführen; der Azofarbstoff aus diazotierter 6-Nitro 2-amino-1-phenol-4-sulfosäure u. dem β-Naphthylamid der 2,3-Oxynaphthoesäure färbt Wolle nach dem Chromieren in wasch-, walk- u. lichtechten Tönen an. (**D. R. P. 428 238** Kl. 8 m vom 24/6. 1923, ausg. 26/4. 1926.) FRANZ.

E. Oswald Sanner, Bärenstein, Bez. Chemnitz, *Verfahren zum Färben von Kunst faser aus regenerierter Cellulose, wie Viscoseseide*, oder diese enthaltende Mischgewebe dad. gek., daß man die rohe Faser erst in einer Lsg. von 6%ig. Marseillerseife u. 5% einer durch alkoh. Verseifung von pflanzlichen Fetten unter Zusatz kleiner Menge Soda erhältlichen alkohol. Seifenlsg. $^1/_2$ Stde. kocht, hierauf vorbleicht, nach der Vor bleiche schleudert, dann in einem kochend h. Bad färbt, dem 6% der genannten alkoh Seifenlsg. u. Glaubersalz beigemengt sind, u. dem erkalteten Bade 2 bis 3% 85%ig Ameisensäure zusetzt, umzieht u. dann schleudert. — Die getrocknete Ware besitz seidenartigen Griff u. Glanz. (**D. R. P. 428 263** Kl. 8 m vom 27/4. 1923, ausg. 28/4 1926.) FRANZ.

Louis Buynand, Lyon, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zum Bedrucken von Geweben aus Seide oder anderen Gespinststoffen*, unter Auftragung einer Schutz masse (Reserve oder Beize) mittels endloser Schablonen, dad. gek., daß das mit Schutz masse zu versehende Gewebe zwischen zwei endlosen, über lose gelagerte laufende Schablonenbahnen so hindurchgeführt wird, daß es durch Reibung die Bahnen mit nimmt u. jede Gewebeseite mit einer gleichartigen Schablone in Berührung gebracht wird, so daß alle Stellen des Gewebes, die nicht gefärbt werden sollen, doppelseitig in fortlaufendem Arbeitsgange gedeckt werden, wobei die Zuführung der Schutzmasse gleichfalls in gleichmäßiger Schicht auf beide Seiten des Gewebes erfolgt. 2. daß das Gewebe in ausgebreitetem, gespanntem u. unbeweglichem Zustande dadurch mit Reservemasse versehen wird, daß zwei auf einem besonderen Schlitten angeordnete endlose Bahnen u. Behälter zu beiden Seiten an dem Gewebe entlang geführt werden Man kann auch gleichzeitig zwei Gewebe auf je einer Seite mit Schutzmasse dadurch versehen, daß diese Gewebe mit den Seiten aufeinander liegen, die keinen Auftrag erhalten sollen, wobei zwischen beiden Geweben ein drittes eingeschaltet sein kann (**D. R. P. 428 304** Kl. 8 n vom 24/2. 1921, ausg. 1/5. 1926. Prior. 2/12. 1920.) FRANZ

John Brandwood, **Thomas Brandwood** und **Joseph Brandwood**, Elton Bury England, *Vorrichtung zum Naßbehandeln (Bleichen, Färben usw.), insbesondere von gewickeltem Textilgut*, mit umkehrbar kreisender Flotte in Färbebehältern, die durch Rohrleitungen unter sich, mit der Kreislaufpumpe u. einem gemeinsamen Flotten behälter in abschließbarer Verbindung stehen. Neben einer die Kreislaufpumpe für sich mit dem Flottenbehälter verbindenden Saugleitung mündet die Druckleitung der Pumpe durch ein mit Absperrventilen versehenes Querrohr in zwei Druckleitungen aus, von denen jede zu dem Flottenbehälter führt u. mit je einem die beiden ab geschlossenen Färbebehälter verbindenden, mit je einem Absperrventil versehenen Verbindungsrohr verbunden ist, wobei zu beiden Seiten der Ausmündungsstellen des Querrohres in die Druckleitungen auf jeder der letzteren je ein Ventil vorgesehen

ist. Auf diese Weise herrscht in dem ganzen System stets ein Überdruck, da die Saugleitung der Pumpe nur mit dem Flottenbehälter in Verbindung steht u. dadurch die Druckleitung der Pumpe in den Flottenbehälter ausmündet u. von den geschlossenen Färbebehältern durch Ventile abgeschlossen werden kann, so kann ein Pumpenkreislauf lediglich in Verb. mit dem Flottenbehälter zwecks Durchmischung der Flotte ohne weiteres bewerkstelligt werden. (**D. R. P. 428 484** Kl. 8 a vom 23/12. 1922, ausg. 6/5. 1926. E. Prior. 5/12. 1922.) FRANZ.

N. V. Nederlandsche Kunstzijde-Fabriek, Arnhem, Holland, *Glanz- oder Farbeffekte auf Faserstoffen.* (**E. P. 245 407** vom 7/5. 1925, Auszug veröff. 24/2. 1926, Prior. 30/12. 1924. — C. **1926**. I. 2251.) FRANZ.

N. V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek, Arnhem, Holland, *Erzeugung von Glanz- und Farbeffekten auf Geweben, insbesondere aus Viscose.* Man ändert den Schwefelgehalt der Faser in verschiedenen Teilen der Faser, diese Faser kann dann zusammen mit unbehandelter Faser verarbeitet werden. Man behandelt z. B. Viscosekunstseide mit ungleichmäßigen Mengen Schwefel oder man entfernt aus der geschwefelten Faser den Schwefel nur an bestimmten Stellen oder man entschwefelt die Rohviscosefaser mit gelinde wirkenden Entschwefelungsmitteln. Man behandelt z. B. Viscosekunstseide kurze Zeit bei einer Temp. von 9° mit einer 1%ig. Lsg. von Natriumsulfid u. färbt dann bei 80° mit einer 1%ig. Lsg. von $CuSO_4$ u. 2—3% Natriumsulfit. Gewebe werden mit einer Paste, die einen Schwefel lösenden Stoff enthält, bedruckt oder man bedruckt mit einem Schwefel bindenden Stoff, wie Wachs u. behandelt dann mit einem Schwefel entfernenden Mittel. (**E. P. 249 538** vom 17/3. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 17/3. 1925. **Zus. zu E. P. 245407; vorst. Ref.**) FRANZ.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Schweiz, *Färben der tierischen Faser.* Die Verwandtschaft der tier. Faser zu Farbstoffen, mit Ausnahme der bas. Farbstoffe, wird erhöht, wenn man die Faser mit esterifizierend wirkenden Mitteln, insbesondere mit aliphat., aromat. oder hydroaromat. Sulfonsäurechloriden oder -carbonsäurechloriden oder -anhydriden, wie *p-Toluolsulfonsäurechlorid* behandelt, hierdurch wird die Verwandtschaft zu sauren Farbstoffen erheblich vermehrt. (**E. P. 245 759** vom 30/12. 1925, Auszug veröff. 3/3. 1926. Prior. 6/1. 1925.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Färben von Celluloseestern und -äthern.* Man verwendet zum Färben Monoazofarbstoffe, die man durch Kuppeln von Diazoverbb. mit *o-Aminophenoläthern* oder *Monoacyl-m-phenylendiamin* oder einem Homologen oder Substitutionsprod. derselben erhalten kann, die Farbstoffe können auf der Faser diazotiert u. entwickelt werden. Man verwendet z. B. die Azofarbstoffe aus diazotiertem 2-Chloranilin-5-sulfonsäure u. 3-Amino-4-kresolmethyläther, der Celluloseacetatseide unter Zusatz von Schutzkolloiden gelb färbt, der Farbstoff aus 4-Nitranilin-3-sulfosäure u. 3-Amino-4-kresolmethyläther färbt orange, ähnliche Farbstoffe erhält man aus diazotiertem Nitro-p-phenylendiamin u. 3-Amino-4-kresolmethyläther, aus 2-Chloranilin-5-sulfosäure, 3-Nitranilin-4-sulfosäure oder m-Nitranilin u. m-Aminoacetanilid. (**E. P. 245 790** vom 8/1. 1926, Auszug veröff. 10/3. 1926. Prior. 9/1. 1925.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Färbepräparate zum Färben von Celluloseacetat.* Man vermischt unsulfonierte Farbstoffe, die Verwandtschaft zum Celluloseacetat besitzen, mit Sulfitcelluloseablauge oder einem Salz der Ligninsulfonsäure, die Lsg. kann eingedampft werden; man kann auch die trockenen Stoffe vermischen. Beim Vermischen mit W. erhält man feine Emulsionen, insbesondere bei Zusatz von Seife oder Türkischrotöl, aus denen Celluloseacetat gefärbt werden kann; man vermischt z. B. Sulfitcelluloseablauge mit Chinolingelb, unl. Azofarbstoffen, Indophenolen, 1-Amino-4-p-tolylaminoanthrachinon usw. (**E. P. 249 549** vom 18/3. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 20/3. 1925.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Bedrucken von Geweben.* Zur Erzeugung von *Buntätzen* auf Geweben, die mit Küpenfarbstoffen gefärbt sind, setzt man den Reduktionsätze, die aus Formaldehydsulfoxylat, Leukotrop W (Calciumdisulfonate des Dimethylphenylbenzylammoniumchlorides) bestehen kann, einen Küpenfarbstoff der eine genügende Widerstandsfähigkeit gegen die Reduktionsmittel besitzt, zu es soll nur soviel von dem Reduktionsmittel verwendet werden, als zur Red. des gefärbten Bodens u. des zugesetzten Küpenfarbstoffes erforderlich ist; zum Färben des Bodens u. zur Herst. der Buntätze werden Indanthrenfarbstoffe verwendet. Die Ätzpaste besteht aus Leukotrop W, ZnO, Glycerin, Solutionssalz B, Stärke-Traganthverdickung, Kaliumcarbonat u. Hydrosulfit NF, in einigen Fällen kann man noch Anthrachinon zusetzen. (**E. P. 246 183** vom 19/1. 1926, Auszug veröff. 17/3. 1926. Prior. 19/1. 1925.) Franz.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Erzeugung von echten Färbungen auf Wolle.* Man tränkt die Wolle mit Monooxyverbb., mit Ausnahme von α- u. β-Naphthol, Polyoxyverbb., Amino- oder Aminooxyverbb., die sich mit Diazoverbb. vereinigen, u. entwickelt die Färbungen auf der Faser mit Diazoverbb., die in Substanz wegen ihrer Schwerlöslichkeit zum Färben der Wolle unbrauchbare Farbstoffe liefern. Man tränkt z. B. Wolle mit einer Lsg. des Na-Salzes von 1,5-Dioxynaphthalin u. entwickelt in schwach ammoniakal. Lsg. mit diazotiertem m-Xylidin, man erhält ein walkechtes Braun; die mit der Lsg. von 2′,3′-Oxynaphthoyl-7-oxy-2-naphthylamid getränkte Wolle liefert mit diazotiertem p-Nitranilin walk- u. pottingechte rote Färbungen; Di-(2′,3′-oxynaphthoyl)-1,5-naphthylendiamindisulfosäure liefert mit diazotiertem m-Xylidin blaurote Färbungen; 2,3,6-Benzoylaminonaphtholsulfosäure liefert beim Entwickeln mit diazotiertem m-Xylidin rote Färbungen, beim Entwickeln der mit Di-(acetoacetyl)-o-tolidid getränkten Wolle mit diazotiertem Aminoazobenzol erhält man orange, mit o-Chloranilin gelbe Färbungen; die mit dem Monoazofarbstoff aus α-Naphthylamin u. 1,8,5-Aminonaphtholsulfosäure gefärbte Wolle gibt nach dem Entwickeln mit diazotiertem Acetyl-p-phenylendiamin schwarze Färbungen, die mit dem Monoazofarbstoff aus 5-Nitro-2-amino-p-xylol u. 2,8,6-Aminonaphtholsulfosäure gefärbte liefert beim Entwickeln mit diazotiertem m-Xylidin rotbraune Färbungen; färbt man die Wolle mit dem Monoazofarbstoff aus o-Aminophenol-p-sulfosäure u. 1,5-Dioxynaphthalin, chromiert u. entwickelt dann mit diazotiertem m-Xylidin, es entsteht eine tief schwarze Färbung. Das Färbeverf. eignet sich auch zum Färben von Halbwolle. (**F. P. 601 430** vom 31/7. 1925, ausg. 2/3. 1926.) Franz.

Colloisil Colour Company, Ltd., Bredbury b. Stockport, und **C. E. Goedecke**, Manchester, *Farbstoffemulsionen.* Man vermischt eine Farbstofflsg., die übersätt. sein kann, in einer Kolloidmühle mit Stoffen, die eine kolloide Lsg. oder Emulsion, aber keine Lacke mit dem Farbstoff zu bilden vermögen; solche Stoffe sind Öle, Fette, Mineralöle, Wasserglas, Seife, Dextrin, Stärke, Leim usw. Man emulgiert z. B. eine Lsg. des Chlorides des Brillantgrüns oder des Malachitgrüns in der Kolloidmühle mit der gleichen Menge Mineralöl; die so erhaltenen Emulsionen können in der üblichen Weise mit Substraten, wie Grünerde, Weißerde auf Farblacke verarbeitet werden, die Emulsionen können ferner zum *Bedrucken* von Baumwolle usw. dienen. (**E. P. 245 678** vom 9/4. 1925, ausg. 4/2. 1926.) Franz.

W. Schmid-Koechlin, Basel, Schweiz, *Behandeln von Faserstoffen mit Flüssigkeiten.* Der zu färbende Strang hängt über einen hohlen mit Löchern versehenen Sattel mit dem Querschnitt eines umgekehrten U, aus dem unterhalb des Sattels angeordneten Färbebehälter wird die Farbflotte mittels einer Pumpe durch ein Rohr zu dem Sattel gepreßt u. dringt durch das dort aufgehängte Färbegut; der Flächeninhalt der Öffnungen des Sattels wird zweckmäßig so gewählt, daß er gleich

dem Querschnitt des Zuleitungsrohres ist. (**E. P. 245 783** vom 7/1. 1926, Auszug veröff. 10/3. 1926. Prior. 9/1. 1925.) Franz.

British Celanese Ltd., London, **C. F. Ryley** und **G. A. Awcock**, Spondon b. Derby, England, *Appreturmittel.* Man vermischt ein oder mehrere wasserunl. Salze oder Seifen von Harzsäuren oder Naphthensäuren mit schmierend wirkenden Stoffen, wie nicht flüchtigen, nicht trocknenden Ölen, Fetten, Wachsen, fl. oder festen Fettsäuren; man verwendet vorzugsweise die Mg-, Ca-, Zn-, Al-Salze der Harz- oder Naphthensäuren, denen Na-, K-, NH_4-, Ca-, Mg-, Zn-, Al-Salze der Fettsäuren zugesetzt werden können; man löst die genannten Seifen in Bzl. usw. u. vermischt mit den Schmiermitteln, man kann die Stoffe auch emulgieren oder zusammenschmelzen; die Appreturmittel dienen vornehmlich zum Appretieren von Seide oder Kunstseide aus Celluloseestern oder -äthern; der Zusatz der Metallsalze verhindert das Elektrischwerden der Fäden bei der Verarbeitung. (**E. P. 244 947** vom 27/6. 1924, ausg. 21/1. 1926.) Franz.

British Celanese, Ltd., London, **C. F. Ryley** und **G. A. Awcock**, Spondon b. Derby, England, *Appreturmittel.* Man vermischt schmierend wirkende Stoffe, wie nicht trocknende Öle, Fette, Wachse, oder fl. oder feste Fettsäuren, mit einem oder mehreren Harzen, wie Dammar, Mastix; den Mischungen können Seifen, insbesondere Ca-, Mg-, Zn- oder Al-Seifen, zugesetzt werden; man löst die Harze in Bzl. usw. u. vermischt mit den Schmiermitteln oder man emulgiert die Stoffe oder man schm. sie zusammen; die Appreturmittel dienen zum Appretieren von Seide u. Kunstseide, insbesondere aus Celluloseestern oder -äthern; die Appretur kann nach dem Verweben durch Behandeln mit Seifenlsg. entfernt werden. (**E. P. 244 979** vom 27/6. 1924, ausg. 21/1. 1926.) Franz.

J. W. Marsh und **M. I. Aische**, Buglawton, Chechire, England, *Weichmachungsmittel für Appreturen.* Man vermischt die Seife einer Fettsäure, Sulfofettsäure oder Oxyfettsäure oder eine Mischung solcher Seifen mit Hydrosilicaten oder kieselsäurehaltigen Stoffen. Man löst oder suspendiert die Seifen, wie Na-, K-, Al-, Mg-, Ca-, Mn-, Zn-Seifen u. vermischt mit kieselsäurehaltigen Stoffen, wie Ton, Allophan, Pyrophyllit, Talk, Steatit, Fullererde, Apophyllit u. Kieselsäure; bei Verwendung neutraler Seifen setzt man der Mischung salicylsaures Natrium, Phenolate usw. als Konservierungsmittel zu; der Mischung kann man ferner noch organ. Lösungsm., wie CS_2, CCl_4, Chlf., Di-, Tetra- oder Pentachloräthylen, zusetzen. Diese Weichmachungsmittel setzt man den Appreturmitteln, wie Stärke, Dextrin, Mehl usw. zu. (**E. P. 245 199** vom 2/10. 1924, ausg. 28/1. 1926.) Franz.

Octave van Cuyk, **Georges de Veylder** und **Joseph Evrard**, Belgien, *Farben, die durch Wärme fixiert werden können*, bestehend aus Fe_2O_3, $NaNO_3$, Glycerin, S-Blüte u. Kaurigummi. (**F. P. 604 759** vom 14/10. 1925, ausg. 12/5. 1926. Belg. Prior. 3/5. 1925.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Schnitzspahn**, Offenbach a. M., *Herstellung von Diazotierungspräparaten* aus *p-Nitroanilin* oder aus aromat. diazotierbaren Nitroaminoverbb., welche keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten, darin bestehend, daß einer Mischung von 1 Mol. Nitrobase mit mehr als 2 Äquivalenten Schwefelsäure, wobei ein Teil der Schwefelsäure durch Bisulfat ersetzt sein kann u. wobei an Stelle der Nitrobase auch deren neutrales oder saures Sulfat angewandt werden kann, zunächst geeignete Verdünnungsmittel zugefügt werden, u. daß dieser Mischung alsdann trockenes Nitrit zugefügt wird. — Als indifferente Verdünnungsmittel verwendet man am besten teilentwässertes $Al_2(SO_4)_3$ oder teilentwässerten Alaun, Arylsulfonate oder Mischungen von Arylsulfonaten mit teilentwässertem Alaun; die Präparate sind gut haltbar, sie liefern beim Eintragen in k. W. die Lsg. der Diazoverb. (**D. R. P. 426 033** Kl. 8 m vom 28/12. 1924, ausg. 1/3. 1926.) Franz.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen a. Rh. (Erfinde **Walter Duisberg**, Wiesdorf-Eigenheim, **Winfried Hentrich**, Wiesdorf, **Ludwig Ze** Wiesdorf-Eigenheim), *Darstellung von direkt auf Acetatseide ziehenden Azofarbstoffe* (**D. R. P. 417 176** Kl. 22a vom 6/12. 1923, ausg. 19/3. 1926. — C. **1925**. I. 2662.) Fr

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. (E finder: **Walther Duisberg**, Leverkusen, **Winfrid Hentrich** und **Ludwig Zeh**, Wie dorf). *Monoazofarbstoffe*. (**D. R. P. 419 866** Kl. 22a vom 29/2. 1924, ausg. 9/10. 192 **Zus. zu D. R. P. 417 176; vorst. Ref.** — C. **1925**. II. 857.) Franz.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Leopold Laska** u **Fritz Weber**, Offenbach a. M.), *Herstellung von gelben Monoazofarbstoffen*, darin b stehend, daß man die Diazoverbb. aus Monoaminen der Diphenylreihe mit Sulfosäure der 1-Aryl-5-pyrazolone kombiniert. — *Aminodichlordiphenyl*, erhältlich aus Benzid durch Ersatz der Aminogruppe durch Chlor nach Sandmeyer, Nitrieren u. Reduziere liefert mit *p-Sulfo-o-chlorphenylmethylpyrazolon* einen Wolle gelb färbenden Farbstof die Färbungen zeichnen sich durch gute Walkechtheit aus. (**D. R. P. 428 093** Kl. 2 vom 21/9. 1924, ausg. 27/4. 1926.) Franz.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Schweiz, *Azofarbstoffe zum Färbe von Celluloseacetat*. Man vereinigt die Diazoverbb. von *Aminoarylglykoläthern* od *Aminoarylglycerinäthern* mit den üblichen Kupplungskomponenten, die Farbstof färben Celluloseester, falls der Farbstoff noch eine diazotierbare Aminogruppe enthä können die Farbstoffe auf der Faser diazotiert u. entwickelt werden. (**E. P. 245 75** vom 30/12. 1925, Auszug veröff. 3/3. 1926. Prior. 6/1. 1925.) Franz.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **Chemische Fabri Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M., *Diazoniumsalzpräparate für die Erzeugun von Farbstoffen auf der Faser*. Die Präparate bestehen aus Mischungen von saure oder neutralen Salzen der *1,5-Naphthalindisulfosäure* mit den Diazoniumverbb. u sulfonierter substituierter aromat. Amine, vorteilhaft kann man den Mischunge noch Metallsalze von Arylsulfonsäuren zusetzen. Man vermischt z. B. die neutrale Salze der *1,5-Naphthalindisulfonate des o-Chlordiazobenzols* mit Aluminiumsulfat dem Na-Salz der Benzolsulfonsäure, oder das neutrale 1,5-Naphthalindisulfonat d Tetrazoverb. des Dianisidins mit Aluminiumsulfat mit dem Dinatriumsalz der 2, Naphthalindisulfosäure, usw. Die Präparate sollen hauptsächlich zur Erzeugun von Färbungen auf der Faser mit Hilfe von 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden diene (**E. P. 246 181** vom 19/1. 1926, Auszug veröff. 17/3. 1926. Prior. 19/1. 1925.) F

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Azofarbstoff* Man vereinigt Diazoverbb. mit der *3-Aminonaphthalin-1,8-dicarbonsäure* oder ma vereinigt die Diazoverb. der 3-Aminonaphthalin-1,8-dicarbonsäure mit Kkomponente je nach deren Komponenten erhält man Beizenfarbstoffe, Baumwollfarbstof oder Lackfarbstoffe; beim Behandeln mit chromabgebenden Stoffen erhält ma Chromverbb., die zum Färben von Wolle u. Bedrucken von Baumwolle diene können. Der Farbstoff aus diazotierter 1-Aminobenzol-4-sulfonsäure u. 3-Amin naphthalin-1,8-dicarbonsäure färbt Wolle in ziegelroten Tönen, die beim Nac chromieren ohne erhebliche Änderung des Farbtones echter werden, im Chromdru auf Baumwolle erhält man orange Töne; der Farbstoff aus diazotierter 5-Nitro- amino-1-phenol-4-sulfonsäure färbt grüngelbgrün; der Farbstoff aus diazotiert 3-Aminonaphthalin-1,8-dicarbonsäure u. Salicylsäure färbt Wolle aus saurem Ba gelb, mit 1,8 Aminonaphthol-3,6-disulfonsäure erhält man einen violett färbend Farbstoff. (**E. P. 246 394** vom 7/8. 1925, ausg. 18/2. 1926.) Franz.

H. T. Bucherer, Berlin-Charlottenburg, *Azofarbstoffe*. Man läßt Nitrosami aromatischer Amine in Substanz oder auf der Faser auf Azofarbstoffkomponente in schwach alkal. Lsg. bei Tempp. von 90—100° einwirken; man vereinigt z. B. d Natriumsalz des Nitrosamins des p-Nitranilins mit 2,6-, 2,8-Naphtholmonosulfosäur

2,3,6-Naphtholdisulfosäure, 1,2-, 1,4-Naphthylaminmonosulfosäure, 2,8,6-, 2,5,7-Aminonaphtholmonosulfosäure, 1,8,4,6-Aminonaphtholdisulfosäure, β-Naphthol, m-Toluylendiamin, Resorcin. Zum Bedrucken verwendet man eine Druckpaste aus dem Nitrosamin, der alkal. Lsg. von β-Naphthol, $NaHCO_3$ u. einem Verdickungsmittel, an Stelle des $NaHCO_3$ kann man auch Mg-, Ca- oder NH_4Cl usw. verwenden. (**E. P. 249 526** vom 16/3. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 17/3. 1925.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen a. Rh., *In Wasser unlösliche Azofarbstoffe.* Man imprägniert die pflanzliche Faser mit der alkalischen Lsg. von *2,3-Oxynaphthoesäure-m-xylidid* ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 4$) u. entwickelt mit der Diazoverb. des m-Xylidins, man erhält lebhafte blaustichig rote Färbungen; ersetzt man das m-Xylidin in der 2,3-Oxynaphthoesäure oder in der Diazokomponente durch das 6-Nitro-4-amino-1,3-dimethylbenzol, so erhält man ein gelberes Rot; die Farbstoffe können auch in Substanz hergestellt werden. (**F. P. 605 087** vom 28/10. 1925, ausg. 19/5. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow, *Triarylmethanfarbstoffe.* Man kondensiert ein Tetraalkyl-4,4'-diaminobenzophenon mit einem arylierten oder einem arylierten u. alkylierten Äthylendiamin, die im Arylrest in p-Stellung zum N Atom keinen Substituenten haben; bas. Farbstoffe können durch Sulfonieren in saure Wollfarbstoffe übergeführt werden. Man kondensiert z. B. *Tetramethyl-4,4'-diaminobenzophenon* in Ggw. von Toluol mittels $POCl_3$ mit *Dimethyldiphenyl-*, *Diäthyldiphenyl-*, *Dibenzyldiphenyl-* u. *Di-o-tolyläthylendiamin* usw. Die Farbstoffe färben violett. (**E. P. 249 160** vom 13/3. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 14/3. 1925.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: **Karl Schirmacher** und **Wilhelm Eckert**), *Darstellung von Küpenfarbstoffen der Perylenreihe.* (**D. R. P. 420 147** Kl. 22b vom 9/10. 1923, ausg. 30/4. 1926. — C. **1926**. I. 1052.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Mayer**, Frankfurt a. M. und **Arthur Wolfram**, Höchst a. M.), *Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe* nach D. R. P. 412053, dad. gek., daß man *1,5-Diaroylnaphthaline* mit $AlCl_3$ längere Zeit auf höhere Tempp. erhitzt. — 1,5-Dibenzoylnaphthalin, F. 186,5°, liefert beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 170—195° einen Farbstoff, ein Dibenzpyrenchinon vom F. etwa 385°, l. in sd. Nitrobenzol. (**D. R. P. 426 710** Kl. 22b vom 21/9. 1923, ausg. 16/3. 1926. **Zus. zu D. R. P. 412053; C. 1925. I. 2663.**) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kränzlein**, **Robert Sedlmayr** und **Heinrich Vollmann**, Höchst a. M.), *Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe* nach D. R. P. 412053 u. 423720, darin bestehend, daß die Farbstoffschmelze bei Ggw. anderer wasserstoffbindender Mittel, wie beispielsweise Halogene, Sulfurylchlorid, Schwefel mit oder ohne Zusatz von O_2 oder Luft ausgeführt wird. — Beim Erhitzen von Benzanthron mit $AlCl_3$ u. Benzoylchlorid erhält man unter Einleiten von einem Chlor-Luftgemische *Hexachlordibenzpyrenchinon.* Bei Anwendung eines Bromdampf-Luftgemisches erhält man ein *hochbromiertes Dibenzpyrenchinon.* (**D. R. P. 426 711** Kl. 22b vom 9/5. 1924, ausg. 16/3. 1926. **Zus. zu D. R. P. 412053; C. 1925. I. 2663.**) FRANZ.

Joseph Benson Marvin jr., Saranac Lake, New York, V. St. A., *Anthrachinonfarbstoffe.* Man läßt auf das Natriumsalz der *1,4-Dichloranthrachinon-5-sulfonsäure* das Erdalkalisalz der *p-Toluidin-o-sulfonsäure* in Ggw. eines säurebindenden Mittels, $CaCO_3$ u. eines Katalysators, Ag, Hg, oder Silberamalgam, einwirken. (**A. P. 1 580 265** vom 5/2. 1921, ausg. 13/4. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Robert E. Schmidt** und **Berthold Stein**, Elberfeld), *Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten.* (**D. R. P. 427 969** Kl. 22b vom 19/2. 1924, ausg. 22/4. 1926. — C. **1925**. II. 858.) FRZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von indigoiden Farbstoffen und deren Zwischenprodukten.* (**D. R. P. 427 905** Kl. 22e vom 18/1. 1924, ausg. 28/4. 1926. Schwz. Prior. 24/1. 1923. **Zus. zu D. R. P. 425 352**; C. **1926**. I. 2850. — C. **1924**. II. 1027.) Franz.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Bauer**, Opladen, **Albert Funke**, Höchst a. M. und **Alfred Herre**, Opladen), *Leicht lösliche Küpenfarbstoffpräparate.* (**D.R.P. 427 997** Kl. 8m vom 11/12. 1923, ausg. 23/4. 1926. — C. **1926**. I. 247.) Franz.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Nawiasky**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Farbstoffen der Dibenzanthronreihe.* (**D. R. P. 428 185** Kl. 22b vom 12/8. 1924, ausg. 28/4. 1926. — C. **1926**. I. 1890.) Franz.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Küpenfarbstoffe.* Man behandelt *1,5-Dibenzoyl-2,6-dioxynaphthalin* oder seine Derivv., insbesondere die im Benzoylrest substituierten, mit Mitteln, die die OH-Gruppe durch Halogen zu ersetzen vermögen u. gleichzeitig Ringschluß bewirken; wie Phosphorhalogenide, die erhaltenen Zwischenprodd. werden mit H_2SO_4 zu den Farbstoffen kondensiert. Man behandelt z. B. *1,5*-Dibenzoyl-*2,6*-dioxynaphthalin mit PCl_5 in Chlorbenzol, das abgeschiedene Zwischenprod. wird durch Erhitzen mit H_2SO_4 in das *1,6-Dichlor-3,4,8,9-dibenzopyren-5,10-chinon* übergeführt. Die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe in gelben Tönen an. (**E. P. 249 147** vom 12/3. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 14/3. 1925.) Fr.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Josef Binapfl** und **Ludwig Strohmenger**, Uerdingen, Niederrh.), *Herstellung von schwefelhaltigen Kondensationsprodukten*, darin bestehend, daß man Gemenge von *Azobenzol* oder seinen Analogen u. aromat. Aminen oder Phenolen mit Chlorschwefel oder Schwefel in Ggw. von Kondensationsmitteln in der Hitze behandelt u. die erhaltenen farbigen Verbb. gegebenenfalls mit konz. oder rauchender Schwefelsäure erwärmt; man kann den Chlorschwefel oder Schwefel auch auf die Kondensationsprodd. aus Azoverbb. u. Aminen oder Phenolen einwirken lassen. — Die Prodd. sind teils selbst Farbstoffe, teils werden sie durch Behandeln mit Schwefelsäure in Farbstoffe verwandelt. Beim Erwärmen von Azobenzol mit o-Kresol, Schwefelpulver u. $ZnCl_2$ auf 210° erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle aus der Küpe in blaugrünen Tönen anfärbt. (**D. R. P. 427 970** Kl. 22d vom 2/11. 1923, ausg. 22/4. 1926.) Franz.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Joseph Flachslaender** und **Laurie L. Burgess**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Braune Schwefelfarbstoffe.* Man erwärmt aromat. Diamine, m-Toluylendiamin oder Gemische von Aminen, z. B. eine Mischung von m-Toluylendiamin mit p-Nitranilin, mit Schwefel längere Zeit auf 275°; nach dem Abkühlen löst man den gebildeten Farbstoff in NaOH u. gibt zu der sd. Lsg. Cu-Salze, $CuSO_4$, nach dem Verdampfen des W. erhitzt man auf 295°; der so erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle aus Na_2S-Lsg. in wasch- u. säureechten Tönen. (**A. P. 1 580 716** vom 19/3. 1924, ausg. 13/4. 1926.) Franz.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Nuancieren von Eisfarben*, dad. gek., daß die auf Baumwolle hergestellten Eisfarben, welche mit Hilfe von Azofarbstoffkomponenten aufgebaut sind, die eine gewisse Affinität besitzen, mit bas. Farbstoffen überfärbt werden. — Die erhaltenen Färbungen sind seifenbeständig, ein Abbluten des bas. Farbstoffes findet nicht statt. (**D. R. P. 427 962** Kl. 8m vom 17/3. 1925, ausg. 22/4. 1926.) Franz.

Star Co., übert. von: **Charles E. Tebbs**, New York, und **John Helfrich**, Westfield, V. St. A., *Herstellung von lichtempfindlichen Schichten für den Zinkdruck.* Drachenblutharz wird unter Zusatz von etwas Ä. in CH_3OH gel., diese Lsg. gemengt mit einer Mischung aus Schellack, NH_3 u. W., das Ganze 20 Min. gekocht, u. einer wss., NH_3 enthaltenden Lsg. von $(NH_4)_2Cr_2O_7$ zugefügt. Die im Dunklen gefilterte Mischung

wird über die sorgfältig gereinigte Zinkplatte gegossen u. durch Wirbeln der letzteren ein gleichmäßiger dünner Überzug erzeugt. (**A. P. 1 579 898** vom 11/2. 1925, ausg. 6/4. 1926.) Kühling.

T. M. Rigby, Middlewich, Cheshire, *Tempera- und Wasserfarben.* Pastenförmige oder feste Tempera- oder Wasserfarben werden kurz vor dem Gebrauch an Stelle von W. mit *Kautschukmilchsaft* verdünnt; die Temperafarben können mineralische Füllstoffe, wie Ton, Kreide, Kalk, Portlandzement, Zinkweiß, Gips, Kieselsäure, u. als Bindemittel Dextrin, Casein, Leim, Gummi arabicum, Borax, Soda usw. enthalten; der Kautschukmilchsaft kann vorher mit öligen Stoffen emulgiert werden. (**E. P. 245 540** vom 21/10. 1924, ausg. 4/2. 1926.) Franz.

Shickrey B. Koory, Schuyler, Nebraska, *Mittel zum Entfernen von Anstrichen und Lacken*, bestehend aus einer Lsg. von NaOH, KOH, NH_3-W., NH_4Cl, u. A. in W. (**A. P. 1 584 231** vom 29/7. 1922, ausg. 11/5. 1926.) Kausch.

William Whyte, Edinburgh, *Anstrichmasse*, bestehend aus Pariser Weiß, Stuck, Lithopone, Gummi, Weinstein, ZnO, holländ. Standöl, Paraffinöl, gekochtem Leinöl u. einem Trockner. (**A. P. 1 585 063** vom 27/8. 1924, ausg. 18/5. 1926.) Kausch.

Léon Schneider, Frankreich, *Farbe* für Metalle. Metall- u. Hüttenabfälle werden mit O_2 übersätt. in der Hitze, in unfühlbare Pulver übergeführt u. mit Leinöl gemischt. (**F. P. 604 569** vom 15/1. 1925, ausg. 10/5. 1926.) Kausch.

Paul Gertsch, Frankreich, *Anstrichmittel aus Mehl von Johannisbrotkernen.* Die Kerne werden zerkleinert, in k. oder w. W. mit einer kleinen Menge Öl versetzt u. dann mit einem Farbstoff (Terra di Sienna, Ruß, Meudonweiß usw.) gemischt. (**F. P. 604 683** vom 23/9. 1925, ausg. 11/5. 1926.) Kausch.

Marcel Tessier, Frankreich, *Durch Waschen mit Wasser entfernbare Anstrichmasse*, bestehend aus einem Farbstoff u. einer Leimpaste. (**F. P. 604 732** vom 8/10. 1925, ausg. 12/5. 1926.) Kausch.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Hans Wolff, *Stocklack und Schellack.* Vf. schildert das V. des Stocklacks, das Schmelzen u. Filtrieren desselben. Nach Aufzählung der Sorten des Schellacks u. Schilderung des Bleichens kommt er auf die Zus. des Stocklacks u. die chem. Zus. des Schellacks unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von Harries u. Nagel zu sprechen. Es folgt eine quantitative *Best.*-Methode von *Kolophonium* in Schellack u. die Standardmethoden der Unters. von *Schellack* des amerikan. Bureau of Standards. (Farbe u. Lack **1926**. 245—46. 258—59. 269—70. Berlin.) Brauns.

Charles Coffignier, *Bleiresinate.* Fortsetzung von Rev. gén. des Colloids **4**. 1; C. **1926**. I. 2851. (Rev. gén. des Colloids **4**. 65—74. — C. **1926**. I. 248.) Bikerman.

Ch. Crevost, *Der Gummilack.* Gummilack wird das Sekret eines Insekts genannt, das in Hinterindien vorkommt. Nach Aufzählung der Pflanzen, die für die Gewinnung von Gummilack in Frage kommen, u. deren V., beschreibt Vf. das Anstecken der Pflanze durch das Insekt, die Ernte u. die Verarbeitung auf die verschiedenen Lacke. Es folgen Analysen von Gummilack u. wirtschaftl. Angaben. (Rev. gén. des Matières plastiques **2**. 247—50.) Brauns.

Hans Wolff, *Untersuchung von Sandarak.* Vf. untersucht 18 *Sandarak*proben u. findet bis 15% PAe. l. Anteile darin. Die Storch-Morawskische Probe gibt mit dem PAe.-Extrakt Färbungen, die von denen des Kolophoniums deutlich verschieden sind. Mit NH_4OH gibt der PAe.-Auszug je nach der Menge des vorhandenen Kolophoniums einen Nd. oder gänzliche Gelatinierung. Verfälschungen mit Kolophonium sind erst dann erwiesen, wenn beide Proben positiv sind. (Farben-Ztg. **31**. 1682—83. Berlin.) Br.

Herbert Rahder, *Das Kopalschmelzen und das Kopalschmelzverfahren im Verbundkessel.* Nach Schilderung der Nachteile der bisherigen Kopalschmelzverff. bespricht

Vf. einen Verbundkessel, der das Schmelzen in einer CO_2-Atmosphäre gestattet, wodurch eine hellere Ware erzielt wird. (Farben-Ztg. **31**. 1742—43. Berlin.) BRAUNS.

E. Canals und **M. Mousseron**, *Über die Beständigkeit von Gummi-Ölemulsionen.* An Hand von Verss. mit Gummiarabicum- u. Tragantemulsionen, teils unter Zusatz von Glycerin, wird der Nachweis geführt, daß Viscosität u. Oberflächenspannung nicht die einzigen Faktoren sind, die die Stabilität erhöhen u. daß beide Gummiarten wahrscheinlich in verschiedener Weise wirken. Andererseits steht die Erniedrigung der Oberflächenspannung des W. bei beiden Gummiarten in direkter Beziehung zur Kleinheit der emulgierten Fettkügelchen, wie auch vorauszusehen. (Bull. Sciences Pharmacol. **33**. 283—88.) GROSSFELD.

Joh. Scheiber, *Über natürliche und künstliche Harze.* (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 545—54. — C. **1926**. I. 2851.) BRAUNS.

André Ballandras, *Die synthetischen Harze.* Nach einer allgemeinen Betrachtung über die Synthese von Harzen nach BACKELAND beschreibt Vf. ihre Darst. aus Phenol u. Aldehyd, ihre physikal. u. chem. Eigenschaften, sowie die Verwendung von *Backeliten* zu Lacken u. Gegenständen. (Rev. gén. des Matières plastiques **2**. 226—29.) BR.

—, *Geschmeidige Celluloselacke.* Wie die Kopalspirituslacke brauchen die Nitro- u. Acetylcelluloselacke einen geschmeidigmachenden Zusatz wie fette Öle u. Wachse. Nach D. R. P. 327 376 (C. **1921**. II. 130) kann auch *Naphthensäureglycerinester* oder nach D. R. P. 338 475 (C. **1919**. IV. 1083) *Glykolester* nicht trocknender Fettsäuren zugesetzt werden. Auch *Acetonglycerin*, dessen Äther u. Ester eignen sich dazu. (Farbe u. Lack **1926**. 259—60.) BRAUNS.

H. H. Morgan, *Über Probleme der Lack- und Firnisindustrie.* Die Probleme, die in erster Linie erforscht werden müssen, betreffen nicht nur die Herst. von Farben u. Lacken, sondern auch ihre Haltbarkeit, Lagerfähigkeit u. sinngemäße Anwendung. (Farbe u. Lack **1926**. 206—07. 220—21.) BRAUNS.

H. Bing, *Schnelltrocknende Holzöllacke in der Automobillackierung.* Nach einer längeren Erörterung wirtschaftlicher Fragen bespricht Vf. techn. Vorzüge der Holzöllacke u. ihre Verarbeitung auf Automobillacke. (Farbe u. Lack **1926**. 271—72. 283 bis 284. 300.) BRAUNS.

J. Davidsohn, *Die quantitative Bestimmung des Kolophoniums.* Ausführliche Wiedergabe der Bestimmungsvorschriften von HOLDE u. MARCUSSON (Untersuchung der KW-stofföle u. Fette, 6. Auflage, **1924**. 683) u. von WOLFF u. SCHOLZE. Die schnelle titrimetr. Methode der letzten ergab in Verss. des Vf. gute Ergebnisse. CH_3OH darf aber nicht durch A. ersetzt werden. (Seifensieder-Ztg. **53**. 348—49. Berlin-Schöneberg.) HELLER.

Kurt Brauer, *Nachweis von Harzen, insbesondere in Leinölfirnissen.* Unter Mitarbeit von **Ruthsatz**. Zur Vervollkommnung der Analyse der *Harze* wurden neue Farbrkk. ermittelt, u. zwar eine Gruppenfärbung mit Phosphormolybdänsäure u. Ammoniak sowie mit diazotierter Sulfanilsäure u. Kalilauge; Spezialrkk. für die einzelnen Harze mit konz. H_2SO_4 u. Ammoniummolybdat u. eine besondere Rk. auf *Kolophonium* u. *Schellack* mit Phosphorwolframsäure u. Ammoniak. (Chem.-Ztg. **50**. 371—72. Cassel.) JUNG.

August Regal, Brünn, Tschechoslowakei, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd.* Man läßt CH_2O bei erhöhter Temp. auf *Phenole* in Ggw. eines *Indophenols* einwirken, das durch Zusatz einer kleinen Menge eines p-aminosubstituierten aromat. Amins oder Phenols u. gemäßigte alkal. Oxydation aus einem Teil des angewandten Phenols entstanden ist. — Z. B. wird *Phenol* mit 1‰ *p-Aminodimethylanilin* ca. 1 Stde. auf 100° erhitzt, dann etwas $KMnO_4$ hinzugegeben, bis das Amin verschwunden ist, 40%ig. CH_2O-Lsg. zugesetzt u. das Gemisch bis zur B. von 2 Schichten am Rückflußkühler erhitzt. Die obere wss. Schicht wird abdekantiert

oder besser im Vakuum abdest. Das harzige, bläulich bis grün gefärbte *Kondensationsprod.* ist ein *Resol.* Will man den in der M. gebildeten Farbstoff zerstören, so gibt man vor dem Abdest. des W. verd. Mineralsäure hinzu. — Analog verfährt man bei Verwendung des aus *Phenol* u. *p-Aminophenol* erhältlichen *Indophenols* als Katalysator. Die nach dem Verf. erhältlichen *Resole* lassen sich ganz allmählich in *Resite* überführen, die blasenfrei sind. Es lassen sich außerdem beliebig gefärbte Prodd. gewinnen. (**A. P. 1 584 472** vom 17/6. 1925, ausg. 11/5. 1926.) Schottländer.

August Regal, Brünn, Tschechoslowakei, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd.* Man behandelt Phenole mit CH_2O bei erhöhter Temp. in Ggw. von Kondensationsprodd. aus N-dialkylierten aromat. Aminen u. CH_2O als Katalysatoren. — Z. B. wird ein Gemisch von *Dimethylanilin* u. 40%ig. *CH_2O-Lsg.* zum Sieden erhitzt, *Hexamethylentetramin* u. *Paraformaldehyd* hinzugegeben, kurze Zeit weiter erhitzt, alsdann das Gemisch auf 40° abgekühlt, *Phenol* dazugesetzt u. das Ganze am Rückflußkühler bis zur Beendigung der Rk. weiter erhitzt. Das l. *Kondensationsprod.* geht bei weiterem Erhitzen, gegebenenfalls nach Zugabe indifferenter Füllstoffe in ein *Resit* über. In der ersten Phase der Kondensation entsteht *Tetramethyl-p-diaminodiphenylmethan,* dieses wirkt als Katalysator. Die aus den Anfangskondensationsprodd. erhältlichen *Resite* zeichnen sich durch hohe Elastizität bei großer Härte aus u. sind bruchfest. (**A. P. 1 584 473** vom 17/6. 1925, ausg. 11/5. 1926.) Schottländer.

Carl Kulas, Leipzig, und **Curt Pauling**, Leipzig-Lindenau, *Gegenstände aus festen, aber löslichen und schmelzbaren Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten der Resolklasse.* (**D. R. P. 429 033** Kl. 39a vom 25/12. 1921, ausg. 17/5. 1926. — C. **1923**. IV. 541.) Schottländer.

Paul Hebert, Seine, Frankreich. *Massen aus Kunstharzen zur Herstellung von elektrischen Apparaten.* Man vermischt Kunstharze mit fein pulverisierten Stoffen, wie Fe, Si, Mn usw. oder ihren Oxyden u. preßt unter Druck in der Wärme. (**F. P. 603 621** vom 16/12. 1924, ausg. 20/4. 1926.) Franz.

Chemische Fabrik Ludwig Meyer (Erfinder: **Fritz Wolf**), Mainz, *Farb- und Lackbeizmittel,* die aus einem Celluloseester, Wachs, Paraffin o. dgl. mit einem Öl- oder Lacklösemittel bestehen, u. welche beim Verdunsten ein Häutchen bilden, dad. gek., daß man zur B. des eigentlichen Beizmittels sogenanntes *Weichparaffin* verwendet. Die beim Aufstrich entstehende dünne Haut verhindert das vorzeitige Verdunsten des Acetons. (**D. R. P. 423 320** Kl. 22 g vom 22/11. 1924, ausg. 25/5. 1926.) Schall.

Svend Dyhr, Charlottenburg, *Polierverfahren.* (**D. R. P. 429 413** Kl. 75c vom 11/5. 1924, ausg. 26/5. 1926. — C. **1926**. I. 1058.) Franz.

Eugene T. Craine, Los Angeles, Californ., *Porenfüller,* bestehend aus Sandarakgummi, Bismarckbraun, Nigrosin u. A. (**Can. P. 255 851** vom 26/11. 1924, ausg. 1/12. 1925.) Kausch.

Jean Paisseau, Seine, Frankreich, *Goldfarbener Lack.* Man vermischt Fischschuppentinktur mit einem gelb gefärbten Celluloseesterlack. (**F. P. 603 787** vom 22/12. 1924, ausg. 22/4. 1926.) Franz.

Geza Austerweil, **Pierre Daniel Aron** und **Edouard Martin**, Seine, Frankreich. *Überziehen von Flugzeugtragflächen.* Man überzieht das Gewebe auf einer Streichmaschine mit einer etwa 40%ig. Lsg. von Celluloseacetat, spannt das Gewebe auf die Tragflächen u. bringt dann ein Lösungsm. auf. (**F. P. 603 923** vom 2/10. 1925, ausg. 26/4. 1926. D. Prior. 14/10. 1924.) Franz.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

K. Krause, *Rosenölgewinnung und Duftpflanzen im südwestlichen Kleinasien.* (Ber. von Schimmel & Co. **1926**. 267—70. Berlin-Dahlem.) Spiegel.

Schimmel & Co., *Handelsnotizen und wissenschaftliche Angaben über ätherische Öle.* Unter den umfangreichen Referaten nach der Literatur u. nach Handelsberichten finden sich u. a. folgende Angaben über Unterss. des eigenen Laboratoriums: *Baldrianöl*, aus getrockneter Thüringer Baldrianwurzel 0,49% Ausbeute, gelbgrün, $D.^{15}$ 0,9623, $n_D^{20} = 1,48599$, SZ. 5,6, E. 128,8, mit 90%ig. A. in jedem Verhältnis mischbar, in 10 Voll. 80%ig. A. nicht völlig gel. — Leichte *Campheröle* werden als Ersatz für Terpentinöl empfohlen, u. zwar Marke *C L A*, sehr mild, D. 0,86, Kp. 167—195°, Entflammungspunkt 41°, Marke *C L S*, von anregendem Geruch, D. 0,88, Kp. 176—210°, Entflammungspunkt 44°, Marke *F L*, mit Coniferengeruch, D. 0,89, Kp. 180—210°, Entflammungspunkt 46°. — *Citronellöl.* 2 Proben Ceylonöl erwiesen sich schon durch geringen Geraniolgehalt (26,4 u. 28,2%) als minderwertig. Das eine war wahrscheinlich nur Abfallprod. von Darst. von Geraniol, das andere machte durch Rechtsdrehung eine Verfälschung, wahrscheinlich durch eine Campherölfraktion, kenntlich. Ein aus Holland eingegangenes, nach der Esterzahl besonders gutes Muster, hatte viel zu hohe D. (0,9559) u. enthielt reichlich Benzoesäure, wahrscheinlich als *Benzylbenzoat.* — *Corianderöl.* Neben den früher schon festgestellten Fälschungen mit *Anisöl* oder *Anethol* wurde eine solche mit *Terpineol* beobachtet. Das Öl hatte zu hohe D. u. zu niedrige Drehung, zu hohe Acetylierungszahl. — *Elemiöl.* Ein Elemiharz aus Bandjarnegara (Java), von einer nicht näher bezeichneten Canariumart stammend, durch die Farbe (anfangs schmutziggrau, später schwach bräunlich) u. geringeren Ölgehalt (16,7%) von der gewöhnlichen Handelssorte unterschieden, gab farbloses Öl, $D.^{15}$ 0,8517, $\alpha_D = +104^0\ 35'$, nach ca. 4 Monaten auf $+68^0\ 10'$ zurückgegangen, $n_D^{20} = 1,47779$, l. in 4,5 Voll. u. mehr 90%ig. A., mit starker Phellandrenrk. — *Bergamottöl.* Die Konstanten von 4 in verschiedener Weise gefälschten Ölen werden mit denen von reinem Öl zusammengestellt. Bei 2 Proben war auf Zusatz von *Citronenölterpenen* zu schließen, bei der dritten daneben auf Ausgleich der erniedrigten Esterzahl durch *Laurinsäureester* u. wenig *Glycerinacetat.* Die vierte enthielt reichlich *Terpinylacetat.* — *Citronenöl.* In einem Falle wurde Verfälschung mit Terpentinöl nachgewiesen, in einem anderen mit Terpenen u. *Phthalester. Terpineol*, als Zusatz (in kleinen Mengen findet es sich auch im natürlichen Öl) in mehreren Fällen nach dem Geruch vermutet, konnte in einem in größerer Menge nachgewiesen werden. — *Eucalyptusöl.* Öle von *Eucalyptus dives* aus Australien zeigten höhere D., zum Teil auch niedrigere Drehung, als in dem Werke von GILDEMEISTER u. HOFFMANN angegeben. Die Konstanten dieser Öle aus zuverlässiger Quelle waren: $D.^{15}$ 0,8969 bis 0,9188, $\alpha_D = -46^0\ 55'$ bis $-61^0\ 48'$, $n_D^{20} = 1,48209—1,48577$, l. in 0,5—1,3 Voll. 80%ig. A., bei weiterem Zusatz mehr oder weniger opaleszierend, mit 90%ig. A. in jedem Verhältnis klar mischbar, Gehalt an Piperiton 43—50%, außerdem viel Phellandren. Ein Öl von *Eucalyptus Macarthuri* DEANE et MAIDEN hatte $D.^{15}$ 0,9307, $\alpha_D = +4^0\ 40'$, $n_D^{20} = 1,47534$, SZ. 2,6, EZ. 166,1, nach Acetylierung 212,8 (69,6% Gesamtgeraniol), l. in 3 Voll. u. mehr 70%ig. A. — *Galgantöl.* Die im Laufe der Jahre an selbst hergestellten Ölen festgestellten Eigenschaften weichen teilweise von den bisher bekanntgegebenen Grenzwerten ab. Sie waren von gewürzigem, etwas an Cardamom- oder auch Myrtenöl erinnerndem Geruch, $D.^{15}$ 0,915—0,924, $\alpha_D = -1^0\ 30'$ bis $-5^0\ 30'$, $n_D^{20} = 1,476—1,482$, SZ. bis 3,6, EZ. 13—17, nach Acetylierung 40—65, l. in 0,2—0,5 u. mehr 90%ig. A. (in einem Falle war die verd. Lsg. opal). *Eugenol*, das HORST in einem Öle zu ca. 25% fand, wurde in 2 eigenen Ölen nur zu ca. 3% gefunden, höherer Gehalt dürfte auf Verfälschung hinweisen. Als solche wurden in einem vorgelegten Muster, das im Geruch, in D., n_D, Acetylierungszahl u. Löslichkeit abwich, *Linalool* u. Spiritus erkannt. — *Geraniumöl.* Ein in Stellenbosch (Kapkolonie) gewonnenes Öl, vermutlich von *Pelargonium graveolens* Ait., war hellgelb, $D.^{15}$ 0,8952, $\alpha_D = -15^0\ 55'$, $n_D^{20} = 1,47181$, SZ. 5,6, EZ. 20,5, nach Acetylierung 207,2, nach Formylierung 56,0. Im Geruch stand es, auch nach Rektifikationen, den Ölen anderer

Herkunft nach. — *Inchigrasöl*, von *Cymbopogon caesius* STAPF, hatte $D.^{15}$ 0,9250, $\alpha_D = -34^0\ 25'$, $n_D^{20} = 1,48895$, SZ. 0,9, EZ. 11,2, nach Acetylierung 98,9, nicht völlig l. in 10 Voll. 80%ig. A., l. in 0,3 Vol. u. mehr 90%ig. A. mit geringer Opalescenz. Der Geruch erinnerte nicht, wie von anderer Seite angegeben, an Palmarosaöl, eher an Ceyloncitronellöl. — *Lavendelöl* hatte mehrfach Zusätze von *Glycerinacetat* u. *Phthalsäureester*. Der Nachweis der Verfälschungen wird neuerdings dadurch erschwert, daß mehrere künstliche Ester in für den einzelnen kleinen Mengen zugesetzt werden. 2 Öle waren anscheinend mit *Geraniol*, vielleicht auch *Geranylacetat* verschnitten; aus den Konstanten war hier nichts zu ersehen, den Ausschlag gaben der süßliche Nebengeruch u. der Geruch nach Geranylacetat bei Acetylierung. — Ein angebliches *Majoranöl* zeigte in Geruch u. Konstanten völlige Abweichungen. — *Mispellorbeeröl*. Rindenprobe des Mispellorbeers (*Cryptocaria pretiosa* MART., *Mespilodaphne pretiosa* NEES et MART., *Ocotea pretiosa* BENTH. et HOOK) aus Brasilien gab bei Dest. 1,31% braunes, zimtartig riechendes Öl, $D.^{15}$ 1,1263, $\alpha_D = -0^0\ 8'$, $n_D^{20} = 1,52787$, l. in 7,2 Voll. u. mehr 80%ig. A. — *Öl von Nardostachys Jatamansi.* Aus Japan stammende Wurzel lieferte 3,43% olivengrünes Öl von baldrianölartigem Geruch, $D.^{15}$ 0,9819, $\alpha_D = -15^0\ 15'$, $n_D^{20} = 1,51790$, SZ. 5,6, EZ. 18,7, nicht völlig l. in 10 Voll. 80%ig. A., in jedem Verhältnis l. in 90%ig. A. — *Nigellaöl.* Aus Samen von *Nigella damascena* L. zu 0,37%, gelb mit stark blauer Fluorescenz (Damascenin) $D.^{15}$ 0,8985, $\alpha_D = -4^0\ 49'$, $n_D^{20} = 1,49970$, SZ. 1,1, EZ. 14,0, nach Acetylierung 17,7, l. in ca. 15 Voll. 90%ig. A., ca. 4 Voll. u. mehr 95%ig. A. — *Pfefferminzöl, chilenisches.* Ein Öl aus dem mittleren Chile aus kultivierten Pflanzen hatte $D.^{15}$ 0,9026, $\alpha_D = -29^0\ 42'$, $n_D^{20} = 1,46638$, SZ. 0, EZ. 41,1, nach Acetylierung 189,5, trübe l. in ca. 4 Voll. u. mehr 70%ig. A., klar l. in 1,5 Voll. 80%ig. A., bei Verd. opalescent. Der Geruch, der zu wünschen ließ, beruht vielleicht auf mangelhafter Art der Dest. — *Pfefferminzöl, chinesisches.* Geruch u. Konstanten von 2 Proben entsprechen den japan. Destillaten. — Verfälschungen von Pfefferminzölen wurden mehrfach beobachtet, teilweise recht grober Art. Auch ein „entmentholisiertes“ hatte mit Pfefferminzöl nichts zu tun, stammte wahrscheinlich von einer Eucalyptusart. — *Rosenöl.* Als Verfälschungsmittel war in einem Falle mit Wahrscheinlichkeit *Laurinsäureester*, in einem anderen *Myristinsäureester* festzustellen. *Rosenextraktöle* unterscheiden sich, wie die Unters. einer Anzahl Proben verschiedener Provenienz zeigte, von den gewöhnlichen, mit W.-Dampf gewonnenen durch höhere D. u. stärkere Brechung, Rechtsdrehung, höhere SZ. u. EZ.; die Rechtsdrehung ist, wie Dest. eines solchen Öles zeigte, durch nichtflüchtige Extraktivstoffe bedingt. Gesamtgeraniol enthält das Extraktöl aus Edelrosen nur ca. $^1/_2$ so viel als die übrigen Sorten. — Bei *Rosmarinölen* konnten Verfälschungen durch den Geruch, besonders bei Acetylierung, festgestellt werden. — *Sandelholzöl.* Westaustral. Öl, das zuweilen als ostind. abgegeben wird, hat nicht dessen typ. Geruch u. abweichende Drehung. Von Verfälschungsmitteln wurden *Benzylalkohol* u. *Terpineol* festgestellt. — *Spiköl.* Ein angeblich oriental. Prod. aus London hatte andere Eigenschaften u. war nach dem Geruch ein mit Schiuöl versetztes weißes Campheröl. — *Terpentinöl.* Sogenannter *Straßburger Terpentin* aus Weiß- oder Edeltanne aus Bozen hatte $D.^{15}$ 1,0033, $\alpha_D = -7^0\ 22'$, $n_D^{20} = 1,52359$, SZ. 83,1, EZ. 8,4. Das daraus mit W.-Dampf dest. Öl (27,2%) hatte $D.^{15}$ 0,8650, $\alpha_D = -7^0\ 15'$, $n_D^{20} = 1,47211$, SZ. 0, EZ. 11,2, l. in 6,2 Voll. u. mehr 90%ig. A. Dest. des Öles aus dem Ladenburgkolben bei 749 mm Druck gab bei 160—164° 56%, bei 164—170° 20%, bei 170—180° 9%, oberhalb 180° 15%. Ein Edeltannenterpentin aus Oberelsaß verhielt sich ähnlich. — Ein *Zimtöl* war nur *Zimtaldehyd.* (Ber. von SCHIMMEL & Co. **1926**. 3—133. Miltitz. Leipzig.) SPIEGEL.

Schimmel & Co., *Neuheiten aus dem Laboratorium von Schimmel & Co.* (Vgl. vorst. Ref.) *Öl von Satureja obovata var. intricata* LANGE. Als diese Art (auch *Satureja montana* var. *prostrata* BOISS. genannt) ist von **Gießler** die in Spanien volkstümlich

als *Saborilla* bezeichnete Pflanze erkannt worden. Ein daraus in Spanien dest. Öl, tief rotbraun, hatte $D.^{15}$ 0,9386, $\alpha_D = -3^0$, $n_D^{20} = 1{,}51212$, l. in 1,8 Voll. u. mehr $80^0/_0$ig. A. Es enthielt $35^0/_0$ Phenole, aus *Carvacrol* u. *Thymol* bestehend. Ausbeute aus trockenem Kraut ca. $0{,}3^0/_0$. — *Sucupirakernöl.* Sucupirakerne aus Brasilien wurden von **Gilg** als von einer *Pterodonart* (P. pubescens?) stammend festgestellt. Dest. mit W.-Dampf ergab $1{,}2^0/_0$ blaßgelbes, fast farbloses Öl von schwach aromat. Geruch, $D.^{15}$ 0,9064, $\alpha_D = -77^0\ 50'$, $n_D^{20} = 1{,}50634$, SZ. 0, EZ. 11,2, nach Acetylierung 51,3, l. in 3 Voll. $95^0/_0$ig. A., noch nicht in 10 Voll. $90^0/_0$ig. A. Das Öl dürfte hiernach reich an Sesquiterpen sein. Pterodon, eine in Brasilien weit verbreitete Leguminose, wird dort auch als *Sebipira* bezeichnet. (Ber. von SCHIMMEL & Co. **1926**. 133. Miltitz. Leipzig.) SPIEGEL.

Elze, *Ätherisches Orangenblütenextraktöl.* Die Extraktion von 1000 kg frischen südfranzös. Blüten mit PAe. ergab ein dunkles, salbenartiges Prod., das nach Behandlung mit A. u. Dest. 0,165 kg Öl lieferte: D. 0,892, $\alpha_D = -5^0$, SZ. 1,4, EZ. 134,4, Linalylacetat $47{,}04^0/_0$. Daneben wurden nachgewiesen l-Linalool, ferner l-Pinen, l-Camphen, Dipenten, Indol, Anthranilsäuremethylester u., in geringeren Mengen, p-Kresol, Phenylessigsäure u. ein auch im Jasminöl vorkommender primärer Alkohol. Aus den Rückständen der Dest. lassen sich noch etwa 0,070 kg „Wasseröl" extrahieren: D. 1,0049, $\alpha_D = +1{,}50$[1]), SZ. 3,9, EZ. 117,6, $41{,}2^0/_0$ Linalylacetat. Hauptbestandteile: Anthranilsäuremethylester, Indol, Nerol, Phenyläthylalkohol, Linalylacetat u. vielleicht Dihydrocuminalkohol. Aus den Rückständen der Dest. beider Öle konnte Farnesol isoliert werden. (Riechstoffindustrie **1926**. 29—30. Merseburg.) HELLER.

Eugen Kárpáti, *Beiträge zur Gewinnung des Kamillenöls. Öl* aus Kamillengrus (Röhrenblüten oder Scheiben) bedarf zur Gewinnung mehr Dampf. Es hat bei sonst gleichen Eigenschaften einen bedeutend höheren E. als das aus Kamillenblüten gewonnene Öl, wahrscheinlich infolge höheren Paraffingehaltes. Aus verschiedenen Gründen empfiehlt sich, eine innige Mischung von 3 Teilen Blüten u. 2 Teilen Grus zu destillieren. Dampfdruck 7—8 at, keinesfalls höher. Verbrauch ca. 2100 kg Dampf pro kg Öl. (Im Original steht 21165 kg Dampf, was nicht stimmen kann. Ref.) $26{,}8^0/_0$ des Öles sind in W. l. Mittlerer Ölgehalt der ungar. Kamille: $0{,}318^0/_0$. Ölrückstände nimmt man mit trockenen Blüten auf, die der nächsten Charge zugefügt werden. (Riechstoffindustrie **1926**. 37—39. Budapest, Königl. Heilpflanzen-Versuchsstation.) HE.

—, *Australisches Dugongöl.* Ein Muster des Öles von *Halicore australis* wies folgende Kennzeichen auf: $D.^{15}_{15}$ 0,9242, $D.^{100}_{15}$ 0,8622, $n_D^{40} = 1{,}458$, $\alpha_D^{40} = -0{,}12^0$, E. der Fettsäuren $34{,}6^0$, SZ. 0,3, VZ. 204,7, Jodzahl (Hübl, 17 Stdn.) 52,3, Unverseifbares 0,2, l. flüchtige Säuren entsprechend 0,3 ccm $^1/_{10}$-n. Alkali pro 5 g Öl, desgleichen unl. flüchtige Säuren 1,6. (Bull. Imperial Inst. Lond. **23**. 429—30. 1925.) HELLER.

E. Orlow, *Pyrogene Oxydation des Terpentinöls bei Gegenwart eines Kupferkontaktes.* Leitet man ein Gemisch des dampfförmigen Terpentinöls mit der Luft über ein auf 400^0 erhitztes Kupfernetz, so wird das Terpentinöl zers. u. oxydiert, wobei die Oxydationswärme das Glühen des Netzes auch ohne äußere Erhitzung aufrecht hält. Als Reaktionsprod. erhält man Gase (CO, CO_2, Äthylen-KW-stoffe), 0,8 bis $21^0/_0$ wasserlösliche Substanzen u. $60—70^0/_0$ Öl, welches zu ca. $75^0/_0$ zwischen 160 u. 183^0 übergeht. Die Fraktion $160—183^0$ enthält Cymol, ist wohlriechend u. kann in der Parfümerie Verwendung finden. — Benutzt man ein Terpentinöl-Luft-Wasserdampfgemisch, so nimmt die Ölausbeute auf ca. $40—50^0/_0$ ab. (Journ. Chimique de l'Ukraine **2**. Techn. Teil. 1—6. Charkow, Technol. Inst.) BIKERMAN.

—, *Untersuchungen von ätherischen Ölen.* I. *Campherblätter und -zweige von Uganda.* Ölausbeute bei der Dampfdest. $2{,}3^0/_0$ mit ca. $70^0/_0$ Campher, was dem Durchschnitt

[1]) Im Widerspruch hiermit ist α_D sämtlicher Fraktionen der W.-Dampfdest. negativ angegeben. D. Referent.

anderer VV. entspricht. II. *Massoirinde von Papua.* Sie stammt von verschiedenen Arten von Cinnamomum. Ölausbeute 6—6,3%. D.$^{15}{}_{15}$ 1,060—1,064, α_D = —0,34 bis 0,90°, $n_D{}^{20}$ = 1,534—1,536. 60—70% Phenole (berechnet als Eugenol), ca. 14% Safrol, Rest hauptsächlich Terpene. III. *Öl von Origanum Maru von Cypern.* Bräunlichgelbes Öl, dessen Duft sehr dem des süßen Majoranöles gleicht, u. dessen Konstanten weitgehend übereinstimmen mit denen von „Sampsisha"- u. von span. Majoranöl. IV. *Medang Losoh Sl aus den Malaienstaaten.* Das Öl von Cinnamomum parthenoxylon, Meissn., von hellgelber Farbe, D.$^{15}{}_{15}$ 1,103, $\alpha_D = 0$, $n_D{}^{20} = 1{,}538$, Esterzahl vor Acetylierung 0,8, nach Acetylierung 3,5, E. + 10°. L. in 3,5 Teilen 90%ig. A. (15°). Die Dest. zeigt, daß das Öl hauptsächlich aus Safrol besteht. (Bull. Imperial Inst. Lond. **23**. 421—29. 1925.) HELLER.

Ernest J. Parry, *Die Verfälschung von Limettöl.* Sie geschieht neuerdings in erhöhtem Maße, vorwiegend durch *Terpene.* Destillierte Öle mit Terpenzusatz haben niedrigere D. u. erhöhte Rotation, was Vf. durch einige Analysen nachzuweisen sucht. (La Parfumerie moderne **19**. 97—98.) HELLER.

René Cerbelaud, *Mimosa.* Gedrängte Monographie des *Mimosenöles*, des synthet. Prod., dessen Grundlage das *p-Methylacetophenon* ist, nebst Mitteilung mehrerer Vorschriften für erprobte Kompositionen. (La Parfumerie moderne **19**. 99—103.) HE.

E. Yeakle Wolford, *Die Furoate, eine neue Klasse synthetischer Duftstoffe.* Vf. empfiehlt die bekannten Duftqualitäten der *Furan*derivv. nutzbar zu machen. Beschreibung ihrer Eigenschaften u. ihrer Verwendungsmöglichkeiten. (Amer. Perfumer **21**. 75—76. Pittsburgh, Univ.) HELLER.

William Malcolm Sinclair, Strathfield b. Sydney, Neu-Süd-Wales, Australien, *Gewinnung von Aldehyden, ätherischen Ölen und organischen Säuren aus Cacteenarten.* Man unterwirft *Cacteen* der Gattung *Opuntia* (Blutfeige oder indian. Feige) in fein zerkleinertem Zustande, ohne Zusatz von W., zweckmäßig in gläsernen oder eisernen Gefäßen oder solchen aus Buchsbaumholz, bei 20—35° während 5 Tagen der Gärung. Nach Beendigung der Gasentw. u. B. eines braunen Schleims wird der Brei mit 1% verd. H_2SO_4 versetzt u. dann vorsichtig bei 125° dest. Hierbei geht *Acetaldehyd* mit W. u. etwa H_2SO_4 über. Die Dämpfe werden kondensiert u. bei möglichst tiefer Temp. (15°) gesammelt, wobei eine schnelle Polymerisation des Aldehyds eintritt. Geht kein Aldehyd mehr über, so wird die Dest. unterbrochen. Der Rückstand wird erneut dest. Aus dem Destillat scheidet man *äth. Öle* ab. Beim Stehenlassen scheiden sich aus ihnen fester, *polymerer CH_3CHO, Weinsäure* u. *Gallussäure* ab. Dieses Gemisch wird mit möglichst wenig verd. H_2SO_4 dest. u. der *Acetaldehyd* wie oben abgeschieden. Die organ. Säuren werden abfiltriert. Die h. Mutterlauge wird alkal. gemacht, der Nd. abgetrennt, mit verd. H_2SO_4 dest., der *CH_3CHO* aufgefangen u. die *Alkalisalze der organ. Säuren* zur Krystallisation gebracht. Der Aldehyd kann durch Red. mit H_2 in Ggw. eines Ni-haltigen Katalysators bei 140° in *Alkohol* übergeführt werden. (**A. P. 1 569 339** vom 25/2. 1925, ausg. 12/1. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **August Eisenhut**, Wieblingen), *Herstellung von Riechstoffen* aus den durch Red. von Kohlenoxyden unter Druck erhaltenen alkoholreichen Prodd., dad. gek., daß man die über 150° sd. Anteile verseift u. gegebenenfalls einer Wasserdampfdest. u. einer weiteren Reinigung unterwirft. — 2. dad. gek., daß man die erhaltenen Prodd., insbesondere die Fraktion von 150—200°, mit aromat. Säuren verestert. (**D. R. P. 428 548** Kl. 23 a vom 12/9. 1924, ausg. 6/5. 1926.) OELKER.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Edmund O. von Lippmann, *Kleine Beiträge zur Geschichte des Zuckers.* Vf. erklärt eine Stelle in JEAN PAULS „Siebenkäs", wonach Zucker beim Lagern giftige

Eigenschaften annimmt, u. die Herkunft des Wortes „Caramel“. — Ferner zeigt er, daß zu den kirchlichen Weihungen schon seit den ältesten Zeiten auch die der Kalk- u. Ziegelöfen gehörten. — Der erste deutsche Rübenzucker, der nach England kam, waren drei Proben, die Accum im Jahre 1800, veranlaßt durch Achards erste Berichte über Anbau u. Verarbeitung der Rüben, aus Berlin kommen ließ, u. die aus einer Probe eines braunen bis strohgelben, zu Körnern zusammengebackenen, ziemlich trockenen Pulvers, aus einer Probe eines sehr fein krystallisierten, raffinierten weißen Pulvers, dessen Teilchen auch leicht zusammenklebten, u. aus einer Probe Melasse bestanden. (Dtsch. Zuckerind. **51**. 532—33.) Rühle.

Erich Schmidt, *Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration in der Zuckerindustrie.* Zusammenfassende Erörterung der Bedeutung des p_H für die Zuckerindustrie, im besonderen für das Wachstum der Zuckerrüben, das Verh. des Rohsaftes, die Kontrolle der Saturation u. Schwefelung, das Verkochen der Säfte u. die Inversion. (Dtsch. Zuckerind. **51**. 628. 655—56.) Rühle.

V. Stehlík, *Die Entwicklung der Zuckerrübe im zweiten Vegetationsjahre mit Rücksicht auf die Verteilung von Zucker, Trockensubstanz, Asche und Mark.* Die eingehenden Unterss., die nach Anstellung u. Ergebnissen besprochen werden, zeigen, daß die Zus. der Rübe ebenso wie die Verteilung der Stoffe in ihr von dem Vegetationsverlauf einer jeden Pflanze abhängig ist, daß aber das Prinzip der Einlagerung unverändert bleibt. (Listy Cukrovarnické **44**. 17; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **50**. 295—300. 301—08. 309—15. Semčice bei Dobrovice.) Rühle.

Josef Urban, *Kritische Beurteilung der französischen und čechoslovakischen Rübensamensortenversuche.* Vf. erörtert die Methodik bei Anstellung der Verss. u. bei deren Beurteilung, nach der an beiden Stellen vorgegangen worden ist u. die grundlegenden Regeln für eine jede Methodik dieser Art. Bei der Sortenunters. auf Ertrag u. Zuckergehalt ist die Richtigkeit der Ergebnisse ganz von der angewandten Methodik abhängig. (Listy Cukrovarnické **44**. 233; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **50**. 325—31.) Rühle.

Josef Urban, *Das Wachstum der Rübe im Jahre 1925.* Besprechung der klimat. Verhältnisse u. deren Einww. auf das Wachstum der Rübe, wie es im Blatt- u. im Wurzelgewichte u. im Zuckergehalte der Rübe in die Erscheinung tritt. (Listy Cukrovarnické **44**. 109; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **50**. 317—21.) Rühle.

Berthold Block, *Die Anwendung von Entfärbungskohle im Schichtverfahren oder im Maischverfahren mit Wiederbelebung?* Es ist die Frage noch nicht geklärt, ob die Entfärbungskohlen am besten im Schichtverf. oder im Einmaischverf. angewendet werden, u. zwar wohl deshalb, weil sich die für Deutschland wichtigsten Entfärbungskohlen (Carboraffin, Norit, Polycarbon) voneinander in ihren Eigenschaften unterscheiden. Vf. erörtert zunächst kurz das Schichtverf., das dort angewendet wird, wo man die Kohle ohne Wiederbelebung solange verwendet, bis ihre Entfärbungskraft auf das niedrigst zulässige Maß hinabgedrückt worden ist. Eingehend werden das Einmaischverf. u. die Wiederbelebungsöfen an Hand von Abbildungen erörtert. Hier wird die Entfärbungskohle nicht bis zum Versagen der Entfärbungskraft benutzt, sondern, ehe dies eintritt, wiederbelebt. Für jede Kohle muß die Arbeitsweise gewählt werden, mit der die besten wirtschaftlichen Ergebnisse erzielt werden. (Zentralblatt f. Zuckerind. **34**. 588—93. Charlottenburg.) Rühle.

St. Drahansky, *Vergleichsversuch Carboraffin: Norit im Schichtverfahren.* Auf Grund eines 8-tägigen Vergleichsversuches im Großbetriebe ergab sich für Carboraffin im Vergleiche zu Supra-Norit 2-mal eine Mehrentfärbungsleistung von 9,9% bei Raffinadekläre, 23,4% bei Krystallkläre, beides bezogen auf Einlaufkläre, sowie eine um 2 Tage längere Entfärbungsdauer. (Dtsch. Zuckerind. **51**. 588—89. Stuttgart.) Rühle.

Albert Schöne, *Einige Versuche mit Entfärbungskohlen.* Sie sind angestellt zu dem Zwecke, zur Klärung mancher Ungewißheit beizutragen, Fingerzeige für die Art

der Anwendung der Kohlen zu geben u. zu weiteren Unterss. anzuregen. Es handelt sich um Laboratoriumsverss. mit Carboraffin, Norit u. Polycarbon. (Dtsch. Zuckerind. **51**. 553—54. Magdeburg.) RÜHLE.

Harald Lundén, *Beurteilung von Affination und Spodiumfiltration durch spektrophotometrische Messungen.* Vf. hat sein Verf. (Zentralblatt f. Zuckerind. **33**. 1281 u. 1341; C. **1926**. I. 519 u. 1727) weiter auf einige Prodd. der Kampagne 1925/1926 ausgedehnt, worüber berichtet wird. Das Farbenfilter wurde so weit verbessert, daß das durchgelassene Gebiet nur etwa 50 Å-Einheiten beträgt. Aus den Unterss. verschiedener Rohzucker stellt Vf. folgende Merkmale für Zucker mit geringem Raffinationswerte auf: 1. Abnahme der Lichtabsorption bei 6000 Å bei Änderung der Alkalität von p_H —7 bis p_H —10; 2. geringes Anwachsen der Lichtabsorption von Orange bis Blau (6000—4500 Å-E.) oder verhältnismäßig große Absorption bei 6000 Å-E. (Zentralblatt f. Zuckerind. **34**. 468—69. Göteborg [Schweden].) RÜHLE.

Alois Dolinek, *Über den Einfluß der Alkalität auf das Dunkelwerden der Säfte.* Vf. hat die bestehenden Beziehungen an einigen Verss. nach Art u. Umfang nachgewiesen. (Ztschr. f. Zuckerind. d. cechoslovak. Rep. **50**. 331—32. Přelouč.) RÜHLE.

C. Brendel, *Über die kontinuierliche Verkochung und Sudmaischenarbeit des I. und II. Produktes nach Sujew und Wostokow.* Angaben über die Anstellung eines Vers. im Großbetriebe im Jahre 1925 vom 3. bis 11. Dezember in der Zuckerfabrik KAPUSTJANY nach Mitteilungen von **Sujew**. Nach den dabei erhaltenen Ergebnissen ist die Frage nach der kontinuierlichen Verkochung u. Sudmaischenarbeit beim 2. Prod. als völlig gel. anzusehen u. zwar mittels einer überaus einfachen Apparatur. (Dtsch. Zuckerind. **51**. 554—56.) RÜHLE.

Fr. Wilh. Meyer, *Der heutige Stand der Herstellung von Weißzucker.* Nach allgemeineren Bemerkungen hierüber, insbesondere über die im Auslande gebrauchten Verff., bespricht Vf. das von ihm befolgte Verf. zur Erzeugung guten Weißzuckers ohne Kohle. (Dtsch. Zuckerind. **51**. 537—39. Wismar.) RÜHLE.

H. Cassel und **F. Tödt**, *Neue Gesichtspunkte zur Melassebildung.* Betrachtung, ausgehend von den neueren physikal.-chem. Forschungen, unter anderem über die Dissoziation starker Elektrolyte, u. der darauf begründeten theoret. Folgerungen. Danach bildet die Melasse eine Mischung von wenigstens drei voneinander unabhängigen Bestandteilen: W., Zucker u. Nichtzuckerstoffen; diese sind, abgesehen von den Aschebestandteilen vorwiegend organ. Körper. Die Löslichkeit des Zuckers wird durch kleine Zusätze von Salz vermindert, durch größere weit über den Gehalt in rein wss. Lsg. hinaus gesteigert. Auch die Salze werden im allgemeinen von Zuckerlsgg. viel reichlicher aufgenommen als von reinem W. In Lsgg. von Zucker in W., wie z. B. in den Säften der Zuckerfabrik, wirkt der Zucker in ähnlicher Weise auf die Ionen der Salze lösend u. damit bindend ein wie das W. Vff. kommen zu dem Schlusse, das die Ionen der Melasse (Asche) dafür bestimmend sind, welche Menge Zucker aus einer übersätt. Lsg. im günstigsten Falle gewonnen werden kann, u. daß die hochmolekularen organ. Moleküle im wesentlichen die Zeit u. die Form, in denen der Krystallisationsvorgang abläuft, beeinflussen. Unter Umständen können diese Einww. so beträchtlich sein, daß das Auskrystallisieren des Zuckers aus der Melasse im prakt. Betriebe nicht lohnend ist. (Dtsch. Zuckerind. **51**. 585—87.) RÜHLE.

N. Karawajew und **A. Palkin**, *Prüfung der getrockneten Zuckerrübe auf Inversion und Zuckergehalt der daraus gewonnenen Diffusionssäfte.* Die Trocknung der frischen Zuckerrübe verringert die Kosten ihres Transportes, ermöglicht die Gewinnung konzentrierterer Auszüge u. hebt ihre Verderblichkeit auf. Durch Verss. wurde gezeigt, daß ihre Saccharose dabei keiner Inversion anheim fällt: eine Trocknung bei 60—100° oder an der Sonne, die beim Verlust von ca. 60—68% Gewicht abgebrochen wurde, erhöhte den Gehalt am Invertzucker nur auf ca. 0,002—0,005%. Die Diffusion des Rohrzuckers aus der getrockneten Rübe weicht von der aus der frischen nicht ab,

aber der Zuckergehalt der Auszüge ist im ersten Falle viel höher (im ersten Auszug z. B. 30,4% gegen 15,4%). (Bull. de l'Univ. de l'Asie centrale (Taschkent) **10**. 125—28. 1925.) BIKERMAN.

L. J. Lasalle und **J. J. Munson**, *Herstellung von Sirup aus Zuckerrohr.* (Vgl. Sugar **28**. 63; C. **1926**. I. 3436.) Die Betrachtung der Herst. wird zu Ende geführt. Kurze Erörterung der Selbstkosten. (Sugar **28**. 224—25.) RÜHLE.

B. Boehskandl, *Die Eigenschaften der Stärke, insbesondere der Maisstärke.* Zusammenfassende Übersicht. (Ztschr. f. ges. Textilind. **29**. 248—49. 260—62.) BRA.

Schecker, *Zuckerverlustbestimmung im Raffineriebetriebe.* Vf. beschreibt seinen, seit 35 Jahren angewandten App., der die Aufgabe hat, die Gesamtverluste an Zucker in fl. Form in den Abwässerkanälen der Fabrik zu ermitteln. Der App. wird in den Kanal eingestellt, so daß er ganz vom W. bedeckt ist. Die Probenahme erfolgt während 12 Stdn. tropfenweise (60—100 Tropfen in der Minute). Dann wird der App. herausgenommen, entleert u. die Probe untersucht. Die Zuckerbest. geschieht nach der colorimetr. quantitativen α-Naphtholschwefelsäurerk. Um die etwaigen Verluste in Gewichtsmengen ausdrücken zu können, muß noch die Wassermenge bestimmt werden, die während 12 Stdn. die Fabrik verläßt. Die Einrichtung u. Handhabung des App. wird an Hand einer Abbildung beschrieben. (Dtsch. Zuckerind. **51**. 653—54. Stettin.) RÜHLE.

Tödt, *Die Beurteilung der Wirkung von Entfärbungskohlen auf Zuckersäfte durch Messung der Oberflächenspannung.* Die Kenntnis der Oberflächenspannung gibt dem Zuckerfabrikanten manche Hinweise, die er auf andere Weise nicht erhält. Das hierzu in der Zuckerindustrie bisher allein angewandte Verf. ist das von NOUY, das aber nur eine mehr qualitative u. teils unsichere Best. der Oberflächenspannung ermöglicht. Vf. hat deshalb dieses Gebiet planmäßig untersucht mit dem Ziele, quantitative Ergebnisse u. Gesetzmäßigkeiten zu finden, die gestatten, Messungen der Oberflächenspannung bequem u. einfach im Betriebe auszuführen. Das Hauptergebnis dieser Unters., die nach Anstellung u. Ergebnissen eingehend besprochen wird, ist, daß man mit dem Traubeschen Stalagmometer Ergebnisse erhält, die man als sicher u. quantitativ ansehen kann u. daß das Traubesche Verf. sich den Bedürfnissen des Betriebes besser anpaßt als das Nouysche Verf. Die Wirksamkeit verschiedener Entfärbungskohlen läßt sich durch Messung der Oberflächenspannung mit dem Traubeschen Stalagmometer genauer beurteilen als durch Messung der Farbe mit dem Stammerschen Colorimeter. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1926**. 253—72.) RÜHLE.

M. S. Badollet und **H. S. Paine**, *Basische Farbstoffe als Ausflockungsmittel zur näherungsweise quantitativen Bestimmung der Kolloide in Zuckersäften.* Es setzt sich die Erkenntnis durch, daß die Klärung der Rüben- u. Rohrzuckersäfte hauptsächlich in der Abscheidung eines Teils der in den Säften vorhandenen Kolloide besteht u. daß zurückbleibende Kolloide die Ursache für eine Reihe von Betriebsschwierigkeiten bilden können. Ein Verf. zur Best. der Kolloidstoffmenge, das sich im Betriebslaboratorium durchführen läßt, würde daher sehr wertvoll sein. Vff. beschreiben ein solches Verf., bei dem gewisse bas. Farbstoffe eine schnelle, annähernd quantitative Best. der Kolloide gestatten. Am geeignetsten ist dazu *Nachtblau.* Das Verf. gründet sich auf das Prinzip der elektr. Neutralisation; eine Unters. beansprucht 10 Minuten Zeit. Man löst 0,5 g Nachtblau in frisch dest. W. u. verd. zu 500 ccm. Die Lsg. soll nicht älter als 8 Tage sein, wegen etwaiger Veränderungen der elektr. Ladungen. Man stellt zunächst durch eine Vorunters. das Ausflockungsgebiet fest, innerhalb dessen der isoelektr. Punkt liegt. Dazu gibt man in eines von zwei Bechergläsern eine Menge des zu untersuchenden Saftes, die etwa 10 mg Trockensubstanz enthält, u. verd. sie auf 25 ccm. In das andere Becherglas gibt man eine abgemessene Menge der Farbstofflsg., die man ebenfalls auf 25 ccm verd. Beide Lsgg. mischt man sorgfältig; das Vol. der Mischung kann 50 oder 100 ccm betragen (durch Hinzugabe von 50 ccm W.),

je nach der Farbtiefe. Nach einigen Minuten hält man das Becherglas über eine elektr. Birne, schüttelt vorsichtig u. beobachtet, ob eine mit dem bloßen Auge deutlich sichtbare Ausflockung eingetreten ist. Ist die Ausflockung ungenügend oder bleibt sie ganz aus, so muß der Vers. mit wachsenden Mengen Farbstofflsg. wiederholt werden. Nach Feststellung des ungefähren Neutralpunktes, gelangt man in ähnlicher Weise zu genaueren Daten, indem man in hohen Glasröhren in jedem Falle 25 ccm (etwa 100 mg Trockensubstanz) der zu untersuchenden Lsg. mit je 25 ccm Farbstofflsg. in steigender Konz., so daß das ganze Ausflockungsgebiet umfaßt wird, versetzt. Nach einigem Stehen findet man an Flockenmenge u. Färbung die 3 oder 4 Röhren der Fl. leicht heraus, in denen man dem isoelektr. Punkte am meisten angenähert gekommen ist. Der Inhalt dieser Röhren wird dann unter einem mit Kataphoresevorr. versehenen Ultramikroskop beobachtet zur Feststellung, welche der Lsgg. dem isoelektr. Punkte am nächsten ist. Die Einrichtung des verwendeten ultramkr. Kataphoreseapp. u. das Arbeiten damit wird eingehend besprochen. Die bei der Anwendung dieses Verf. auf Zuckerrohrsaft, Zuckerrohr-Rohzucker u. Rübenmelasse erhaltenen Zahlen werden gegeben, u. es wird ihr prakt. Wert durch ihre Beziehungen zu gewissen anderen Messungen u. Beobachtungen (Ultrafiltration, p_H) dargelegt. Die Theorie des Verf. wird erörtert u. es werden die Grenzen seiner Anwendbarkeit angegeben, die nicht in das Gebiet der für die Betriebskontrolle in Zuckerfabriken für gewöhnlich zu stellenden Anforderungen fallen. (Internat. Sugar Journ. **28**. 23; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1926**. 293—315.) RÜHLE.

Wilhelm Schneider, *Die Aschenbestimmung von Säften und Fertigprodukten mit dem Apparat von Dr. F. Tödt.* Vergleichsverss. zwischen den bisher üblichen chem. Verff. zur Aschebest. u. den mit dem App. ermittelten Werten ließen Unterschiede bis zu 3% erkennen, die aber durch das schlecht dest. W., das zur Verfügung stand, bedingt waren; der App. selbst arbeitet zuverlässig u. genau. Im Meßgefäße bilden sich aber mit der Zeit infolge des häufigen Einfüllens von Rohsäften Rückstände, die eine genaue Ablesung der Temp. unmöglich machen u. die Zuverlässigkeit des App. allmählich vermindern. (Zentralblatt f. Zuckerind. **34**. 465—66. Heidersdorf.) RÜHLE.

Franz Herzfeld, *Die Bestimmung reduzierender Zucker mittels Pikrinsäure in der Zuckerfabrikation.* Sie beruht darauf, daß reduzierende Zucker Trinitrophenol zu Amidodinitrophenol (Pikraminsäure) reduzieren, die stark rot gefärbt ist. Zunächst wird das Schrifttum hierüber erörtert u. insbesondere das Verf. von BERNHARD (Sugar **1915**. 41) u. das darauf begründete von BENEDIKT u. OSTERBERG (Journ. Biol. Chem. **34**. 195; C. **1919**. II. 86) u. die damit erhaltenen Ergebnisse erörtert. Es war nicht möglich, die mit beiden Verff. erhaltenen Redd. colorimetr. sicher zu bestimmen. Es bestand aber die Möglichkeit, die Lichtextinktionskoeffizienten der Farblsgg. im Polarisationsphotometer festzustellen. Damit wurde es nötig, für die in der Zuckerherst. häufigen Zuckerarten Tabellen dieser Koeffizienten aufzustellen, so daß man bei Lsgg. unbekannten Zuckergehaltes aus den Absorptionswerten auf die Zuckermenge schließen kann. Diese Unterss. wurden sämtlich nach einheitlichem Verf., u. zwar dem vereinfachten Verf. von BENEDIKT u. OSTERBERG (l. c.) durchgeführt, u. zwar mit Invertzucker, Glucose u. Lävulose, später auch mit den entsprechenden Erzeugnissen des Betriebes. Man gibt zu 20 ccm der Zuckerlsg. 4 ccm 20%ig. Na_2CO_3-Lsg. + 20 ccm Pikrat-Pikrinsäurelsg. (36 g Pikrinsäure, bei 60° getrocknet u. wenn nötig, gereinigt, gibt man zu 500 ccm 1%ig. NaOH, fügt 400 ccm h. W. zu, schüttelt bis zur Lsg., läßt abkühlen u. verd. auf 1 Liter) in einem 100 ccm-Kolben, erhitzt 10 Minuten im sd. Wasserbade, kühlt ab u. füllt mit W. auf 100 ccm auf. Es ist nötig, bei dem Pikrinsäureverf. ganz geringe Konzz., von 0,05—0,1%, einzuhalten bei Anwendung der oben gegebenen Arbeitsvorschrift. Der Grad der Rotfärbung ist nicht dem Zuckergehalte proportional. Vf. bespricht das Arbeiten mit dem Polarisationsphotometer u. gibt die Tabellen der Extinktionswerte α für

den Invertzucker, die Glucose u. die Lävulose, die nach der Gleichung $J = J_0\,10^{-ad}$, worin bedeuten: J_0 die einfallende, J die durchgelassene Lichtintensität u. d die Schichtdicke der gemessenen Fl. berechnet werden. Um den Gehalt einer Zuckerlsg. nach diesem Verf. zu ermitteln, hat man also nur nach oben gegebener Vorschrift die Lsg. für die photometr. Unters. herzustellen u. aus einer der Tabellen den Zuckergehalt der ursprünglichen Lsg. in % abzulesen. Die Kochdauer u. Menge der angewendeten Reagenzien beeinflussen das Ergebnis wesentlich, so daß die Anwendbarkeit des Verf. in der Praxis in ihrer jetzigen Form zweifelhaft erscheint. Benutzt man das Verf. für Rohzucker- u. Melasseanalysen, so kann man wegen der störenden Einw. der Beimengungen zur Ermittlung des Invertzuckergehaltes nicht die Tabelle der Extinktionskoeffizienten für reine Invertzuckerlsg. anwenden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1926**. 273—92.) Rühle.

R. F. Jackson, *Bericht über chemische Methoden zur Bestimmung reduzierender Zucker.* Es wird eine Nachprüfung dieser Verff. angeregt u. ein Versuchsprogramm dazu aufgestellt. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **8**. 402. 1925; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1926**. 322—24. Washington, D. C.) Rühle.

Dorr Co., New York, übert. von: **Philip J. Mc Guire**, Denor, Colorado, *Zucker.* Man unterwirft die Zuckersäfte der Wrkg. eines kalkenden Agens (Kalkmilch) bei 185—200° F u. setzt die Fll. bei 185—200° F der Einw. von CO_2-Gas von derselben Temp. aus. (**A. P. 1 583 299** vom 25/3. 1920, ausg. 4/5. 1926.) Kausch.

Désirée Joseph Plouvier, Frankreich, *Entschäumen von Zuckersäften.* Die Zuckerrübensäfte werden mit Kalk u. dann mit CO_2 behandelt, wobei sich Schaum bildet, der im Maße seiner B. durch den Saft selbst, den man am Boden des Behälters absaugt u. in fein zerteiltem Zustande auf die Oberfläche des Saftes spritzt, zerstört wird. (**F. P. 604 446** vom 12/10. 1925, ausg. 4/5. 1926.) Kausch.

Seligman Elbogen, Paraguen, Tschechoslovakei, übert. von: **Karel Urban**, Pecky, Tschechoslovakei, *Reinigung von Zuckerlösungen.* (**A. P. 1 577 389** vom 2/6. 1924, ausg. 16/3. 1926. — C. **1925**. II. 97.) Oelker.

Herman Schreiber, Lansing, Michigan, *Herstellung von Zucker.* Man behandelt Diffusionssäfte oder andere Zuckersäfte mit Pepsin in Ggw. einer Säure, z. B. Salzsäure, gibt Kalkmilch hinzu, saturiert mit CO_2 in üblicher Weise, filtriert u. verarbeitet die so gereinigten Säfte nach bekannten Methoden auf Zucker. (**A. P. 1 581 663** vom 23/5. 1925, ausg. 20/4. 1926.) Oelker.

F. Kessler, San Fernando, Argentinien, *Zucker.* Rohzucker wird einem plötzlichen Temperaturwechsel (durch Einführen von überhitztem Dampf in großen Mengen) unterworfen, so daß die Zuckerkrystalle zerbrochen werden, dabei aber ihre krystallin. Struktur beibehalten. Dann werden diese mit einer reineren Zuckerlsg. oder einer Zuckerlsg., die H_2O_2 oder $Na_2S_2O_4$ enthält, behandelt. (**E. P. 246 976** vom 23/12. 1924, ausg. 4/3. 1926.) Kausch.

Elektro-Osmose Akt.-Ges., Graf Schwerin-Ges., Berlin, *Laktose.* Molken werden bis zur annähernden Neutralität neutralisiert, dann erwärmt bis zur Koagulation des Eiweißes, angesäuert u. nach Entfernung der abgeschiedenen Eiweißstoffe der Elektroosmose unterworfen. (**E. P. 248 998** vom 17/7. 1925, ausg. 8/4. 1926.) Kau.

H. C. Gore und **Fleischmann Co.**, New York, *Maltose.* Fondantähnliche Maltosemasse wird in kleine Stücke übergeführt u. auf 50° erhitzt. Nach weiterer Zerkleinerung erhält man eine trockene krystallin. M. (**E. P. 249 428** vom 22/12. 1924, ausg. 15/4. 1926. **Zus. zu E. P. 226 812; C. 1925. I. 2417.**) Kausch.

American Maize-Products Company, Roby, übert. von: **Raymond E. Daly**, Homewood, V. St. A., *Herstellung von Dextrose in Block- oder Hutform.* Die Formgebung erfolgt durch Pressen mit langsam gesteigerten Druck. (**A. P. 1 575 975** vom 30/12. 1924, ausg. 9/3. 1926.) Oelker.

Penick & Ford, Ltd., übert. von: **John M. Widmer**, Cedar Rapids, V. St. A., *Umwandlung von Stärke o. dgl.* Man hydrolisiert die Stärke mittels Säuren, neutralisiert bei Ggw. von Phosphorsäure u. behandelt dann mit Gerbsäure, um die Eiweißstoffe niederzuschlagen. (Hierzu vgl. auch A. P. 1556854; C. **1926**. I. 1064.) (**A. P. 1578 568** vom 23/5. 1923, ausg. 30/3. 1926.) OELKER.

XV. Gärungsgewerbe.

—, *Ein neues Verfahren zur Herstellung absoluten Alkohols.* Es bezweckt die Darst. chem. reinen absol. A. aus unreinem A. von etwa 90° u. wird ausgeführt, indem man den A. durch Zusatz von KOH leitend für den elektr. Strom macht, das W. durch Hindurchleiten des elektr. Stromes zers. u. die Entwässerung vollendet durch Ausfällen des KOH als neutrales Carbonat durch Einleiten von CO_2. Die Rektifikation des A. erfolgt gleichzeitig selbsttätig. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. **43**. 204—05.) RÜHLE.

W. Gerr und **S. Popow**, *Ausnutzung des bei der Pyrolyse von Erdöl erhaltenen Äthylens für die Alkoholherstellung.* Das aus Solaröl durch Pyrolyse gewonnene Gas bestand aus 54% *Methan* u. Homologen, 12,2% H_2 u. 33,8% ungesätt. KW-stoffen. Es wurde durchgeleitet durch $CaCl_2$-Rohr, Holzkohle zwecks Entfernung höherer Äthylenhomologen u. ein mit Glasperlen oder Glaswolle gefülltes Rohr, wo ihm eine 1%ig. Ag_2SO_4-Lsg. in 94%ig. H_2SO_4 entgegenfloß, die das *Äthylen* absorbierte. Das Absorptionsrohr wurde bei 40° gehalten (vgl. GLUND u. SCHNEIDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 254; C. **1924**. I. 1351). Die erhaltene Äthylschwefelsäure wurde mit W. zerlegt u. der A. abdestilliert. Aus 300 l Gas wurden 33,82 g A. gewonnen. Benutzt man das von höheren Olefinen nicht gereinigte Gas, so bleibt die A.-Ausbeute fast unverändert, während daneben ein in W. unl. Öl entsteht. — Der synthet. A. kann den Brennspiritus in allen seinen Anwendungen ersetzen. Das äthylenfreie Gas brennt ohne Ruß u. ist dadurch dem rohen Gas überlegen. (Neftjanoe Chozjajstwo **10**. 88—92. Baku, „Azneft".) BIKERMAN.

M. Rüdiger, *Wacholderbranntwein.* Beschreibung der verschiedenen Arbeitsweisen bei der Herst. a) durch Dest. von Sprit oder von Lutter aus Obst- oder Kornmaische mit Wacholderbeeren (einfache Aromatisierung); — b) durch Vergären der zuckerreichen Beeren u. Dest. (reiner Wacholderbranntwein); — c) durch Dest. vergorener Wacholdermaische oder von Lutter aus solcher zusammen mit Kornlutter oder Sprit (so z. B. Steinhäger). — Die Verff. nach b) sind umständlich u. schwierig wegen des hohen Gehalts der Beeren an flüchtigen öligen Bestandteilen u. leicht eintretender Fäulnis. Vf. gibt auf Grund eigner Verss. erfolgreiche Verbesserungsmaßnahmen an, doch liefern die einfacheren Verff. nach c) im Durchschnitt geschmacklich bessere Erzeugnisse. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **49**. 153—54. Weihenstephan, Inst. f. landw. Gewerbe.) HAHN.

Staf. Bakonyi, *Die Acetonbrennerei als Zukunftsform der Spiritusbrennerei.* Aus Kartoffeln, auch aus Mais, Reis, Gerste, Bohnen, Futterrüben, Zuckerrüben u. bestimmten Melassesorten kann nach Zusatz von Schlemmkreide u. Sterilisierung mittels des *Bacillus macerans* in der bei der Spiritusfabrikation üblichen Weise neben A., CO_2, H_2 u. Fuselölen vollkommen *ketonfreies Aceton* gewonnen werden. 100 kg Mais liefern 20 l Spiritus, 10 l Aceton, 22 cbm CO_2 u. 16 cbm H_2. Wesentlich ist die Erhaltung der maximalen Gärfähigkeit des Bacillus, die besondere Vorsichtsmaßnahmen erfordert. Teerfreier *essigsaurer Kalk* an Stelle der Schlemmkreide wird glatt zu Aceton vergoren. Trotz der etwas geringeren Ausbeute (36 bis 40% der verarbeiteten Stärke) kommt dem Verf. wegen der Güte des erzeugten Branntweines u. der Verwendbarkeit des Acetons als Lösungsmittel für Celluloseester, Nitrocellulose usw. große wirtschaftliche Bedeutung zu. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **49**. 147—48. Dtsch. Essigind. **30**. 192—94. Budapest.) HAHN.

W. Windisch, **P. Kolbach** und **W. Banholzer**, *Über den Einfluß der Hopfenbestandteile auf das Schäumvermögen des Bieres.* Es herrschen auf diesem Gebiete noch viele Unklarheiten (vgl. BAKER u. HULTON, Journ. Inst. Brewing **29**. 747), zum Teil, weil es bisher an einem geeigneten Verf. zur Best. des Schäumvermögens fehlte. Vff. haben sich zu ihren Verss. des von ihnen angegebenen App. bedient (Wochschr. f. Brauerei **42**. 239; C. **1926**. I. 521). Außer der Einw. von Art u. Menge der Hopfenbestandteile wurde auch die Einw. der Kochzeit der Würze u. deren p_H untersucht. Zunächst werden einschlägige Arbeiten von HEUSZ (Ztschr. f. ges. Brauwesen **39**. 49; C. **1916**. I. 1281) u. von LUERS u. SCHMAL (Ztschr. f. ges. Brauwesen **48**. 59; C. **1926**. I. 785) u. a. besprochen. Anschließend werden die von den Vff. angestellten Verss. u. deren Ergebnisse eingehend wiedergegeben. Die Ergebnisse sind: Eine Kochdauer der Würze von 3 Stdn. bewirkt, gleichgültig, ob mit Hopfen, mit Humulon oder ohne Bitterstoffzusatz gekocht wird, eine geringe Verschlechterung des Schäumvermögens gegenüber 1- oder 2-std. Kochen. Die aus nicht mit Bitterstoff versetzten Würzen von $p_H = 5{,}0$—$6{,}0$ erhaltenen Biere haben etwa gleiches Schäumvermögen. Bei den durch Kochen der Würze mit Humulon erhaltenen Bieren ist das Schäumvermögen um so schlechter, je saurer die Würze war. Bei Humulongaben von 60—300 mg/l Würze u. Hopfengaben von 1—5 g/l Würze steigt das Schäumvermögen mit zunehmender Bitterstoffkonz. Bei gleicher Konz. verschiedener Würzen an Humulon u. Lupulon zeigt das Humulonbier einen 2,5- bis 5-fachen Mehrbetrag an Schaum als das Lupulonbier. Das Hopfenkraut, nach Extraktion der Hopfenharze aus dem Hopfen mit Ä., u. das Hopfenwachs haben keine feststellbare Einw. auf das Schäumvermögen. Die Humulinsäure hat in bezug auf das Schaumbildungsvermögen etwa dieselbe Wrkg. wie das Humulon, übertrifft dieses aber bei weitem hinsichtlich Schaumhaltungsvermögens. Das Humulon ist bei weitem der wichtigste Schaumbildner unter den Bitterstoffen; es enthält aber auch die Gruppe Gesamtharz minus Humulon schaumbegünstigende Bestandteile. Von Hopfen verschiedener Zus. hat derjenige die beste Schäumfähigkeit, der das meiste Humulon enthält. (Wochschr. f. Brauerei **43**. 207—09. 217—23. 229—35. 241—46. 253—58.) RÜHLE.

P. Guigues, *Die Ernährung am Libanon. Der Wein.* Beschreibung der dortigen Weinbereitung. Analysenergebnisse zweier Süßweine. (Bull. Sciences Pharmacol. **33**. 280—83. Beyrouth, Faculté française.) GROSSFELD.

O. Krug und **G. Fießelmann**, *Die 1925er Weinernte in der Pfalz.* Untersucht wurden 350 Weißmoste u. 84 Rotmoste. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 229—33. Speyer.) RÜHLE.

F. Schrank, *Kondensation und Kühlung in Großraumbildnern.* Betriebstechn. Ausführungen über Betriebsführung u. Wirkungsweise von Großraumbildnern, zum Teil bezugnehmend auf krit. Bemerkungen hierüber von STEINMETZ (Dtsch. Essigind. **30**. Nr. 14 u. 15.) (Dtsch. Essigind. **30**. 161—62. 170—72. Wiesbaden.) RÜHLE.

J. Grüß, *Weitere Untersuchungen über Hydrogenase. Über eine neue Methode, Wasserstoff nachzuweisen, und über die Buttersäuregärung.* (Vgl. Wchschr. f. Brauerei **42**. 223; C. **1926**. I. 131.) Der Nachweis u. die annähernde relative Best. des H_2beruht auf dem allmählichen Verschwinden der Färbung einer zuvor durch Luft oxydierten Lsg. von *Violamin* (*Tetramethyl-p-phenylendiaminchlorid*), wenn man den H_2 auf ein Pd-Blech okkludiert, das Blech in die Lsg. bringt u. diese durch Überschichten mit Paraffinöl, Kork- u. Wachsverschluß gegen das Eindringen von Luft schützt. Nach diesem Verf. läßt sich bei der Buttersäuregärung das Freiwerden von H_2, bei der *alkoh. Gärung* das Nichtfreiwerden des intramolekular auftretenden H_2 nachweisen. Vf. erörtert ferner den Chemismus der *Buttersäuregärung*, insbesondere die Wrkg. der Buttersäurehydrogenase, u. die Biologie des *Bacillus butyricus.* (Wchschr. f. Brauerei **43**. 265—68.) HAHN.

J. Fiehe, *Über den wirklichen Alkoholgehalt in Mischungen von Spiritus und Wasser.* Es wird auf die Notwendigkeit der Beachtung der beim Mischen von A. u. W. eintretenden Kontraktion bei Berechnung des Alkoholgehaltes von A.-W.-Mischungen hingewiesen. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 233—34. Landsberg a. d. Warthe.) Rühle.

Luckow, *Über die Bestimmung des Alkoholgehaltes mit dem Destillierapparat.* Beschreibung u. Abb. eines einfachen App. für die Betriebskontrolle in *Essig*fabriken. Das durch Übertreiben von Maß zu Maß erhaltene Destillat wird mit einem Alkoholometer gespindelt, dessen Skala in $^1/_{10}$- bezw. $^1/_5$ Vol.-$^0/_0$ geteilt ist. Bezugsquelle: Glasbläserei des Inst. f. Gärungsgewerbe, Berlin N. 65, Seestr. 13. (Dtsch. Essigind. **30**. 189—90. 201—03.) Hahn.

F. Lassen, Kopenhagen, *Pasteurisieren.* Flüssigkeiten, wie *Bier*, die Gase beim Erhitzen entwickeln, werden zwecks Erhaltung ihres Gasgehalts in Behältern mit ausdehnbaren Wänden erhitzt u. dann gekühlt. Auf diese Behälter wird von außen ein Druck ausgeübt, der ihr Volumen wieder auf das ursprüngliche Maß zurückführt. (**E. P. 249 377** vom 23/6. 1925, ausg. 15/4. 1926.) Kausch.

M. Kahn, Paris, **E. Le Breton** und **G. Schaeffer**, Strasbourg, Frankreich, *Behandeln von Hefe.* Destillationshefe, Rhizopus oder Amylomyces werden der Autolyse unterworfen, um Nahrungs- oder Gerbmittel zu erhalten. Zwecks Verhinderung der B. von A. wird 5—20$^0/_0$ NaCl zugesetzt. (**E. P. 243 373** vom 19/11. 1925, Auszug veröff. 20/1. 1926. **Zus. zu E. P. 225 228; C. 1925. I. 2418.**) Kausch.

U. S. Industrial Alcohol Co., West Virginia, übert. von: **Worth H. Rodebush**, Berkeley, Californ., *Alkohole usw.* Man entfernt einen Bestandteil einer binären Mischung (z. B. 100$^0/_0$ig. Äthylacetat u. 95$^0/_0$ A.), deren Ingredienzen eine konstant sd. Mischung bilden, indem man eine dritte Fl., die ein ternäres konstant sd. Gemisch mit den beiden anderen Fll. bildet, zusetzt u. das ternäre Gemisch dest. Es bleibt dann das binäre Gemisch zurück, oder man gibt dem ternären Gemisch einen Zusatz von dem zu entfernenden Bestandteil u. gestattet der Fl., daß sich Schichten bilden. Jede Schicht wird dest. (**A. P. 1 583 314** vom 14/4. 1921, ausg. 4/5. 1926.) Kausch.

Émile Augustin Barbet, Frankreich, *Entwässerter Alkohol durch direkte Rektifikation von Wein.* Es wird eine Apparatur hierbei verwendet, die einige Verbesserungen derjenigen gemäß dem F. P. 585 981 aufweist. (**F. P. 30 304** vom 15/11. 1924, ausg. 7/5. 1926. **Zus. zu F. P. 585 981; C. 1925. II. 1397.**) Kausch.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

James William Mc Bain und **Albert Vincent Pitter**, *Die relativen Konzentrationen verschiedener Elektrolyte, die zum Aussalzen von Seifenlösungen erforderlich sind.* (Vgl. Mc Bain u. Elford, Journ. Chem. Soc. London **1926**. 421; C. **1926**. I. 3438.) Vff. beobachten die Tempp., bei denen sich isotrope 0,25-n. Gew. *Na-Palmitat*lsgg. in Ggw. verschiedener Mengen von *NaOH, $NaNO_3$, NaCl, NaBr, NaJ, Na-Acetat, Na_2CO_3, Na_2SO_4, NaCNS, Na-Wolframat, Na-Tartrat* beim Abkühlen in 2 Schichten teilen, u. berechnen das Verhältnis der minimalen Elektrolytkonzz., die bei 90° Aussalzung herbeiführen. Die Reihenfolge der Wirksamkeit der Elektrolyte ist unabhängig von der Valenz des Anions; der Dissoziationsgrad des Elektrolyten ist nicht ausschlaggebend, auch nicht, wenn statt der $Na^{\cdot}$-Konzz. die Aktivität eingesetzt wird. Das Verhältnis der zum Aussalzen erforderlichen Konzz. ist etwas von der Temp. abhängig; die von den Vff. bestimmten Zahlen ermöglichen, die Wrkg. eines beliebigen Elektrolyten oder Elektrolytgemisches auf eine Lsg. von reiner oder techn. Seife mit einer Genauigkeit von 5—10$^0/_0$ vorauszusagen, wenn das Gleichgewichtsdiagramm für die reinen Seifen u. einen bestimmten Elektrolyten bekannt ist. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 893—98. Bristol, Univ.) Krüger.

Walter Obst, *Eignung der Betonbehälter zur Öllagerung.* (Vgl. Zement **15**. 112; C. **1926**. II. 124.) (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **23**. 219—20.) HELLER.

F. Mariani, *Wirtschaftlicher Betrieb in modernen Anlagen zur Pflanzenölraffination.* Vortrag unter besonderer Berücksichtigung der *Olivenöl*raffination. Dampfverbrauch ca. 60—80 kg auf 100 kg Öl, 3 KW-Stdn., Verbrauch an W. 1600—2400 kg. Den Verlust berechnet Vf. auf das 1,85—1,90-fache der freien Säure. Er läßt sich auf das 1,25-fache herabdrücken, wenn der Soapstock mit fast gesätt. Salzwasser ausgewaschen u. in der *Sharples*-Zentrifuge behandelt wird. (Giornale di Chimica Industr. ed applic. **8**. 8; Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **46**. 354—56.) HELLER.

O. Eckart, *Einwirkung höherer Temperatur auf die Bleicherden.* Roherde, gelinde geglüht u. sofort verwendet, zeigt etwas erhöhte Bleichkraft gegenüber vegetabil. Ölen. Bei ca. 450° geht die Bleichkraft wieder zurück. Aktivierte Erden gehen beim Erhitzen in der Bleichkraft s t e t i g zurück, in starkem Maße jedoch ebenfalls erst bei ca. 450°. Mit H_2SO_4 aufgeschlossene Erden sind gegen Erhitzung viel weniger empfindlich als mit HCl behandelte Erden. Erden mit n. Wassergehalt bleichen besser als völlig trockene Erden. (Seifensieder-Ztg. **53**. 362—63. 381.) HELLER.

L. Auer, *Die Eisblumenbildung der Holzölfilme. Die Holzölerscheinung.* Vf. gibt einen Überblick über die bisherigen Ansichten über die Holzöltrübung. Nach seinen eigenen Verss. trocknen Holzölanstriche im Exsiccator in Luftatmosphäre bei verschiedenem Wassergehalt hart u. klar auf; wurden diese Aufstriche herausgenommen, fingen sie an, sich zu trüben. Vf. glaubt, daß die Einw. von Uviolstrahlen, die von dem weißen, dicken Glas nicht durchgelassen werden, die Eisblumenbildung verursacht. Das Irisieren, das besonders bei dickem Standöl, Nußöl u. Leinölsäure auftritt, wird durch Uviolstrahlen verhütet. Auch CO_2 fördert die Holzöltrübung. Im Gegensatz zu SCHMIDT u. H. WOLFF konnte Vf. im Dunkeln nie Trübung beobachten. (Farben-Ztg. **31**. 1625—27. Budapest.) BRAUNS.

O. Boecking, *Zur Eisblumenbildung der Holzölfilme.* (Vgl. vorst. Ref.) Reiner Holzölaufstrich, an der Luft getrocknet, zeigt Eisblumenbildung bei windigem Wetter, in benutzten Räumen u. an luftigen Stellen ohne Einfluß des Lichtes; desgleichen Aufstrich von Holzöl mit Siccativzusatz. Reines Holzöl bei 40—50° getrocknet, gibt durchweg gute Eisblumenbildung, jedoch nicht bei Verminderung der Luftbewegung. Verss. mit oxydiertem Holzöl ohne Siccativ trockneten an der Luft unter Eisblumenbildung, im Exsiccator klar, unter Glas am Licht ebenfalls klar. (Farben-Ztg. **31**. 1910—11.) BRAUNS.

William Clayton, *Emulsionsprobleme der Butter- und Margarinetechnik.* Butter ist eine „Wasser in Öl"-Emulsion, Margarine kann auch dem „Öl in Wasser"-Typus angehören. Erläuterung der theoret. Deutung der hier auftretenden Emulsionszustände u. ihrer techn. Auswertung, teilweise an Hand der Patentliteratur. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **46**. 321—23. Liverpool.) HELLER.

Josef Grosser, *Leimseifen.* Kritik an den Ausführungen von DEITE, SCHRAUTH u. von SCHAAL, deren Angaben über Menge, Konz. der Lauge, über Siedetemp., Verseifungsprozeß, Füllung u. über Behandlung widerspruchsvoll u. unklar sind. (Seifensieder-Ztg. **53**. 360—61. 380—81. Neratowitz in Böhmen.) HELLER.

G. Knigge, *Grundseife.* Sie soll schaumkräftig, geschmeidig, farblos, duftlos, preiswert, frei von Flecken, Ranzidität, freiem Alkali, unverseiftem Fett u. ohne Salzgehalt sein. Erläuterung, was hierunter zu verstehen sei, insbesondere Kennzeichnung der Ranzidität u. ihrer Ursachen. Einige prakt. Hinweise. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **46**. 323—25. 337—38. Berlin-Lichterfelde.) HELLER.

G. Knigge, *Austausch von Kali und Natron beim Aussalzen.* Vf. bestätigt durch neue Verss. die bekannten Verdrängungsrkk. des K durch Na. Es ergibt sich, daß beim prakt. ausgeführten Aussalzen in der Seifensiederei durch eine Aussalzung ca. $^1/_3$ des an Fettsäure gebundenen K durch Na ersetzt wird. Hierbei ist es gleichgültig,

ob reine K-Seife oder eine K-Na-Seife vorlag. (Amer. Perfumer **21**. 185—86. Berlin.) Heller.

R. Krings, *Leichteres und schnelleres Sieden der Seifen mit Hilfe eines neuen Seifenwehr- und Ausschleifapparates.* Abbildung u. Beschreibung eines zum Patent angemeldeten einfachen App. An den Kesselrand wird eine Handpumpe angehängt, deren Saugrohr bis auf den Kesselboden führt. Die heraufgepumpte Seife fällt über ein schirmartiges Verteilungsblech aus etwa 50 cm Höhe in den Kessel zurück. Infolge der beträchtlichen Abkühlung auf dem Schirm vorzügliches Wehren, infolgedessen größere Füllung, rascheres u. innigeres Sieden bei verminderter Arbeiterzahl möglich. Der App. eignet sich auch zur Palmöl-Luftbleiche, als Unterlaugen- u. als Seifenpumpe. (Seifensieder-Ztg. **53**. 359—60. Berlin.) Heller.

H. B. Battle, *Eine Verbesserung in der Bestimmung freier Fettsäuren.* (Experimentell bearbeitet von **J. F. Duggar**.) Es werden schnellere u. genauere Ergebnisse erzielt, wenn bei der in Amerika üblichen Methode unter Verwendung von Salzlsg. zuerst die Lauge, dann erst die Salzlsg. u. dann der zum Umschlag nötige Rest der Lauge hinzugefügt werden. 20%ig. Öle ließen sich noch gut titrieren. (Journ. Oil Fat Ind. **3**. 169. Montgomery, Alaska, The Battle Lab.) Heller.

J. Davidsohn, *Einige Betrachtungen über die Bestimmung des Talgtiters* (*Titertest*). Übersicht über die verschiedenen Ausführungsformen des Verf. nach Dalican. Eigene Verss. ergaben: Die Verseifung auf halbwarmem Wege (ca. 60°) mit nachfolgender Erhitzung auf 100—105° während $1^1/_2$ Stdn. ist ebenso vollständig wie die mittels A. (was von **F. Goldschmidt** bestätigt wird). Verseift man mit A., so muß dieser restlos entfernt werden, andernfalls viel niedrigerer Titer. Der Titer ist derselbe, wenn man gar nicht rührt u. wenn man nach Auftreten der ersten Krystalle dreimal rechts-, dreimal links rührt, er steigt aber erheblich, wenn das Rühren bis zum Trübewerden fortgesetzt wird. — Bei wiederholtem Aufschmelzen beobachtete Vf. Verschwinden jeglicher Rkk. des Thermometers, so daß die Schmelzwärme anscheinend ganz verschwindet. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **46**. 353—54. Berlin-Schöneberg, Labor. Dr. Davidsohn u. G. Weber.) Heller.

J. F. Carrière, *Der Nachweis von Leinöl in Sojaöl.* Die *Hexabromidzahl* wird zweckmäßig wie folgt ermittelt: 1—2 g neutralisiertes Öl in 40 ccm Ä. + 5 ccm Eg. werden bei 0° tropfenweise mit Br_2 aus einer Bürette unter Rühren vermischt, bis die braune Färbung sich wenigstens 1 Min. hält, dann noch 3 Tropfen Br_2 zugesetzt; nach 3 Stdn. bei 0° muß die Braunfärbung noch bestehen; dann wird durch Asbest oder Glasfilter filtriert, 4-mal mit 10 ccm Ä. von 0° gewaschen, bei 100° getrocknet u. das Gewicht in % des Fettes als Hexabromidzahl (H) angegeben. In Verb. mit der Jodzahl (J) nach Wijs gilt für Leinöl die Formel: $(J_l - 126{,}29): H_l = 1{,}574$, für Sojaöl im Mittel: $(J_s - 126{,}19): H_s = 14{,}240$, als Grenzfall: $(J_s - 126{,}19): H_s > 12$. Angabe von Berechnungsformeln u. -beispielen, für den gesuchten Leinölgehalt X, hergeleitet aus der allgemeinen Formel $X = 100\,(H_m - H_s):(H_l - H_s)$. Außer *Tran* haben kleine Mengen fremder Öle prakt. keinen Einfluß auf das Ergebnis. (Chem. Weekblad **23**. 274—79. Delft.) Groszfeld.

C. B. Cluff, *Bericht des Raffinationsausschusses für 1925—1926.* Der von der American Oil Chemists Society eingesetzte Ausschuß kommt zu folgenden Feststellungen: Verschiedene Analytiker finden nicht genügend übereinstimmende SZ. Auch die Farbbezeichnungen differieren, vorwiegend zufolge Ungleichmäßigkeiten der Lovibondgläser u. der sehr unterschiedlichen Beleuchtung. 100-Watt-Lampen werden empfohlen. Die Raffination wird je nach der SZ. mit entsprechend stärkeren Laugen (bis zu 30° Bé) vorgenommen. Raffinationstemp. 24—27°, unter starkem Rühren Laugezufluß, ca. $^1/_2$ Stde. Rühren, dann auf 60—65° erhitzen, über Nacht unter Kühlen Soapstock absetzen lassen, damit dieser hart wird. — Primeöl

darf nicht tiefer gefärbt sein als 35 Gelb + 7,6 Rot. (Journ. Oil Fat Ind. **3**. 157 bis 162.) Heller.

Stefano Fachini, *Über die Untersuchung und Identifizierung von Olivenölen, erhalten durch Extraktion mit Lösungsmitteln.* Die von Saccardi angegebene Methode (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **8**. 11; C. **1926**. I. 3290) versagt bei raffinierten Ölen, während die andererseits empfohlenen Methoden als Cu-Xanthogenat bezw. als Sulfat in der Asche auch bei Cruciferenölen positiv ausfallen, da diese organ. gebundenen S enthalten. Alle Rkk. sind also nicht typ. für Sulfuröle. Vf. empfiehlt folgende charakterist. Methode: Erhitzen gleicher Voll. Öl u. Essigsäureanhydrid unter Umschütteln, abkühlen u. filtrieren durch ein mit Essigsäureanhydrid angefeuchtetes Filter. Filtrat in weißer Porzellanschale mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 versetzen. Sulfuröle geben dann ziegelrote Färbung, welche auf Zusatz von einigen ccm W. in grün umschlägt. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **8**. 178—79. Mailand.) Grimme.

G. Patart, Paris, *Extrahieren von Ölen.* Bei der Hydrierung oder Extraktion von Nebenprodd. aus organ. Stoffen bei hohen Tempp. u. Drucken werden als Gase oder Fll. solche benutzt, die erhitzt u. komprimiert werden während einer industriellen Operation, z. B. exotherm. synthet. Rkk. (**E. P. 249519** vom 15/3. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 21/3. 1925.) Kausch.

Jackson Research Corporation, New York, V. St. A., *Ölgewinnung aus Ölsanden u. dgl.* (**D. R. P. 428391** Kl. 23 b vom 12/10. 1924, ausg. 1/5. 1926. — C. **1925**. II. 628.) Oelker.

Mose Wilbuschewitsch, Zürich (Schweiz), *Vorrichtung zur ununterbrochenen Extraktion von Öl u. dgl.* (**D. R. P. 428790** Kl. 23 a vom 13/6. 1919, ausg. 10/5. 1926. — C. **1921**. IV. 480.) Oelker.

Hermann Landgraf, Wasungen, Kr. Meiningen, *Einrichtung zur stetigen Herstellung harter Seifenstränge oder Stücke.* (**D. R. P. 419586** Kl. 23 f vom 23/6. 1922, ausg. 29/4. 1926.) Oelker.

Josef Müller, Konstanz, *Herstellung von Seifenblättern,* dad. gek., daß als Unterlage eine dünne, trockene Mehlteigmasse, sog. Oblaten, verwendet wird. — Mit diesem Material hergestellte Seifenblätter zerfließen beim Waschen vollständig u. hinterlassen keinen Rest. (**D. R. P. 428095** Kl. 23 f vom 1/8. 1925, ausg. 22/4. 1926.) Oel.

C. E. Rost & Co., Dresden, *Seifenplattenschneidemaschine mit selbsttätiger Stückenausbreitevorrichtung,* dad. gek., daß der Tisch, auf dem die Seifenstücke ruhen, eine nachgiebige Oberfläche besitzt, bei deren Auseinandergehen die Seifenstücke in einzelne Reihen aufgelöst werden. (**D. R. P. 428096** Kl. 23 f vom 28/2. 1925, ausg. 24/4. 1926.) Oelker.

Ernst Flammer und **L. C. Kelber**, Heilbronn a. N., *Seife mit Gehalt an aktivem Sauerstoff enthaltenden Verbindungen,* dad. gek., daß die aus wasserarmen, etwa 8—14% W. enthaltender Seife u. den sauerstoffabgebenden Verbb. bestehende Mischung die Form von dünnen Blättchen besitzt. — Die Blättchen sind ll. u. entmischen sich nicht, so daß eine Schädigung der Wäsche bei ihrer Benutzung ausgeschlossen ist. (**D. R. P. 428878** Kl. 23 e vom 21/11. 1924, ausg. 12/5. 1926.) Oelker.

Soc. An. Industrielle des Matières Grasses et Savons „Velos“, Griechenland, *Herstellung und besonders Trennung der Öle und Fettstoffe.* Man verseift die Fette u. Öle u. trennt das freie Öl von der Seifenpaste, die sich während der Neutralisation der Öle u. Fette bildet. (**F. P. 604308** vom 19/9. 1925, ausg. 3/5. 1926. Griech. Priorr. vom 22/9. 1924 u. 22/6. 1925.) Kausch.

N. V. A. Jurgens' Margarinefabrieken, Oss, Holland, *Destillation von Fettsäuren* u. anderen flüchtigen Stoffen aus Ölen, Fetten, Fettsäuren u. rohen Fettsäuren. Man erhitzt das Destillationsgut mit Dampf oder einem inerten Gas im Vakuum nur kurze Zeit. (**E. P. 248828** vom 10/12. 1924, ausg. 8/4. 1926.) Kausch.

Leonard H. Englund, Minneapolis, Minnesota, *Reinigungsmittel*, bestehend aus einem nicht seifigenalkal. Reinigungsmittel (Na_3PO_4, NH_4Cl, $[NH_4]_2SO_4$), das eine farblose Lsg. auf Zusatz von W. gibt, u. einem fluorescierenden Stoff (z. B. *Diresorcinphthalein*). (**A. P. 1584022** vom 22/9. 1924, ausg. 11/5. 1926.) KAUSCH.

J. J. Richardson und **J. Richardson**, Kingston-upon-Hull, *Reinigungsmittel* für Holz, Metall, Anstriche usw., bestehend aus *Seife*, calcinierter Soda, Abfallkalk von der Wasserweichmachung, W. u. gegebenenfalls einem Schleifmittel. (**E. P. 249207** vom 18/12. 1924, ausg. 15/4. 1926.) KAUSCH.

Thomas Anyon, England, *Reinigungsmittel.* Man mischt Ascheextrakte oder Handelssoda mit Oxalsäure u. Natriumhydroxyd am besten in Ggw. von W., Na-Oxalat u. Na-Hydroxyd. Dann läßt man alles bis zur Krystallisation stehen. (**F. P. 604416** vom 10/10. 1925, ausg. 4/11. 1926. E. Prior. 26/8. 1925.) KAUSCH.

Candles, Ltd., London, *Kerzen.* Man gibt Kerzen eine dreieckige Querschnittsform u. versieht die Dreiecksseiten mit Rillen. (**Dän. P. 33761** vom 12/2. 1924, ausg. 13/10. 1924. E. Prior. 14/11. 1923.) KAUSCH.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Hans Schrader, *Neuere englische Arbeiten über die chemische Struktur der Kohle.* Vf. bespricht die Arbeiten von FRANCIS u. WHEELER (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2236; C. **1926**. I. 961) u. von BONE u. QUARENDON (Proc. Royal Soc. London Serie A **110**. 537; C. **1926**. I. 2860) im Hinblick auf ihre Ergebnisse betr. die aromat. Natur der Huminstoffe. (Brennstoffchemie **7**. 155—57.) BÖRNSTEIN.

Ed. Donath und **F. Vykypiël**, *Über die Verkiesung von Mineralkohlen.* Verss. über die Entstehung der *Eisensulfide* in den Kohlenlagern. (Brennstoffchemie **7**. 153—55. Brünn, Techn. Hochschule.) BÖRNSTEIN.

R. Vondráček und **F. Perna**, *Stoffbilanz der trockenen Destillation verschiedener Brennstoffe.* (Montan. Rundsch. **18**. 259—63. 293—99.) BÖRNSTEIN.

J. G. De Voogd, *Vorerhitzung von Gaskohlen.* Durch Vorwärmung der zu entgasenden Kohlen auf 250° wird erhebliche Erhöhung der Ofenleistung u. Ersparnis an Unterfeuerung erzielt, vermutlich zugleich eine Verbesserung der Koksbeschaffenheit. Die Vorwärmung soll nur durch Abhitze, aber nicht direkt durch die Rauchgase erfolgen. (Het Gas **46**. 196—99. Rotterdam, Gaswerk Keilehaven.) WOLFFRAM.

A. C. Fieldner und **R. L. Brown**, *Vollständige Verwertung von Kohle und Motorbrennstoff.* Ausführliche Erörterung der verschiedenen Verss. zur möglichst weitgehenden Umwandlung der Kohle in flüssige Prodd. — Tieftemperaturverkokung, Berginprozeß — u. die Verwendung derselben zum Betriebe von Motoren auf Grund eingehender wissenschaftlicher Unterss. in den verschiedenen Ländern. (Amer. Gas Journ. **124**. 148—52.) WOLFFRAM.

—, *Neuerungen in der Dampferzeugung aus Abfallkoks.* Schilderung der Verss. zur Verbesserung des Dampfkesselbetriebes im Gaswerk Stuttgart, der erfolgreichen Durchführung unter Verwendung von Koksklein (0—7 mm), Kesselkoks (7—12 mm) u. Perlkoks (12—18 mm). Beschreibung der gesamten Anlage u. Ergebnisse der ausgeführten Verss. (Gas- u. Wasserfach **69**. 393—97. Stuttgart, Gaswerk.) WOLFFRAM.

L. Heinrich Coppers, *Koks als Erzeugnis der Entgasung und als Grundstoff für die Vergasung.* Geschichtlicher Rückblick auf die Erzeugungsarten von Koks unter Bezugnahme auf die Ausbeute. Unterss. über Beeinflussung des Aschengehalts, der Struktur u. Reaktionsfähigkeit bei der Herst. u. die Wrkg. dieser Maßnahmen auf den Verbrauch. Wichtigkeit der Verwendbarkeit schlecht backender Kohlen durch Mischung mit gut backenden, die Behandlung des Koks nach dem Verlassen des Ofens, der Ausnutzung seines Wärmeinhalts. Erfolgreiche Verwendung minderwertiger Brennstoffe, wie Koksgrus u. Koksstaub, im Generator. Einfluß von Korngröße u. Reaktionsfähigkeit. (Het Gas **46**. 218—30. Essen, Aus Koppers Mitteilungen, 7. Jahrg., Heft 2.) WOLFFRAM.

Manfred Dunkel, *Destillation von Urteer, Pech und Kohle mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum.* 1. Urteer. Die Leistungsfähigkeit dieser Methode zeigt sich bei den zuletzt übergegangenen Anteilen, deren Redest. im Hochvakuum unter 0,1 mm vorgenommen werden mußte; erst bei diesem extrem niedrigen Druck wurden die Kpp. auf die Tempp. heruntergedrückt, bei denen die Öle mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum übergingen. Der besondere Wert der Methode liegt in der Gewinnung der *Schmieröle* u. *Paraffine,* die sich unter gewöhnlichem Druck zersetzen würden. — 2. *Pech.* Bei Anwendung dieser Methode auf die Dest. von Pech bleiben Hartpeche zurück, deren Erweichungspunkte beträchtlich höher ausfallen als diejenigen der nach anderen Methoden gewonnenen Peche. 3. *Steinkohle* u. *Braunkohle.* (Vorl. Mitt.). Die Dest.-Temp. wird außerordentlich herabgesetzt, der zugeleitete Dampf bewirkt einen schnellen Transport der verflüchtigten Bestandteile, so daß man einen wirklichen „Primärteer" erhalten zu können hofft. Der Wasserdampf-Vakuumteer zeigt ein anderes Bild wie der gewöhnliche Urteer, dies gilt sowohl für die Stein- wie für die Braunkohle. (Mitt. aus dem Schlesichen Kohlenforschungsinstitut d. Kaiser-Wilhelm-Ges. **2**. 201—17. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

Karl Sprinzl, *Die Gaswasserverarbeitung in kleinen Gaswerken.* Beschreibung einer sehr einfachen, mit Ofenabwärme beheizten Anlage zur Herst. von Gaswasser mit 6—10% NH_3 auf kleinen Gaswerken, wobei lediglich die flüchtigen Verbb. gewonnen werden, ein Abtreiben der fixen Verbb. mit CaO nicht erfolgt. (Ztschr. Ver. Gas- u. Wasserfachmänner Öst. **66**. 105—07.) WOLFFRAM.

Erich Will und **Walter Hülsbruch**, *Über das Verhalten des Gasschwefels von Koks- und Hochofenmischgas beim Vorwärmen in den Kammern der Siemens-Martin-Öfen.* Beim Betriebe des Siemens-Martin-Ofens wird während des Vorwärmens in den Kammern der S-Gehalt von Koks- u. Hochofenmischgas um 25—30% vermindert. Das rührt daher, daß ein kleiner Teil (2,5—4%) des H_2S-Gehalts, vielleicht auch die geringe Menge CS_2, therm. dissoziiert wird, die Hauptmenge aber während der Frischgasperiode durch die Kammersteine aus dem eintretenden Gasstrome aufgenommen wird; während der Abgasperiode wird dieser S vom austretenden Gasstrome zu SO_2 oxydiert u. durch den Kamin abgeführt. (Mitt. Versuchsanst. Deutsch-Luxemburg. Bergwerks- u. Hütten-A.-G. Dortmunder Union **1**. 242—47. 1925.) BÖRNSTEIN.

M. Dolch, *Karburit, ein stückiger, rauchloser Brennstoff aus Braunkohle.* Der nach dem Karburitierungsverf. von DELKESKAMP erzeugte Karburit ist ein dem Bertztit ähnliches Prod., dessen brennbare Substanz unter Abscheidung der Teerstoffe auf chem. Wege angereichert ist. Nach Entfernung des Feuchtigkeitswassers aus dem rohen Brennstoff u. nach eingetretener Inkohlung nähert sich der Heizwert im Karburit mit 7680 W.E./kg Reinkohle bereits stark den von Steinkohle bekannten Werten. — Ferner wird ein Großteil des flüchtigen S mit dem entweichenden Gas ausgetrieben, so daß sich der S-Gehalt des Karburits unter 1% ergibt. Gleichzeitig mit der eingetretenen Anreicherung der Kohlesubstanz müssen bestimmte Eigenschaften der Rohkohle erhalten bleiben, wie die leichte Entzündung u. die unter Flammenentfaltung vor sich gehende Verbrennung. Auf letztere wird gewöhnlich aus hohen Prozentzahlen der flüchtigen Stoffe im Brennstoff geschlossen. — Vf. weist nach, daß diese Erkennungszeichen für Produkte wie Bertztit u. Karburit nicht ausreichen. Bei diesen ist es vielmehr notwendig, den Wärmeinhalt der gasförmig entweichenden Kohlebestandteile, ihren Heizwert u. ihren Anteil an der Gesamtwärme des Brennstoffes festzustellen. Tatsächlich gelingt es den Karburitierungsprozeß so zu führen, daß ein bestimmter Gasgehalt in dem stückig anfallenden Karburit erreicht wird. (Braunkohle **25**. 217—20. 230—34. Klosterneuburg-Wien.) FRIEDM.

Paul Kaunert, *Zur Frage der qualitativen und quantitativen Verhältnisse der Huminsubstanzen in der Braunkohle.* Die aus der Kohle gewonnenen „Huminsäuren" sind keineswegs ident. mit den in der Kohle vorhandenen Huminsubstanzen; es scheint auf

die qualitativen u. quantitativen Beziehungen des Verhältnisses Huminsäure : Humine/ Humus- oder Restkohle anzukommen. Diese Verhältnisse in der Braunkohle u. deren chem. Beeinflussung durch äußere Umstände waren zu studieren u. zwar unmittelbar an der Kohle selbst unter wesentlicher Zuhilfenahme physikal.-chem. Methoden. — Das Verh. der Humusbestandteile bei verschiedener Vorbehandlung der gleichen Kohle war festzustellen, insbesondere, ob dabei eine Vermehrung oder Verminderung der extrahierbaren Huminsäuremengen eintritt, die mittels schonender Extraktion gewonnenen Huminsäuren waren vergleichend zu untersuchen, der Charakter der der Alkaliextraktion zugrunde liegenden Rk. zu erkennen u. der Einfluß des O_2, der Temp., der Feuchtigkeit u. des Druckes auf die Huminsubstanzen in der Kohle selbst festzustellen. Die durchgeführten Verss. lieferten folgende Resultate. Durch Anwendung der 4-n. NH_3-Lauge bei einer mittleren Reaktionstemp. von 65° u. der anschließend erfolgenden Reinigung durch Ultrafiltration nach oben konnte in einem Arbeitsgang Extraktion der Huminsubstanzen aus der Kohle u. mit Hilfe der Ultrafiltration die Reinigung der gewonnenen Humatlsgg. von Kolloiden u. Suspensionen durchgeführt werden. — Bei Anwendung verschiedener alkal. Lösungsmm. (NaOH, Na_2CO_3, NH_4OH) werden pro Zeiteinheit verschiedene Mengen Huminsubstanzen extrahiert, deren Unterschiede aber nicht qualitativer Art sind, sondern lediglich auf die verschiedene Verseifungsgeschwindigkeit der obigen Laugen zurückzuführen sind. — Die Extraktion der Huminsubstanzen in der Kohle mit Alkalihydroxyden läuft auf die B. eines in W. l. Humates hinaus u. läßt sich nach der Gleichung Humussäure + Alkali-OH $\longrightarrow$ Alkali-Humat + H·OH als eine Verseifung betrachten. Die aufgenommenen Kurven der Extraktionsgeschwindigkeiten können als die graph. Wiedergabe einer diskontinuierlich durchgeführten Verseifung gelten, wenn man die auf die Abscissen eingetragenen Zahlen für die Fraktionen als Zeiteinheiten u. die auf die Ordinaten eingetragenen colorimetr. Quotienten als Konzentrationsangaben ansieht. Der Charakter der Extraktionskurve entspricht dem einer bimolekularen Rk., woraus geschlossen wird, daß „freie Huminsäuren" in der Braunkohle, wenn überhaupt, so doch nur in geringen Mengen unter den Humusbestandteilen vertreten sind. Dementsprechend wird eine Abänderung der von Strache-Lant gegebenen Definition für die einzelnen Humuskategorien in der Kohle vorgeschlagen. — Die für die Huminsäuren bestimmten Säurezahlen (h. u. k.) lassen das Vorhandensein noch innerlich verseifbarer Gruppen erkennen, die wegen ihrer geringen Verseifungsgeschwindigkeit erst vollständig in der Unendlichkeit verseift worden waren; die extraktive Huminsäuregewinnung beruht auf einer stufenweisen Verseifung. Letztere hat zur Folge, daß die bei schonendem Extraktionsverf. gewonnenen Huminsäuren sich untereinander bzgl. ihrer Acidität in dem Sinne unterscheiden, daß die Größe dieser Acidität innerhalb eines Extraktionsganges von den anfangs- zu den endgewonnenen Prodd. hin steigt. — Es konnte festgestellt werden, daß mit der O_2-Behandlung der Braunkohle u. mit der Einw. erhöhter Tempp. die Menge der leichter verseifbaren Huminbestandteile zugunsten der schwerer verseifbaren vermindert wird. — Die aus der erschöpfenden — bei gewöhnlichem Druck ausgeführten — Huminsäureextraktion resultierende Restkohle liefert bei entsprechender Druckbehandlung weitere huminartige verseifbare Prodd. — Die Annahme erscheint berechtigt, daß die sogenannte Humus- oder Restkohle als die höchste Oxydationsstufe beim Humifizierungsprozeß, die Humine u. Huminsäuren als Zwischenstufen zu gelten haben. (Braunkohlenarchiv **1926**. Nr. 10. 39—101. Freiberg (Sa.), Braunkohlenforschungsinst.) Friedmann.

R. von Walther und **G. Benthin**, *Versuche zur thermischen Zersetzung des Braunkohlenurteers.* Während die therm. Zers. einzelner Urteerfraktionen verschiedentlich behandelt worden ist, beschäftigen sich Vff. mit dem nicht aufbereiteten Urteer im Krackprozeß, unter Variierung der Kracktemp. u. der Überhitzungsdauer. Es wurden folgende Versuchsreihen durchgeführt, Versuchstempp. 500, 550, 600, 650, 700° a) bei

Erhitzung des Rohres zu einem Drittel seiner Länge, b) zu zwei Drittel seiner Länge. Der zur Vergasung benutzte Urteer war ein paraffinreicher techn. Braunkohlenurteer aus einer neuzeitlichen Verschwelungsanlage. — Es konnte festgestellt werden, daß bei Erhitzung des Rohres nach a) alle Rkk. erst bei um 30 bis 50° höheren Tempp. eintraten; dies geht aus der Parallelität der entsprechenden Kurven hervor, deren Horizontalabstand ungefähr dem angegebenen Temperaturintervall entspricht. Da die effektive Menge der ungesätt. Verbb. einem Maximum zustrebt, das bei kürzerer oder längerer Erhitzung bei 650° erreicht wird, liegt hierin eine Abweichung von der genannten Regel der Parallelität der Rkk. bei verschiedenen Tempp. u. verschieden langer Rohrerhitzung. — Bei Angaben über Krackverss. ist es erforderlich, mitzuteilen, ob die durch Krackung entstandenen Rk.-Prodd. schnell aus der h. Zone entfernt wurden oder nachträglich noch pyrogene Umwandlungen durchmachen mußten. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Verss. von FISCHER (Abh. Kohle **6**. 1921. 145; C. **1924**. I. 838) konnte gezeigt werden, daß tatsächlich eine Anreicherung von Phenolen im Gasteer von 500 bis 700° stattfindet. (Braunkohlenarchiv **1926**. Nr. 10. 25—38.) FRI.

Sven Odén und **S. Lindberg**, *Einige Torfanalysen im Lichte neuzeitlicher Theorien der Kohlebildung.* Vff. schlagen einen neuen Analysengang für Torfunters. vor, bei dem die Ligninstoffe mit SO_2, die Huminsäuren mit NH_3 u. die Cellulose mit Schweizers Reagens gel. werden. Durch dessen Anwendung läßt sich zeigen, daß in Torfarten wachsenden Alters mit Abnahme des Gehalts an Lignin der an Huminsäure zunimmt. Daran schließen sich theoretische Betrachtungen über die Konst. der Lignin- u. Huminstoffe. (Brennstoffchemie **7**. 165—70. Stockholm, Techn. Hochsch.) BÖRN.

P. N. Kogerman, *Der estländische Ölschiefer und seine Ausnutzungsmöglichkeit.* Der estländ. Ölschiefer, „Kukersit", der seit 10 Jahren ausgenutzt wird, liegt im unteren Silur in einer Mächtigkeit von 2—2,4 m auf einer Fläche von 2400 qkm. Die enthaltene organ. Substanz ist im Durchschnitt zusammengesetzt: C = 71,1—72,4%, H = 8,0—9,0%, N = 0,2—0,5%, S = 1,5—2,0%, O = 16,0—20,0%; der Aschegehalt beläuft sich auf etwa 30—40% u. der Heizwert der organ. Substanz auf 8000 bis 8800 W.-E. Die Produktion der staatlichen Ölschieferminen betrug im Durchschnitt 1918/19: 9648 t u. 1925: 235 000 t. Das Material wird in ganz Estland in besonders konstruierten Feuerungen verbrannt, seine Asche, deren Zus. der des Romancements sehr nahe kommt, kann zur Erzeugung künstlicher Bausteine verwandt werden. Auch zur Gasproduktion u. zur Verschwelung dient der Schiefer. (Brennstoffchemie **7**. 173—76. Tartu (Dorpat), Estland.) BÖRNSTEIN.

E. Berl und **W. Schmid**, *Extraktion von Ölschiefer und Braunkohlen mit Tetralin.* Vergleichende Verss. unter Verwendung von Bzl., CCl_3H, Dekalin u. Tetralin zeigen, daß letzteres bei weitem das wirkungsvollste Extraktionsmittel für Ölschiefer u. Braunkohlen darstellt, wenn man es im Autoklaven bei Tempp. anwendet, bei denen noch gerade keine Zers. der bituminösen Substanzen eintritt, etwa 250° C. Durch Zerlegung eines mit Tetralin durch solche Druckerhitzung aus einer böhm. Schwelkohle erhaltenen Extraktes wurden gewonnen: 11,2% wachsartig-plast. Körper, 40,5% Harz, 20,8% Pech, 12,3% saure Bestandteile (Phenole u. Säuren). (Brennstoffchemie **7**. 149—53. 181—85. Darmstadt, Techn. Hochschule.) BÖRNSTFIN.

A. Dobrjanski und **Aliew**, *Untersuchung des Rückstandes nach Reinigung des Erdölbenzols.* Es sind zwei KW-stoffe isoliert, von denen einem die Struktur des *2-Phenylheptan*, $C_{13}H_{20}$, identifiziert durch Brechungskoeffizient, Kp. 226,5—227,5° u. Analyse, zugeschrieben wird. (Neftjanoe Chozjajstwo **9**. 229—32. 1925.) ANDRUSSOW.

Gustav Egloff, *Kennzeichen gecrackter Gasoline.* Durch das Kracken von Schwerölen wird ca. 1/3 des nordamerikan. Gasolins erzeugt. Das so gewonnene Gasolin hat eine je nach dem Rohöl sehr verschiedenartige Zus. (Tabellen im Original), es klopft jedoch in Hochdruckmotoren bei weitem nicht so wie natürliches Gasolin. Dies beruht auf dem höheren Gehalt der Crackgasoline an ungesätt. Naphthenen u. aromat.

KW-stoffen. Erörterung der Theorie des „Klopfens". (Oil Gas Journ. **24**. No. 49. 152—53. Chicago, Universal Oil Products Co.) HELLER.

G. Egloff und **V. Henny**, *Direkte Produktion von Endkochpunktbenzin aus schweren Ölen.* Die beim Kracken von verschiedenen amerikan. Roh-, Heiz- u. Gasölen in Dubbsanlagen mittels der „Kein-Rückstand-Methode" erzielten Betriebsergebnisse werden angegeben. Unter besonderem Hinweis auf die „Anfangs- u. Endkochpunkte" der anfallenden Benzine wird als eine der zu lösenden Aufgaben angedeutet, daß das gekrackte Benzin in dem Zustand auf den Markt gebracht werde, in welchem es den Krackprozeß verläßt. — Die angewandte Terminologie deckt sich aber nicht mit der in Deutschland bekannten. (Petroleum **22**. 606—09. Chicago.) FRIEDMANN

Er. Toporescu, *Über die Zersetzung des Ozokerits durch Crackdestillation.* (Bull. Section scient. Acad. Roumaine **10**. 35—37. — C. **1926**. I. 1078.) BÖRNSTEIN.

M. Spindel, *Prüfung der Schmieröle im Hinblick auf Leistung und Abnutzung der Maschinen.* Es erscheint dem Vf. mehr als gewagt, aus der Viscositätsprüfung von Ölen Schlüsse zu ziehen auf ihre Schmierfähigkeit bei verschiedenartigsten Belastungen, Gleitgeschwindigkeiten u. Wärmegraden. — Die Schmierfähigkeit der Öle für die verschiedensten Verwendungszwecke muß mittels besonderer Ölprüfmaschinen erprobt werden, die es erlauben, alle eine gute Schmierung begünstigenden oder hemmenden Einzeleinflüsse zu studieren, d. h. diese auszuschalten oder auch auszuüben. Diesen Anforderungen entspricht die im Innsbrucker Materialprüfungslaboratorium eingeführte Abnutzungsprüfmaschine Bauart „Spindel"; mittels dieser kann die Schmierfähigkeit in oben gekennzeichnetem Sinne geprüft werden. Einige Diagramme dienen zur Erläuterung des Prüfungsverf. Vf. regt an, daß bei jeder Schmierölsorte auch die Arbeitseigenschaften für den Gebrauch angegeben werden. (Petroleum **22**. 584—86. 610—17. Innsbruck.) FRIEDMANN.

Longinus, *Motalin.* Die durch das Ansteigen der Leichtbenzindichten u. ihrer Kpp. bedingte Qualitätsverschlechterung mußte durch gesteigerte Kompression im Motor ausgeglichen werden, welche wiederum das Klopfen des Motors mit sich bringt. Das zur Aufhebung der Klopfwirkung hergestellte „Motyl" wird dem Mittelbenzin zugesetzt. Dieses Gemisch „Motalin" enthält im Liter 2,8 g Eisencarbonyl, das zu Eisenoxyd verbrennt, ohne sich im Kompressionsraum anzuhäufen. Mit Hilfe des Motalins wird der geringste Brennstoffverbrauch im Motor erreicht. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **23**. 268—69.) FRIEDMANN.

A. Spilker, *Über die Verwendbarkeit von stark phenolhaltigen Ölen, insbesondere von Urteerölen für den Betrieb von Dieselmotoren.* Die vielfach verbreitete Ansicht, ein Phenolgehalt in Treibölen mache diese zur Benutzung in Dieselmotoren unbrauchbar, ist irrig. Der Sauerstoffgehalt setzt zwar den Heizwert eines Öles in gewissem Grade herab, aber bei dem nur kleinen Prozentsatz, den die Phenole in den heute gebräuchlichen Ölen ausmachen, nur in verschwindendem Grade; das ließe sich auch in der Preisbewertung berücksichtigen. Bei den Urteerölen aber, die 40—50$^0/_0$ Phenole enthalten u. in Zukunft häufiger auf den Markt kommen dürften, wird dieser Mangel durch die Ggw. von hydrierten Verbb. mit sehr hohem Heizwert ausgeglichen. Korrosionen aber an Metallteilen sind bei Phenolen durchaus ausgeschlossen. Nur bei Verwendung u n r e i n e r Öle, die einen S-Gehalt aufweisen, ist dieser für Kupfer u. Kupferlegierungen verderblich. Durch den Vers. wurde erwiesen, daß ein 500-PS-Dieselmotor monatelang in völlig befriedigender Weise mit hoch phenolhaltigen Urteerölen betrieben werden konnte. (Brennstoffchemie **7**. 170—73. Duisburg-Meiderich.) BÖRNSTEIN.

Myron Heyn, *Vorschläge zur Ausführung von Verkokungsproben.* Vf. weist auf die Mängel hin, welche den bekannten Methoden zur Feststellung der Verkokbarkeit von Steinkohlen anhaften. Bessere Resultate wurden bei Anwendung von Chamottetiegeln erreicht; es wird eine Mitteilung über eine noch bessere Methode in Aussicht

gestellt. (Mitt. aus dem Schles. Kohlenforschungsinst. d. Kaiser-Wilhelm-Ges. **2**. 168 bis 169. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

C. E. Foxwell, *Bestimmung der Erweichungstemperatur der Kohle.* Vf. bemängelt die von LAYNG u. HATHORNE (Ind. and Engin. Chem. **17**. 165; C. **1925**. II. 999) angegebene Methode zur Best. der Erweichungstemp. der Kohlen u. verweist auf seine eigenen diesbezügl. Angaben (Fuel **3**. 122 [1924].) (Ind. and Engin. Chem. **17**. 1161. 1925.) FRIEDMANN.

G. A. Brender à Brandis und **J. W. Le Nobel**, *Neuzeitliche Elementaranalyse von Koks.* Nach KJELDAHL wird der Gehalt an N_2 stets viel zu niedrig gefunden, O_2 bisher nur aus der Differenz, daher sehr fehlerhaft, bestimmt. Vf. beschreibt die neue Arbeitsweise nach TER MEULEN, bei welcher C u. H_2 wie bisher nach LIEBIG im Luftstrom über MnO_2 verbrannt, NO_2 u. SO_2 durch vorgelegtes PbO_2 zurückgehalten werden. O_2 wird im H_2-Strom über Ni-Asbest als Katalysator bei 400° hydriert, das gebildete H_2O u. etwaiges NH_3, das in $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 aufgefangen wird, werden aus der Gewichtszunahme bestimmt. N_2 wird entsprechend in mit H_2O-Dampf gesätt. H_2-Strom über Ni-Asbest bei 350° hydriert u. das entfliehende NH_3 in $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 aufgenommen. — Von der gefundenen Asche wird der dabei an das ursprünglich vorhandene Fe gebundene O_2 abgezogen. — Die erhaltenen Ergebnisse sind äußerst genau. (Het Gas **46**. 194—96. Delft, Lab. f. chem. Techn. d. Techn. Hochsch.) WOLFFRAM.

Lombaers und **Lievens**, *Die Zusammensetzung und der wirkliche Wert eines Benzins.* Vff. zeigen im Lauf ihrer Arbeit, daß der Wert der gebräuchlichsten Untersuchungsmethoden für *Benzine* sehr schwankt. Von keinem Wert sind die Bestst. der D. u. des Brechungsindex. Wichtig für die Beurteilung sind Destillationskurve u. die Art der Zus. aus gesätt. aliphat. u. cycl. u. aus aromat. Verbb. Diese Zus. kann man mit für Handelszwecke genügender Genauigkeit nach der Methode der krit. Lsgs.-Temp. in Anilin ermitteln. Daneben empfehlen Vff. noch Prüfung auf Schwefel, Wasser, Schweröle u. Best. der Acidität u. Berechnung des Caloriengehalts (bis auf 5%) nach der Formel: $P_v = 101 \cdot ar + 112 \cdot c + 113 \cdot e + 115 \cdot ac$, wobei *ar* den Gehalt des Benzins an aromat., *c* an gesätt. cycl., *e* an ungesätt. (ausgedrückt als Amylen) u. *ac* an gesätt. aliphat. KW-stoffen angibt. (Bull. Fédération Industr. Chim. de Belgique **1925**. 594—602.) RAECKE.

Jean Arnold Badjou, Brüssel, *Vorrichtung zum Mischen von Bindemitteln und staub- oder pulverförmigen Stoffen,* gek. durch an sich bekannte Mischbottiche, die auf einer drehbaren Plattform angeordnet sind, je eine in beliebiger Weise angetriebene Mischschnecke aufweisen u. nacheinander unter einen Meß- u. Ausgebeapp. für das Bindemittel sowie unter einen Trichter zum Einführen der pulver- oder staubförmigen Brennstoffe u. weiter in eine Stellung zur Durchführung des Misch- oder Knetvorganges u. der Abkühlung der Stoffe sowie schließlich in eine Stellung zum Entleeren des Gemisches zwecks Weiterleitung des Gemisches zu den Pressen oder Kompressoren gebracht werden können. (**D. R. P. 428 798** Kl. 10 b vom 27/9. 1925, ausg. 11/5. 1926.) OELKER.

K. H. R. Tillberg, Stockholm, *Brikettieren von Brennstoffen* mit einer verhältnismäßig geringen Menge eines Bindemittels, das aus auf etwa 200° erhitzter Melasse (oder einem Gemisch von Dextrin u. Zucker) besteht. Man kann auch zu der Melasse Pech, Teer, Dextrin, Stärke usw. zusetzen. (**E. P. 249 061** vom 6/5. 1925, Auszug veröff. 25/5. 1926. Prior. 11/3. 1925.) KAUSCH.

G. H. Hadfield, London, *Brikettieren von Hausmüll.* Hausmüll, der Kohle u. Koks enthält, wird nach Trennung in Scheidungsfll. getrocknet, gemahlen u. mit vegetabil. Stoffen gemischt brikettiert. (**E. P. 249 247** vom 6/1. 1925, ausg. 15/4. 1926.) KAUSCH.

Jean Truillé et Cie., Frankreich, *Zusammengeballte Brennstoffe* aus Kohlenstaub u. dgl. mittels einer Bitumen- oder Asphaltemulsion. (**F. P. 604 892** vom 20/10. 1925, ausg. 15/5. 1926.) Kausch.

Thomas Howard Butler, Bristol, **Herbert William Robinson**, Cleobury, und **Deric William Parkes**, Birmingham, Engl., *Brennstoffgemische.* Man dest. Brennöl (Petroleumrückstände) zusammen mit Kohlenteer u. erhält dabei ein Gemisch von *Pech* u. Brennöl. (**A. P. 1 583 573** vom 21/12. 1925, ausg. 4/5. 1926.) Kau.

Rudolf Zeidler, Station Tienhara b. Wiborg, Finnland, *Schwel- und Vergasungsanlage*, bei der die Vergasung auf einem Wanderrost erfolgt, dad. gek., daß auch die Verschwelung auf einem Wanderrost vorgenommen wird, u. daß die Gase den Brennstoff auf dem Vergasungsrost von unten nach oben u. darauf auf dem Schwelrost von oben nach unten durchströmen. — Gegenüber bekannten Einrichtungen wird eine bessere u. wirtschaftlichere Verschwelung u. eine gleichmäßigere Führung der Heizgase erzielt. (**D. R. P. 428 143** Kl. 24 e vom 18/3. 1923, ausg. 24/4. 1926.) Oel.

Otto Leissner, Chemnitz, *Schwelvorrichtung* zum Entschwelen von Kohle, Schiefer, Torf u. ähnlichen Stoffen, bei welcher das Trockengut in von endlosen Förderorganen getragenen Behältern durch den Schwelraum hindurchgeführt wird, dad. gek., daß die das zu entschwelende Gut aufnehmenden Behälter von außen in den Schwelraum geführt u. aus letzterem herausbewegt werden, u. daß an den Durchführungsstellen für die Schwelgutbehälter eine sich selbsttätig öffnende u. wieder schließende Einrichtung vorgesehen ist, die einen möglichst luftdichten Abschluß des Schwelgutraumes sichert. (**D. R. P. 428 536** Kl. 10 a vom 25/6. 1924, ausg. 7/5. 1926.) Oelker.

Kohlenveredelung G. m. b. H., Berlin, *Vermeidung des Festsetzens des in einem Ofen zu veredelnden festen Brennstoffs.* Man setzt den stehenden oder schräg liegenden Ofen, welchen das Gut zwecks Schwelung, Entgasung, Verkokung etc. in dünner Schicht durchwandert, oder die den Weg des Gutes durch den Ofen begrenzenden Wandungen oder auch das Gut selbst Erschütterungen, Schwingungen o. dgl. aus, die durch Luftstöße, Gasexplosionen oder unmittelbare elektromagnetische Beeinflussungen der Wandungen hervorgerufen werden. (**D. R. P. 428 537** Kl. 10 a vom 27/2. 1924, ausg. 5/5. 1926.) Oelker.

Utley Wedge, Paoli, Pennsylvan., *Oxydieren und Verkoken von Brennstoff.* Angezündeter Brennstoff eines ringförmigen Brennstoffherdes wird durch mechan. Kraft radial um den Herd getrieben. (**A. P. 1 582 952** vom 23/1. 1925, ausg. 4/5. 1926.) Ka.

International Combustion Engineering Corporation Ltd., New York, übert. von: **W. Runge**, East Orange, N. J., und **E. A. Packard**, Jonkers, N. Y., *Behandeln von Kohle.* Kohle wird pulverisiert in einem Strome eines h. Mediums (Luft) u. durch Rohre in einen Trennapp. geleitet. Heißeres Gas kann in das Gemisch eingeführt werden. Die Kohle kann teilweise verkohlt oder völlig vergast oder in einem Ofen verbrannt werden. (**E. P. 249 086** vom 4/2. 1926, Auszug veröff. 25/5. 1926. Prior. 12/3. 1925.) Kausch.

E. R. Sutcliffe, Leigh, Lancashire, *Verkokung.* Kohle u. fein gemahlener Kalk wird innig gemischt mit einem Bindemittel zu harten, steinartigen Körpern gepreßt u. diese dann verkohlt. (**E. P. 249 170** vom 22/9. 1924, ausg. 15/4. 1926.) Kau.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Abkühlen von glühendem Koks.* Man verwendet dazu CO_2, wobei sich CO bildet. (**F. P. 604 115** vom 3/10. 1925, ausg. 29/4. 1926. D. Prior. 27/10. 1924.) Kausch.

Bamag-Meguin A.-G., Berlin, *Trockenkühlung von Koks.* Ein neutrales Gas, Wasserdampf oder ein Gemisch beider wird in dauernder Zirkulation durch den zu kühlenden Koks u. einen Wasserrieselapp. geschickt. (**F. P. 604 810** vom 16/10. 1925, ausg. 14/5. 1926.) Kausch.

Fanny Zuyderhoudt und **Yvonne Zuyderhoudt**, Brüssel, *Retortenofen zur ununterbrochenen Erzeugung von Niedertemperaturkoks* vom Charakter der sogenannten

Coalite, dad. gek., daß die Retorten zu mehreren in den Kammern eines Heizkammersystems stehen, das nach dem Ringofenprinzip betrieben wird, wobei jede Heizkammer über u. unter jeder der in ihr befindlichen Retorten verschließbare Öffnungen hat u. unter den Kammersohlen ein freier, ausreichend hoher Raum vorhanden ist, um den Kokskuchen jeder Retorte als zusammenhängendes Ganzes nach unten abziehen zu können. (**D. R. P. 428 208** Kl. 10 a vom 26/9. 1924, ausg. 27/4. 1926. Belg. Priorr. vom 27/10. 1923 u. 7/3. 1924.) Oelker.

Maurice Florence Henri Joseph Feissly, Frankreich, *Verbesserung der Kohle* mit einem innigen Gemisch von $Al_2(SO_4)_3$, Na_2SO_4, $NaNO_3$ u. feinzerteiltem Fe_2O_3. (**F. P. 604 311** vom 22/9. 1925, ausg. 3/5. 1926.) Kausch.

Soc. Internationale des Combustibles Liquides, Luxemburg, *Gase, die zur Hydrierung von Kohle und Kohlenwasserstoffen dienen.* Rohes CH_4 u. H_2 enthaltendes Gas wird nacheinander bei verschiedenen Tempp. der Einw. von H_2 ausgesetzt. Die sich bildende CO_2 wird ausgeschieden. (**F. P. 604 903** vom 21/10. 1925, ausg. 17/5. 1926. D. Prior. 18/12. 1924.) Kausch.

Heinrich Koppers, Essen, Ruhr, *Stetig betriebene Anlage zur Erzeugung von Gas und Koks* mit senkrechten Ofenkammern, dad. gek., daß die einzelnen Destillationskammern derart zwischen durch einen oberen Horizontalkanal zu Gruppen zusammengefaßte Heizzüge u. mit diesen in unmittelbarer Parallelschaltung stehende Wärmespeicher eingeschaltet sind, daß die Beheizung der Destillationskammern abwechselnd in der Richtung von oben nach unten u. unten nach oben erfolgt u. gleichzeitig durch die in ihrer Temp. gleichmäßig nach unten abnehmenden Wärmespeicher eine Abkühlzone für den zuzuführenden Koks gebildet wird. (**D. R. P. 428 535** Kl. 10 a vom 16/1. 1925, ausg. 5/5. 1926.) Oelker.

Collin & Co. und **J. Schäfer**, Dortmund, *Ofen für Koks- und Gasbereitung,* dad. gek., daß die Steigleitungen zwischen den Kammern oder Retorten u. der Sammelleitung unmittelbar von ihrem Anschluß an die Öfen an als Dampfkessel ausgebildet sind. Auf diese Weise werden Wärmeverluste vermieden. (**D. R. P. 428 791** Kl. 26 a vom 15/9. 1923, ausg. 12/5. 1926.) Oelker.

Harold C. Stowe, Lebanon, N. J., übert. von: **The Petroleum Research and By-Products**, New York, und **Harold R. Berry**, Brooklyn, N. Y., *Gasherstellung.* Man stellt aus Kohle u. Wasserdampf ein Gemisch von H_2, CO u. CO_2 her, entfernt den Überschuß des CO mittels CO_2-bildenden Dampfes u. bringt das Gas dann mit CO_2-Absorptionsstoffen in Berührung u. reinigt es schließlich. (**Can. P. 255 402** vom 1/5. 1924, ausg. 10/11. 1925.) Kausch.

Bamag-Meguin Aktiengesellschaft, Berlin, *Gaserzeugung.* Über einem Wassergaserzeuger ist ein Destillationsgefäß angeordnet; in dieser Apparatur wird ein Mischgas u. in einer Retorte ein Destillationsgas hergestellt; beide Gase strömen in einen Wärmeakkumulator. (**F. P. 604 405** vom 10/10. 1925, ausg. 4/5. 1926.) Kausch.

Hermann Hebel, Deutschland, *Gaserzeugung.* Der bei der Kohledestillation sich bildende u. im Gas z. T. befindliche Teer wird verdichtet u. immer auf die zu destillierende Kohle zurückgeleitet. (**F. P. 604 424** vom 10/10. 1925, ausg. 4/5. 1926. Oe. Priorr. 1/4. u. 30/9. 1925.) Kausch.

Humphreys & Glasgow Ltd., England, *Wassergas.* Das während eines Teiles der Produktionszeit erzeugte Wassergas wird durch eine Wärmeabsorptionsvorr. geleitet u. dann mit während anderer Zeit erzeugtem Wassergas gemischt. (**F. P. 603 057** vom 10/9. 1925, ausg. 8/4. 1926. E. Prior. 3/11. 1924.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Hydrieren von Kohle usw.* Das bei Behandlung von festen Brennstoffen mit H_2 oder solchen enthaltenden Gasen bei erhöhter Temp. u. erhöhtem Druck erhaltene teerähnliche Prod. wird nochmals mit H_2 in Ggw. von Katalysatoren (Feuerton, Bimsstein ZnO o. dgl.) behandelt. (**E. P. 249 156** vom 13/3. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 14/3. 1925.) Kau.

Soc. des Établissements Barbet, Frankreich, *Trennung und Reinigung der Gase, die Wassergas, Koksofengas u. dgl., auch Luft bilden.* Man komprimiert das vom Bzl. u. CO_2 zu befreiende Gas bei einem Druck von 20—30 kg u. verwendet automat. wirkende Trennapp., die die verflüssigten Anteile zur Rektifikationssäule, die unter gewöhnlichem Druck steht, leiten. Die Gase werden schließlich, d. h. wenn sie fast nur noch aus H_2 bestehen, mit fl. N_2 bei dem Anfangsdruck gewaschen. (**F. P. 30 303** vom 12/11. 1924, ausg. 7/5. 1926. **Zus. zu F. P. 600731; C. 1926. I. 3584.**) KAUSCH.

J. H. Brégeat, Paris, *Gasreinigung.* Die Motorauspuffgase oder Generatorabgase reinigt man, indem man sie durch eine regenerierbare feste (Kieselgur, Bimsstein, Holzkohle, Torf usw.) oder fl. Substanz leitet. (**E. P. 249 464** vom 14/8. 1925. Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 21/3. 1925.) KAUSCH.

Reinhard Wussow, Charlottenburg, *Entwässerung bezw. Trocknung von feuchtem Gut, insbesondere von Förderbraunkohle, Torf u. dgl.* Es werden zur Verdampfung des Wassergehaltes w. Gase im Gegenstrom durch das Gut hindurchgeschickt, wobei in den kälteren Zonen des Gutes Vorkehrungen getroffen sind, durch die das sich dort ausscheidende Schwitzwasser mit Hilfe von auf Adhäsion u. Kapillarität beruhenden Einrichtungen aufgesaugt u. abgeleitet wird. — Zur Durchführung des Verf. werden in dem zu trocknenden Gut geneigte Stäbe angeordnet, welche zur Erhöhung der Ableitfähigkeit mit kapillaren Längsrillen versehen sind. (**D. R. P. 420 121** Kl. 10c vom 5/11. 1922, ausg. 27/4. 1926.) OELKER.

Edmund H. Winter, Bemidji, Minnesota, *Behandlung von Torf* mit Kalk, Stärke, Alaun, $NaNO_3$ u. Zucker u. Aussetzen des Prod. der Luft. Das Endprod. kann als Wärmeisoliermaterial dienen. (**A. P. 1 584 965** vom 3/4. 1925, ausg. 18/5. 1926.) KAU.

J. L. E. Sundling, Namdalen, Norwegen, *Torf.* Rohtorf wird für das Pressen dad. vorbereitet, daß man ihn unter Erwärmen mit einer kolloidbindenden Substanz (Seewasser) behandelt. (**E. P. 249 531** vom 17/3. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 21/3. 1925.) KAUSCH.

George Wightman Wallace, San Francisco, V. St. A., *Crackverfahren.* Zu dem Ref. über A. P. 1565129; C. **1926**. I. 1691 ist nachzutragen, daß ein Cracken von mit einer Flamme in Berührung gebrachten fein zerstäubtem Petroleum, Anthracenöl o. dgl. stattfindet, wenn gleichzeitig Dampf oder wasserstoffhaltige Stoffe in den Reaktionsraum eingeleitet werden. (**E. P. 233 395** vom 1/2. 1924, ausg. 4/6. 1925.) MAI.

Grigori Petrow, Moskau, *Reinigung von Naphtha u. dgl.* Die Rohprodd. werden mittels Luftsauerstoff oxydiert u. hierauf mit 65—70%ig. H_2SO_4 evtl. unter Anwendung von Wärme u. Druck nachbehandelt, um die ungesätt. KW-stoffe in Form polymerisierter Prodd. abzuscheiden. (**D. R. P. 428 812** Kl. 23b vom 13/5. 1922, ausg. 11/5. 1926.) OELKER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Raffinieren flüssiger Kohlenwasserstoffe. Fette, Mineral-* u. *Teeröle* werden durch Dest. mit nichtüberhitztem Dampf in Ggw. von Alkali- oder Erdalkalihydroxyd raffiniert. Die Prodd. können dann noch bei erhöhter Temp. mit H_2 oder solchen enthaltenden Gasen in Ggw. eines fein verteilten Metalls behandelt werden. (**E. P. 249 309** vom 9/3. 1925, ausg. 15/4. 1926.) KAUSCH.

Soc. des Établissements Barbet, Frankreich, *Kontinuierliche Rektifikation von Kohlenwasserstoffen u. dgl.* Man verwendet hierbei einen Rieselverdampfer mit einem Sicherheitsgefäß am Boden, das die Dämpfe der nichtverdampften Fll. abscheidet. Die rohrförmige Kammer ist durch Diaphragmen in mehrere Räume unterteilt, deren heißester unten ist. (**F. P. 30 389** vom 19/12. 1924, ausg. 7/5. 1926. **Zus. zu F. P. 571 137; C. 1925. I. 2275.**) KAUSCH.

J. T. Shevlin, Birmingham, und **Universal Oil Products Co.**, Chicago, *Cracken von Kohlenwasserstoffen.* Die KW-stoffe werden in einer Heizschlange einer Crack-

temp. unterworfen u. dann in eine Expansionskammer geleitet. Hierbei wird ein Teil der Gesamtmenge direkt in die Heizschlange eingeleitet, während der Rest erst durch Dephlegmatoren geführt wird. (**E. P. 249 604** vom 29/12. 1924, ausg. 22/4. 1926.) Kau.

Léon Edwin Hirt, V. St. A., *Öldestillation*. Man läßt das Öl durch eine Anzahl von erhitzten Rohren laufen, in denen die Dest. vor sich geht. Durch die Rohre wird im Gegenstrom ein zweckmäßig erhitztes Gas zum Abtreiben des Destillationsprod. geschickt. (**F. P. 604 784** vom 15/10. 1925, ausg. 12/5. 1926.) Kausch.

Asphalt Cold Mix Ltd., Westminster, London, Engl., übert. von: **George S. Hay**, Westminster, *Bituminöse Emulsionen*. Man vermischt bituminöse Substanzen in geschmolzenem Zustande mit einer verd. wss. Alkalilsg. u. einem stärkeartigen Emulgierungsmittel (Dextrin) in einer Menge, welche weniger als 10% der bitumenhaltigen Substanz beträgt. (**A. P. 1 582 467** vom 18/8. 1925, ausg. 27/4. 1926.) Oelker.

G. S. Hay, London, *Bituminöse Emulsionen*. Man sterilisiert eine wss. Emulsion von Bitumen durch Zusatz von bis zu 10% eines oder mehrerer aliphat. Alkohole u. (oder) eines oder mehrerer hydrierter Phenole u. eines oder mehrerer Kohlehydrate (Allylalkohol, Montanwachs, A., Glykol, Glycerin, Cyclohexanol, Glucose, Fructose u. Dextrin.) (**E. P. 248 859** vom 16/12. 1924, ausg. 8/4. 1926.) Kausch.

Wailes Dove Bitumastic, Ltd., Newcastle-on-Tyne, und **R. Shaw**, Low Fell, *Farbige bituminöse Emulsionen* werden dadurch erhalten, daß man bituminöse Stoffe in Ggw. von sogen. blauem Ton mit W. u. Farbstoffen vermischt. (**E. P. 243 976** vom 5/2. 1925, ausg. 31/12. 1925.) Oelker.

H. A. Cresswell, Maylands b. Perth, Westaustralien, *Plastische Massen*. Man vermischt etwa 30—40 Teile Sägemehl mit 13—19 Teilen Bitumen, Asphalt usw., 30—40 Teilen Teer, 7—11 Teilen Pech u. 4—6 Teilen Petroleum in der Wärme. (**E. P. 244 188** vom 16/9. 1924, ausg. 7/1. 1926.) Franz.

Standard Oil Co., Whiting, Indiana, übert. von: **Harry F. Glair** und **Oscar E. Bransky**, Whiting, *Abscheiden von Wachs aus Öl*. Z. B. ungecrackte Öldestillate werden mit einem KW-stofföl von geringerer Viscosität, aber schwerer als Brennöl gemischt u. durch Filterpressen geschickt. (**A. P. 1 582 923** vom 7/7. 1922, ausg. 4/5. 1926.) Kausch.

V. L. Oil Processes Ltd., Engl., *Cracken von Mineralölen*. Die Mineralöle werden in Dampfform in einer Retorte einer vorläufigen Crackung unterworfen, wobei sich Kohlenstoff abscheidet. Die Dämpfe strömen alsdann in eine zweite Crackkammer, die erhitzt ist u. einen Katalysator enthält. Hier wird das Cracken vollendet. (**F. P. 604 361** vom 7/10. 1925, ausg. 3/5. 1926. E. Prior. 31/10. 1924.) Kausch.

Edward Goodrich Acheson, New York, *Schmieröle*. Man behandelt Mineralschmieröle mit einem Lösungsm. (Gemisch von Aceton u. W.), trennt das Öl ab u. regeneriert das Lösungsm. Auf diese Weise soll die schmierende Wrkg. der Öle erhöht werden. (**A. P. 1 584 588** vom 19/3. 1921, ausg. 11/5. 1926.) Kausch.

Simplex Refining Co., V. St. A., *Schmieröl*. Petroleum wird in Ggw. von Dampf in ständigem Kreislauf erhitzt, um aus der erhitzten M. beständig komplexe Gemische von Kohlenwasserstoffdämpfen zu extrahieren. Aus diesen Gemischen scheidet man das gewünschte Schmieröl ab. (**F. P. 604 678** vom 24/9. 1925, ausg. 11/5. 1926. A. Prior. 30/3. 1925.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Schmiermittel*, bestehend aus weichmachendem Öl, Spinnöl oder Spicköl, wird durch Zusatz aromat., hydroaromat. oder aliphat.-aromat. Sulfonsäuren von hohem Mol.-Gew. stabilisiert. Solche Säuren erhält man durch Kondensation von Benzylchlorid mit Naphthalin oder Tetralin u. einem Sulfonierungsmittel. (**E. P. 246 867** vom 29/1. 1926, Auszug veröff. 31/3. 1926. Prior. 29/1. 1925.) Kausch.

Wilhelmine Freudenberg geb. **Soukuy, Helene Leopoldine Ehrmann** geb. **Freudenberg, Rudolf Franz Freudenberg** in Redl-Zipf, Ob.-Österreich, und **Wilhelmine Maria Reinhart** geb. **Freudenberg** in Wien, *Holzersatz.* (**D. R. P. 429 347** Kl. 39b vom 11/1. 1923, ausg. 25/5. 1926. Oe. Prior. 11/1. 1922. — C. **1923**. II. 1132 u. **1925**. I. 600.) FRANZ.

La Carbo-Gazeification du Bois, Frankreich, *Holzverkohlung.* Der zur Holzverkohlung zu verwendende App. besteht aus einem Behälter, in den das Holz eingeführt wird, u. der durch einen minderwertigen Brennstoff erhitzt wird. Ein Ringraum umgibt den Behälter u. in seinen drei Kammern zirkulieren Feuergase, Luft u. die flüchtigen Prodd. aus dem Holze. (**F. P. 604 767** vom 14/10. 1925, ausg. 12/5. 1926.) KAUSCH.

Joseph de Cosmo, Neuilly-sur-Seine, Frankr., *Treibmittel für Verbrennungsmotore.* (**D. R. P. 428 094** Kl. 23 b vom 13/12. 1922, ausg. 24/4. 1926. — C. **1924**. I. 719.) OELKER.

Canadian Electro Products Co., Ltd., Montreal, Canada, *Motortreibmittel*, bestehend aus Gasolin, Petroleum oder dgl., einem darin l. Aldehyd, u. einem ungesätt. KW-stoffgas, das bei atmosphär. Temp. in Lsg. bleibt. (**E. P. 249 348** vom 29/4. 1925, ausg. 15/4. 1926.) KAUSCH.

Boyce & Veeder Co., Inc., V. St. A., *Motortreibmittel*, bestehend aus den üblichen Brennstoffen, die mit einer organ. aliphat. Säure oder ihren Derivv. gemischt ist. (**F. P. 604 575** vom 21/3. 1925, ausg. 10/5. 1926. A. Prior. 23/1. 1925.) KAUSCH.

Benzol-Verband, Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Bochum, *Motortreibmittel.* Man versetzt schwere Öle mit geringen Mengen einer unter 70° sd., leicht brennbaren Fl., zur Erhöhung der Beständigkeit der Mischungen setzt man noch hydroxylhaltige Verbb., wie Phenol, Kresol zu. Man vermischt z. B. schwere Steinkohlenteeröle mit Bzn. u. Ä. (**Schwz. P. 105 486** vom 13/2. 1923, ausg. 16/6. 1924. D. Prior. 30/9. 1922 u. 18/1. 1923.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Eisencarbonyl.* Man verwendet im Verf. der E. P. 244 895 einen CO-Strom solcher Geschwindigkeit, daß sich Eisencarbonyl nicht auf dem Fe abscheiden kann. Durchgeführt wird das Verf. bei gewöhnlichem Druck oder einem Überdruck bis zu 50 at. (**E. P. 248 683** vom 14/12. 1925, ausg. 1/4. 1926. **Zus. zu E. P. 244895; C. 1926. I. 3639.**) KAUSCH.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

A. Küntzel, *Über den Feinbau der kollagenen Faser.* Es ist eine konzentr. Schichtung der Fibrillen anzunehmen, derart, daß die Mitte den schwächsten, die Randzone den stärksten Widerstand gegen Verdauung u. Verleimung leistet. Die Fibrille ist aus stäbchenartigen, mit ihren Längsachsen in der Faserrichtung liegenden Micellen aufgebaut, die durch eine Kittsubstanz zusammengehalten werden, welche sich von der Micellarsubstanz deutlich in ihren chem. Eigenschaften unterscheidet. Die Umwandlung des Kollagens in *Gelatine* ist irreversibel. Die Dehnung von Gelatine, bei welcher das Röntgendiagramm des Faserkollagens entsteht (KATZ u. GERNGROSS, Naturwissenschaften **13**. 900; C. **1926**. I. 1125) zeigt nur, daß gedehnte Gelatine mit Kollagen in bezug auf Anordnung der Micellen nicht aber nach Form u. konstitutiv-chem. Aufbau der Micellen gleich ist. Denn eine gedehnte u. mit *Sumach* gegerbte Gelatinefaser läßt sich im Gegensatz zu einer sumachgaren Kollagenfaser durch eine Durchtränkung mit derselben Reihe von Fll. (KÜNTZEL, Collegium **1925**. 636; C. **1926**. I. 3641) nicht negativ doppelbrechend machen. Mit der Beobachtung dieser „Umkehrung der Doppelbrechung“ hat man eine scharfe Rk. auf gewisse Gerbstoffe — in fast allen Fällen der Gerbung bleibt die Kollagenmicelle nämlich positiv doppelbrechend — u. auf Gerbung bezw. Nichtgerbung der Kollagenfaser zur Verfügung. Die Änderung des Vorzeichens der Doppelbrechung im Falle der Kollagenfaser wird als die Folge der Übereinanderlagerung

von „Stäbchendoppelbrechung" u. „Micellardoppelbrechung" positiven, bezw. negativen u. positiven Vorzeichens gedeutet. (Collegium **1926**. 176—89. Darmstadt, Inst. f. Gerbereichemie.) GERNGROSS.

Bice Avenati-Bassi, *Die Kontrolle von Weichmitteln mittels der mikroskopischen Analyse.* Tier. Haut wurde mit $Ca(OH)_2$ mazeriert, darauf mit W., mit verd. Essigsäure oder mit NH_4Cl-Lsg. ausgewaschen u. in üblicher Weise in Paraffin eingebettet. An Mikrotomschnitten wurde darauf u. Mkr. das Wesen der Einw. näher studiert. Einzelheiten im Original. (Bollet. Industria delle Pelli **4**. 90—94. Turin.) GRIMME.

Elena Ageno-Valla und **Rina Astengo**, *Die komplexen Salze des Chroms.* Besprechung des Wesens der *Chromgerbung.* Eingehend studiert wurden folgende komplexe $Cr \cdot NH_4$-Verbb.: 1. *Hexamminochromnitrat,* $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$. Intensiv gelbes Salz, l. in W. Wird nicht durch tier. Haut absorbiert, sondern die Lsg. entfärbt sich unter Zers. — 2. *Pentamminohydrochromchlorid,* $[Cr(NH_3)_5H_2O]Cl_3$. Rötliches Salz, wl. in W., l. zers. Wird wenig absorbiert unter leichter Violettfärbung. — 3. *Chlorpentamminochromchlorid,* $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Grellrotes Salz, l. in W., wird fast nicht absorbiert unter Veränderung der Farbe in tiefviolett. — 4. *Dichlorhydrotriamminochromchlorid,* $[Cr(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$, veilchenblaues Salz, in W. rot l. Wird gut absorbiert. — 5. *Diamminotetrarhodanchromammonium,* $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]NH_4 \cdot H_2O$. Rotes Salz, l. in W. mit tiefroter Farbe, wird wenig absorbiert. — 6. *Dibromdihydrodiamminochrombromid.* Grünes Salz, l. in W. Zers. sich in Berührung mit Haut unter Rotfärbung u. Absorption. — 7. *Hydroxydihydrotriamminochromjodid,* $[Cr(NH_3)_3 \cdot (H_2O)_2OH]J_2 \cdot H_2O$. Braunviolettes Pulver, fast unl. in W., ohne Einw. auf Haut. — 8. *Dihydroxydihydrodiamminochrombromid,* $[Cr_2(NH_3)_2(H_2O)_2(OH)_2]Br \cdot H_2O$. Veilchenblaues Salz, fast unl. in W., l. in W. + Essigsäure. Die essigsaure Lsg. bringt die Haut zum Schwellen entsprechend der Säurekonz., das Salz wird nicht absorbiert. — 9. *Pentaamminohydrochromtrihydroxyd,* $[Cr(NH_3)_5H_2O](OH)_3$ $_3$, erhalten aus Salz Nr. 2 durch Umsetzen mit feuchtem Ag_2O. Tiefrote Lsg. mit alkal. Rk. Haut absorbiert diese Verb. sehr stark unter starker Schwellung. Das Schwellen läßt sich durch NaCl-Zusatz aufheben. Die Base zers. sich dabei unter Abspaltung von NH_3, die Haut absorbiert violettes Chromhydrat. — Vff. schließen aus ihren Verss., daß die gerbende Eigenschaft des Cr den Cr-Ionen eigen ist, sie geht verloren durch Absättigung seiner Valenzen durch verschiedene Moleküle. Es ist anzunehmen, daß die Sekundärvalenz von großem Einfluß auf die Gerbung ist, da sie imstande ist, große komplexe Moleküle zu bilden. Hieraus folgt, daß *Chromleder* eine wahre chem. Verb. bestimmter Zus. ist. Salze mit einwertigem komplexen Kation werden leichter absorbiert als andere. (Bollet. Industria delle Pelli **4**. 69—74. Genua.) GRIMME.

Elena Ageno-Valla und **Bice Raposio**, *Organische Salze des Chroms.* (Vgl. vorst. Ref.) *Chromformiat.* Je nach der Lösungstemp. u. Konz. der HCOOH, welche auf $Cr(OH)_3$ einwirkt, bilden sich Salze verschiedener Basizität. Isoliert u. näher beschrieben wurde $Cr(COOH)_3$, *n. Chromformiat,* welches in wss. tiefblauer Lsg. an der Luft HCOOH abspaltet unter B. eines hellgrünen, *stark bas. Chromformiats,* $Cr_3(OH)_4 \cdot (COOH)_5 \cdot 15H_2O$. Dieses verliert bei gewöhnlicher Temp. über Ätzkalk $7{,}5H_2O$, wobei die Farbe in dunkelgrün übergeht. Aus h. Lsgg. krystallisiert bei Erkalten ein *zweibas. Salz,* $Cr(OH)_2 \cdot COOH \cdot 6H_2O$. Sowohl das n. Salz wie auch die bas. haben gute Gerbwrkg. — *Chromlactat.* Milchsäure löst in Verdünnung besser $Cr(OH)_3$ als bei starker Konz. Aus der Lsg. absorbiert tier. Haut Chromsalz ohne merkliche Schwellung. — Vff. folgern aus ihren Verss., daß aus organ. Cr-Salzen Cr sowohl als Hydrat, wie auch als bas. Salz bei dem Gerbprozesse aufgenommen wird. (Bollet. Industria delle Pelli **4**. 75—82. Genua.) GRIMME.

Printed in Germany

Schluß der Redaktion: den 5. Juli 1926.

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II. Nr. 5. 4. August.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Austin M. Patterson, *Die Geschichte des Wortes „Alaun“*. Die Bezeichnung Alaun kommt von dem latein. Worte Alumen, welches generell eine zusammenziehende Substanz darstellt. Zunächst nur für $Al_2(SO_4)_3$ angewandt, ging sie bald auf die K- u. NH_4-Verb. über, um später auch auf dem Kalialaun isomorphe Doppelsalze ausgedehnt zu werden. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 634—35. Yellow Springs [Ohio].) GRIMME.

—, *Dr. Julius Bertram*. Nachruf. (Ber. von SCHIMMEL & Co. **1926**. 3 Seiten. Miltitz. Leipzig.) SPIEGEL.

A. F., *Francis Robert Japp* †. Nekrolog für den am 8. Februar 1848 geb. u. am 1. August 1925 gest. Forscher FRANCIS ROBERT JAPP. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1008—20.) TAUBE.

H. B. B., *Francis Jones* †. Biographie des am 22. Oktober 1925 verstorbenen Chemikers FRANCIS JONES. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1020—21.) TAUBE.

Alfred Rée, *Edmund Knecht* †. Nekrolog für den am 29. Januar 1861 geb. u. am 8. Dezember 1925 verstorbenen Chemiker EDMUND KNECHT. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1021—24.) TAUBE.

W. Lash Miller, *William Robert Lang* †. Biographie des am 20. November 1925 gest. Chemikers WILLIAM ROBERT LANG. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1024 bis 1025.) TAUBE.

J. T. Hewitt, *Frank George Pope* †. Nekrolog für den am 13. November 1867 geb. u. am 29. Oktober 1925 gest. Chemiker FRANK GEORGE POPE. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1025—27.) TAUBE.

Ira D. Garard, *Eine einfache Regel und Anordnung der Elemente*. Der Vf. ordnet die Elemente in einer Reihe auf Grund der Atomzahlen u. der Elektronenzahlen, die sich nach der Berechnungsweise von LANGMUIR (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 868; C. **1919**. III. 742) ergeben. Auch diese Anordnung reicht nicht aus, um alle seltenen Erden ohne gewisse willkürliche Annahmen in das System einzugliedern. (Journ. Chem. Education **3**. 542—46.) GROSSMANN.

Leason H. Adams, *Chemie als ein Zweig der Mathematik*. Vf. weist auf Berührungspunkte zwischen Chemie u. Mathematik u. die steigende Notwendigkeit mathemat. Kenntnisse für den Chemiker hin. Nach einer Schilderung der histor. Entwicklung der chem. Wissenschaft legt Vf. dar, daß die chem. Symbole mathemat. Formulierungen darstellen, u. daß mit fortschreitender Entwicklung der physikal. Chemie auch die mathemat. Beziehungen immer mehr in den Vordergrund treten. Im einzelnen wird die Wichtigkeit geeigneter graph. Darst. von Versuchsresultaten betont u. Beispiele hierfür angeführt; auf die Phasenregel u. die chem. Thermodynamik u. deren mathemat. Gesetzmäßigkeiten eingegangen u. noch die Wichtigkeit der klaren mathemat. Formulierung für die chem. Affinität u. die Atommechanik hervorgehoben. (Journ. Washington Acad. of Sciences **16**. 266—76. Geophysical Lab,) FRANKENBURGER.

Fr. Swarts, *Die Atome im Molekül*. Zusammenfassender Bericht über die Entwicklung der atomist. Vorstellung in der Chemie von DALTON bis zu den neuesten Atommodellen von BOHR u. ihrer Ausbildung für die Chemie durch KOSSEL, LANGMUIR u. LEWIS. Vf. kommt zu dem Schluß, daß trotz aller Erfolge der modernen Atomphysik die

Chemie nie ein Teilgebiet der Physik werden kann, sondern ihr eigenes Arbeitsbereich behalten wird. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] **11**. 795—818. 1925.) Steiner.

A. Sommerfeld, *Das periodische System, chemische Bindungen und Krystallstruktur.* Zusammenfassende Darst. der Beziehung zwischen der Elektronenanordnung in den Untergruppen der Elemente, den chem. Bindungen u. der Krystallstruktur der Verbb. (Nature **117**. 793—95. München, Univ.) Josephy.

Andreas Smits und **Pieter Schoenmaker**, *Die Komplexität des festen Zustandes. III. Das Verhalten von reinem Schwefeltrioxyd.* II. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **125**. 2554; C. **1925**. I. 1381.) Vff. setzen die Unterss. über die Eisform des SO_3 fort. Der Dampfdruck der Fl. im inneren Gleichgewicht wird bis 90° bestimmt u. daraus berechnet: molekulare Sublimationswärme 11 900 cal., molekulare Verdampfungswärme 10 100 cal., molekulare latente Schmelzwärme 18 000 cal., $Kp._{760}$ 44,8°; Troutonscher Quotient 31,8. Der Tripelpunkt liegt bei 16,8 ° u. 158,5 mm Hg. Dampfdruckmessungen an der niedrigschm. Asbestform im inneren Gleichgewicht ergeben folgende therm. Daten: molekulare Sublimationswärme 13 000 cal., molekulare Schmelzwärme 2900 cal., Tripelpunkt 32,5° bei 398 mm Hg. Die intensiv getrocknete, niedrigschm. Asbestform kann nicht aus der intensiv getrockneten Eisform gewonnen werden; das intensive Trocknen der niedrigschm. Asbestform selbst erfordert sehr lange Zeit. Durch wiederholte Vakuumdest., wobei sich das Destillationsgefäß auf Zimmertemp. befindet u. das Kondensationsgefäß durch fl. Luft gekühlt wird, kann die Eisform ohne besondere Trocknung fast vollständig in die vollkommen trockene hochschm. Asbestform verwandelt werden. Diese hat bei Zimmertemp. einen sehr geringen, zeitlich konstanten Dampfdruck (d. h. sehr langsame Einstellung des inneren Gleichgewichts), bei höheren Tempp. (über 30°) steigt der Dampfdruck mit der Zeit erst schnell, dann immer allmählicher an u. nähert sich asymptot. dem Gleichgewichtswert. Wird nach längerem Stehen bei höherer Temp. ein Teil abdest., so ist der Dampfdruck des Rückstandes bedeutend geringer, steigt aber wieder an, d. h. es wird aus einer weniger flüchtigen eine leichter flüchtige Substanz gebildet. Aus den Dampfdruckkurven der hochschm. Asbestform im inneren Gleichgewicht ergibt sich: molekulare Sublimationswärme 16 300 cal., molekulare latente Schmelzwärme 6200 cal., Tripelpunkt 62,2° bei 174,3 cm Hg. Durch intensive Trocknung konnten Präparate mit sehr niedrigem Dampfdruck u. FF. bis 33° über dem n. Wert erhalten werden, beim Schm. steigt dann der Dampfdruck außerordentlich stark. — Die hochschm. Asbestform wird als ein Mischkrystall aus mindestens 2, in Flüchtigkeit u. F. erheblich verschiedenen Pseudokomponenten aufgefaßt. Vff. besprechen die Gleichgewichte zwischen den Formen der SO_3 vom Standpunkt ihrer Theorie der *Allotropie.* (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1108 bis 1127. Amsterdam, Univ.) Krüger.

Gerhard C. Schmidt, *Binäre Gemische.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **99**. 71. **101**. 286; C. **1922**. I. 617. III. 904.) Vf. unterwirft die Dolezalieksche Theorie der binären Gemische (Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 727. **71**. 191; C. **1909**. I. 57. **1910**. I. 982) u. die Arbeit von Deutschmann (Diss. Berlin **1911**) einer Kritik u. kommt zum Ergebnis, daß durch passende Wahl der Rkk. sich stets erreichen läßt, daß die Dolezalekschen Formeln die gemessenen Partialdruckkurven wiedergeben; aber bevor auf irgendeine andere Weise bewiesen ist, daß diese der Rechnung zugrunde gelegten Rkk. u. nur diese der Wirklichkeit entsprechen, ist die Theorie nicht bewiesen. — Es wird die Genauigkeit der in den früheren Arbeiten des Vf. (s. o.) beschriebenen Methoden angegeben, auf die mangelhafte Reinheit der Substanz als die Hauptfehlerquelle bei den Messungen hingewiesen u. ein umfangreiches experimentelles Material gebracht. Mischungswärmen, Volumänderungen beim Mischen, spezif. Wärme, D., ferner Dampfdrucke der Gemische (Isothermen) sind für verschiedene Mischungsverhältnisse folgender binären Gemische angegeben: *Benzol-Äthyläther, Toluol-Tetra-*

chlorkohlenstoff, Äthylalkohol-Methylalkohol, Äthylacetat-Methylacetat, Benzol-Toluol, Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, Benzol-Äthylacetat, Äthylacetat-Amylacetat, Methylalkohol-Propylalkohol, Äther-Äthylacetat, Benzol-Chloroform, Toluol-Schwefelkohlenstoff, Benzol-Essigsäure, Benzol-Methylacetat, Schwefelkohlenstoff-Chloroform, Benzol-Schwefelkohlenstoff, Benzol-Methylalkohol, Benzol-Propylalkohol, Aceton-Schwefelkohlenstoff, Chloroform-Aceton, Äther-Chloroform. — Bei der Prüfung der Dolezalekschen Theorie auf Grund dieses Materials stellten sich mehrere Unstimmigkeiten u. Widersprüche heraus, u. es erwies sich z. B., daß aus der Geradlinigkeit der Dampfdruckkurven sich nichts über den Molekularzustand der reinen Fll. schließen läßt u. daß keine Beziehungen zwischen Mischungswärmen u. Volumänderungen, wie auch zwischen letzteren und dem Verlauf der Dampfdruckkurven bestehen. Es ergibt sich doch eine Regelmäßigkeit: Ist die Dampfdruckkurve konkav, so wird Wärme gebunden, ist sie konvex, so wird Wärme frei; wahrscheinlich zeigen die konkaven Kurven eine Dissoziation der assoziierten Fll. u. die konvexen eine Verbindungsbildung an. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 221—53. Münster i. W.) Andrussow.

A. Arbusow, *Über die nicht umkehrbaren endothermischen chemischen Prozesse.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3301; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 637; C. **1907**. II. 891.) In der Verseifung der *Ketale* sieht der Vf. einen seltenen Fall einer nicht umkehrbaren Rk. von stark ausgeprägtem endotherm. Charakter; dieses steht in vollem Widerspruch zu dem Prinzip der maximalen Arbeit von Berthelot. Die Wärmetönung beträgt für das Acetal des Acetons —4,51 cal auf Grammol. Auf kalorimetr. Wege wurde der Einfluß der Natur der Ketalradikalen, wie der Natur u. der Masse der Katalysatorensäuren auf die Verseifungsgeschwindigkeit untersucht. Wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Wasserstoffionen können diese Rkk. zur Best. der chem. Aktivität der Säuren dienen. Gegen schwache Alkalien sind die Ketale verhältnismäßig stabil. Es wurden eine Reihe von Ketalen hergestellt u. in einer Tabelle die wichtigsten Daten (Kp., spezif. Gew., Ausbeute, Wärmetönung) für die *Acetale des Acetons, Methyläthylketons, Methylpropylketons, Methylisopropylketons, Methylbutylketons, Äthylpropylketons, Methylisobutylketons* u. *Dipropylketons* gebracht. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 209—20. Kasan, Univ.) Andrussow.

Georg-Maria Schwab und **Erich Pietsch**, *Thermische Spaltung von Methan am Glühdraht.* Durch mehrfache fraktionierte Dest. mittels fl. Luft gereinigtes Methan wurde unter einem Anfangsdruck von $4—6 \cdot 10^{-2}$ mm Hg in einen auf Hochvakuum gebrachten Glaskolben, in dem sich ein einseitig mit Erdalkalioxyd bedecktes u. durch Wechselstrom auf bestimmte Temp. erhitztes Platinband befand, eingefüllt. Der Zeitverlauf des heterogenen Zerfalls des Methans in C u. H_2 wurde mit einem Mc Leod-Manometer verfolgt. Die qualitativen Vorverss. zeigten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit streng proportional der ersten Potenz des Methanpartialdrucks ist; dieses deutet darauf hin, daß die freien CH_4-Moll. nur bei Stoß auf den Glühdraht, nicht aber bei Zusammenstößen miteinander zerfallen. Die aus den Versuchsdaten berechneten Stoßausbeuten konnten durch die Arrheniussche Formel in ihrer Temperaturabhängigkeit dargestellt werden [$\log E = 4{,}55 - 12\,000/T$; Bereich der Messungen 1100 bis 1278°]; bei 1200° unterliegt etwa jede 10^4-te Methanmolekel, die den Glühdraht erreicht, der Spaltung. Aus dem Temp.-Koeffizienten der Stoßausbeute wurde die Aktivierungswärme der Rk. zu 55 000—60 000 cal berechnet, u. aus diesem Wert geschlossen, daß der Primärvorgang zu fester Kohle u. molekularem Wasserstoff führt, was nur an festen Oberflächen möglich ist; für die homogenen Gasrkk. reicht die gefundene Aktivierungswärme nicht aus. In ausführlichen theoret. Betrachtungen wird gezeigt, daß zur Erklärung der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten außer der Translationsenergie des CH_4-Moleküls auch die der getroffenen Atome des Glühdrahts oder die Rotationsenergie der CH_4-Moll. mit herangezogen werden müssen. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 189—208. Berlin, Würzburg.) Andrussow.

C. N. Hinshelwood und **W. K. Hutchison**, *Eine homogene monomolekuläre Reaktion — die thermische Zersetzung von Aceton im gasförmigen Zustand.* Vff. suchen nach einer, dem therm. Zerfall des N_2O_5 analog homogen monomolekular verlaufenden Gasrk. u. finden für den Zerfall von gasförmigem *Aceton* einen derartigen Reaktionsverlauf. Die Geschwindigkeiten werden zwischen 500 u. 600° in Quarzgefäßen gemessen, indem die Druckänderungen im Gasraum bestimmt werden. Unabhängig von seiner Konz. ist der pro Zeiteinheit sich zersetzende Bruchteil des Acetondampfes eine konstante Größe; sowohl Vergrößerung der Gefäßwand als auch Zumischen anderer Gase (CO) ändert hieran nichts. Nach Anbringen einer Korrektur, welche den Einfluß sekundärer Zers. der primären Zerfallsprodd. auszuschalten gestattet, läßt sich die Geschwindigkeitskonstante errechnen. Eine Analyse der Rk.-Prodd. läßt erkennen, daß der Zerfall der $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$-Molekel hauptsächlich zu gesätt. KW-stoffen (CH_4), H_2, CO u. geringeren Mengen von C_2H_4 u. CO_2 führt. Aus dem Temp.-Koeffizienten errechnet sich die Aktivierungswärme zu 68,500 $\pm$ 500 cal., die Geschwindigkeit selbst läßt sich mittels der Gleichung: $\ln K = 34{,}95 - 68\,500/R\,T$ darstellen. Vf. kommt auf Grund der Feststellung, daß der Ausdruck $E/\,R\,T$ (E = Aktivierungswärme) sowohl für bimolekulare als auch monomolekulare Rkk. gleiche Größenordnung besitzt, zu der Ansicht, daß der Reaktionsmechanismus in all diesen Fällen der gleiche ist. So hat für den N_2O_5-Zerfall dieser Bruch bei 328° absol. den Wert 38, für den $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$-Zerfall bei 835° absol., bei welcher Temp. die Gesamtgeschwindigkeit denselben Wert besitzt wie die erstere Rk. bei 328° absol., den Wert 41,4. Vf. diskutiert hierauf die bisher vorgeschlagenen Deutungen des Reaktionsverlaufes homogener monomolekularer Umsetzungen, vor allem die „Strahlungstheorie" u. die Theorie der „Kettenreaktionen" (Christiansen) sowie die Ansichten von Lindemann (Perrin). Er kommt zu dem Schluß, daß Übertragung der Aktivierungswärme durch Stöße sich zu langsam vollzieht, um die beobachteten Geschwindigkeiten zu erklären, u. daß andererseits über die Geschwindigkeit einer Energieübertragung in der Form von Strahlung wenig bekannt ist. Die Durchrechnung ergibt für die Annahme mechan. Stoßübertragung der Aktivierungswärme, daß die tatsächlich reagierenden Molekeln 10^5 mal mehr sind als die durch Stoß in derselben Zeit aktivierbaren. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **111**. 245—57. Oxford.) Frbu.

D. Balarew, *Zur Kenntnis der Reaktionen im festen Zustande.* VI. (V. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **145**. 117; C. **1925**. II. 1005.) Es wurden die Arbeiten von Tammann, Westerhold, Garve, Kordes u. Kalsing über die Rk. zwischen pulverförmigen Stoffen nachgeprüft u. gefunden, daß dieselben keine reinen Rkk. zwischen zwei Krystallarten sind. In den Systemen CaO-WO_3, CaO-MoO_3 u. BaO-MoO_3 werden die Rkk. durch lokale Überhitzung über den F. einer Komponente eingeleitet u. setzen sich dann durch das ganze Gemisch hindurch fort. Einen großen Einfluß auf die Rk.-Temp. hat dabei die Dichtigkeit des Pulvers, so verläuft die Rk. zwischen CaO u. WO_3, welche einfach gemischt sind, bei 850—1200°, bei einem stark gepreßten Gemenge aber schon bei 420—840°. Bei anderen untersuchten Rkk. tritt z. T. bereits Dissoziation, (CdS, CuS), ein, z. T. besitzen die Komponenten bei der Reaktionstemp. erhebliche Dampfspannung. Es scheint aus diesen Gründen sicher, daß die betrachteten Rkk. zwischen pulverförmigen Stoffen keine reinen Rkk. von festen Stoffen sind. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 184—90. Sofia, Univ.) Enszlin.

Lothar Nordheim, *Zur Theorie der Anregung von Atomen durch Stöße.* Es wird eine Korrespondenzbeziehung zwischen den mechan. Störungen u. den Wahrscheinlichkeiten von Quantensprüngen beim Stoß von Atomen aufgestellt u. rechner. durchgeführt. Die so gewonnene Theorie vermag qualitativ viele Beobachtungsergebnisse befriedigend wiederzugeben. (Ztschr. f. Physik **36**. 496—539. Göttingen, Univ.) Cass.

W. Herz, *Beziehungen des Nullpunktsmolvolums zu anderen Eigenschaften.* Ausgehend von einem Zusammenhang zwischen Nullpunktsvol. u. krit. Koeffizienten

(vgl. LORENZ u. HERZ, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **141**. 375; C. **1925**. I. 1930) stellt Vf. einfache Beziehungen zwischen dem *Nullpunktsvol.* V_0 einerseits, der *Verdampfungswärme L*, bezw. der *molekularen Siedepunktserhöhung c*, bezw. der *Capillarkonstanten a*, bezw. der Differenz der *spezif. Wärmen* andererseits auf. Diese Relationen:

1. $L = 5{,}7\, T_s/V_0\, d_k$; 2. $V_0 = 4{,}275\, c/T_k\, d_k$
3. $a = 0{,}31464\, T_s/V_0\, d_k$; 4. $C_p - C_v = 0{,}50595/V_0\, d_k$

(T_s = Kp.; d_k = krit. D.; T_k = krit. Temp.) werden durch eine Anzahl von ausgerechneten Beispielen belegt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 269—72. Breslau, Univ.) JOSEPHY.

S. Mokruschin, *Die Molekulardurchmesser beim Siedepunkte.* Die früher vom Vf. aufgestellte Formel zur Berechnung des Moleküldurchmessers d beim Kp. aus der Oberflächenspannung (vgl. Philos. Magazine [6] **48**. 765; C. **1925**. I. 328) wird in die Gleichung $d = k_s \sqrt[3]{M/d_s}$ umgeformt, worin M das Mol.-Gew., d_s die D. beim Kp. u. k_s eine Konstante bedeutet, die gleich $1{,}79 \times 10^{-8}$ ist. Auf Grund dieser Formel berechnen sich die Molekulardurchmesser (angegeben als $d \cdot 10^{-8}$ cm) wie folgt: Ar 5,7; Br_2 6,7; Cl_2 6,5; F_2 5,7; He 5,7; J_2 7,3; Na 5,6; P 7,8; O_2 5,5; N_2 5,8; NH_3 5,2; CO_2 5,5; CO 6,1; Bzl. 7,9; CCl_4 8,4; Chlorbenzol 8,7; $CH_3COOC_2H_5$ 8,4; Ae. 8,4; Äthylpropionat 8,9; CS_2 7,2; n-Hexan 9,3; Toluol 8,8; o-Xylol 9,4; Äthylbenzol 9,4; Mesitylen 9,9; Chlf. 7,9; Brombenzol 8,8. Die so berechneten Molekulardurchmesser stimmen mit denjenigen, die nach anderen Methoden bestimmt worden sind, überein, nur die Werte für Moleküldurchmesser, die nach der Viscosität der Gase berechnet worden sind, sind bedeutend kleiner als die nach der Formel des Vf.s berechneten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 273—75. Swerdlowsk, Physikal.-chem. Lab. d. Uralien Polytechn. Inst.) JOS.

Erwin Birk und **Wilhelm Biltz**, *Über Molekular- und Atomvolumina. X. Volumina einiger komplexer Kobaltsalze.* (IX. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150**. 20; C. **1926**. I. 1498.) Aus dem Versuchsmaterial der Vff. folgt, daß die komplexen Kobaltiverbb. u. die entsprechenden Kobaltoverbb. entweder gleichräumig sind; oder es sind, wenn das nicht der Fall ist, die Voll. additiv aus den Nullpunktsräumen zusammengesetzt. Zur ersten Klasse gehören hier die Salze einwertiger u. nicht allzu großer Anionen, zur zweiten Klasse Salze mit zweiwertigen Anionen u. die β-Naphthalinsulfonate mit zwar einwertigem, aber extrem großem Anion. Für das Vol. des F wird 7,5, für HF 7,7 gefunden. — $Co^{II}F_2$ ($D.^{25}{}_4$ 4,460, Mol.-Vol. 21,74), durch langdauerndes Erhitzen im Vakuum aus *Kobaltofluoridtetrahydrat*, welches Vff. aus Kobaltcarbonat u. wss. HF erhielten, entgegen den Angaben von G. L. CLARK u. H. K. BUCKNER (Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 230; C. **1922**. III. 21), welche auf nassem Wege ein Trihydrat erhalten haben. — (Mit **E. Rahlfs.**) $[Co^{II}(NH_3)_5 \cdot H_2O]F_2$ ($D.^{0}{}_4$ 1,595, Mol.-Vol. 125,5), durch Extraktion des Tetrahydrates mit fl. NH_3; das von CLARK u. BUCKNER (l. c.) beschriebene fl. Hexaminkobaltofluorid wurde nicht erhalten. — $[Co^{III}(NH_3)_5 \cdot H_2O]F_3 \cdot 6HF$ ($D.^{25}{}_4$ 1,97, Mol.-Vol. 171,7), durch Fällen der Lsg. des Hexaminkobaltihydroxydes bei 0° mit 40%ig. HF. Neutralisiert man dagegen die Hydroxydlsg. genau mit HF, so entsteht das ll. neutrale $[Co^{III}(NH_3)_5 \cdot H_2O]F_3$ ($D.^{25}{}_4$ 1,74, Mol.-Vol. 125,4), weinrote Krystalle. — Entsprechend erhielten Vff. $[Co^{III}(NH_3)_6]F_3$ ($D.^{25}{}_4$ 1,706, Mol.-Vol. 127,9), hieraus fällt 50%ig. HF u. A. $[Co^{III}(NH_3)_6]F_3 \cdot 6HF$ ($D.^{25}{}_4$ 1,938, Mol.-Vol. 174,5). — $Co^{II}(CNS)_2$ ($D.^{25}{}_4$ 1,955, Mol.-Vol. 89,6); $[Co^{II}(NH_3)_6](CNS)_2$ ($D.^{-32}{}_4$ 1,276, Mol.-Vol. 217,3); $[Co^{III}(NH_3)_6](CNS)_3$ ($D.^{-32}{}_4$ 1,537, Mol.-Vol. 218,2); $[Co^{II}(NH_3)_6] \cdot (NO_3)_2$ ($D.^{25}{}_4$ 1,476, Mol.-Vol. 193,2); $[Co^{III}(NH_3)_6](NO_3)_3$ ($D.^{25}{}_4$ 1,804, Mol.-Vol. 192,5). — $[Co^{II}(NH_3)_6](ClO_4)_2$ ($D.^{25}{}_4$ 1,598, Mol.-Vol. 225,4); $[Co^{III}(NH_3)_6](ClO_4)_3$ ($D.^{25}{}_4$ 2,048. Mol.-Vol. 224,4). — Die β-Naphthalinsulfonate (vgl. EPHRAIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 965; C. **1921**. III. 221) fielen aus der Lsg. der entsprechenden Chloride mit β-naphthalinsulfosaurem Na oder der freien Säure zunächst als Hydrate $Co^{II}(C_{10}H_7SO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($D.^{25}{}_4$ 1,591, Mol.-Vol. 365,4) bezw. $[Co(NH_3)_6](C_{10}H_7SO_3)_3 \cdot 4H_2O$. Bei 140° wurde

das W. entfernt: $Co^{II}(C_{10}H_7SO_3)_2$ (D.$^{25}{}_4$ 1,583, Mol.-Vol. 299,0); $Co^{II}(C_{10}H_7SO_3)_2 \cdot 6NH_3$ (D.$^{25}{}_4$ 1,408, Mol.-Vol. 408,7); $Co^{III}(C_{10}H_7SO_3)_3 \cdot 6NH_3$ (D.$^{25}{}_4$ 1,414, Mol.-Vol. 553,4). — $Co^{II}SO_4$ (D.$^{25}{}_4$ 3,791, Mol.-Vol. 40,90); $[Co^{II}(NH_3)_6]SO_4$ (D.$^{25}{}_4$ 1,654, Mol.-Vol. 155,5); $[Co^{III}(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$ (D.$^{25}{}_4$ 1,797, Mol.-Vol. 339,8). — $Co^{II}C_2O_4$ (D.$^{25}{}_4$ 3,021, Mol.-Vol. 48,7), hieraus durch fl. NH_3 u. durch tensimetr. Abbau $[Co^{II}(NH_3)_6]C_2O_4$ (D.$^{25}{}_4$ 1,505, Mol.-Vol. 165,6); $[Co^{III}(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3$ (D.$^{25}{}_4$ 1,593, Mol.-Vol. 368,1) wird als Tetrahydrat aus der Lsg. des Chlorides mit Ammoniumoxalat gefällt. — Aus $Co^{II}{}_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (D.$^{25}{}_4$ 2,769, Mol.-Vol. 184,6) bei 200° $Co^{II}{}_3(PO_4)_2$ (D.$^{25}{}_4$ 2,587, Mol.-Vol. 141,8), wird von trockenem NH_3 auch unter Druck nicht angegriffen. Dagegen ist frisch gefälltes $Co^{II}{}_3(PO_4)_2$ ll. in konz. NH_3-W., hieraus fällt A. ein blaues Öl, welches zu dunkelblauen Krystallschuppen erstarrt: $[Co^{III}(NH_3)_6]PO_4$ (D.$^{25}{}_4$ 1,864, Mol.-Vol. 137,4). (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 115—25. Hannover, Techn. Hochsch.) Ulmann.

F. Wratschko, *Zahlenmäßige Beziehungen zwischen der Dichte und der chemischen Konstitution flüssiger Stoffe.* Vf. stellt folgendes Gesetz auf: „Die D. einer jeden Fl. von einheitlicher chem. Zus. ist (auf W. als Einheit bezogen) gleich dem Mol.-Gew. dividiert durch die sechsfache Summe aus der Anzahl der Atome u. einer Variablen, die für alle Glieder einer homolog. Reihe durch dieselbe Gleichung ausgedrückt werden kann". (Pharm. Presse **31**. 187—90.) Rojahn.

E. Moles, *Das Gesetz von der Additivität der Molekularvolumina in krystallinischen anorganischen Verbindungen.* (Vgl. Anales soc. espanola Fis. Quim. **23**. 557. **23**. 524; C. **1926**. I. 2527.) Vf. dehnt seine früheren Unterss. auf das *Pyridin* u. das *Äthylendiamin* in anorgan. Verbb. aus. Pyridin hat beim absol. Nullpunkt das Mol.-Vol. 65 ccm; aus anorgan. Komplexverbb. folgt im Mittel 65,4; für das Äthylendiamin ist das Mol.-Vol. bei —273° 55, in anorgan. Komplexverbb. im Mittel 56 ccm. Das Gesetz von W. Biltz gilt also auch hier; Vf. stellt die bisher gefundenen Mol.-Voll. tabellar. zusammen. — Bei den *Chlorosäuren* stimmt die Regel von Engel, daß Chloride, die keine Hydrate bilden können, wie $SbCl_3$ u. $BiCl_3$, die Gruppe $HCl \cdot 2\,H_2O$ zu addieren vermögen: Die dabei auftretende Kontraktion ist für alle Chlorosalze die gleiche (0,9—1,0 ccm). — Vergleicht man die Mol.-Voll. der *Octahydrate der dreiwertigen Sulfate der seltenen Erden* mit den Daten für die *18-Hydrate ihrer Äthylsulfate*, so ergibt sich für die Differenz $3\,(C_2H_5)_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ eine fast konstante Differenz (Y bis Yt) von 468, während sich aus den Mol.-Voll. von $3\,(C_2H_5)_2SO_4$ u. von $10\,H_2O$ beim absol. Nullpunkt $324 + 145 = 469$ berechnet; die größten Abweichungen treten beim La u. Er auf, wozu zu bemerken ist, daß das Lanthansulfat mit $9\,H_2O$ krystallisiert. — Die Differenz der Mol.-Voll. der Sulfate u. der Chloride der seltenen Erden auf je 1 Atom Metall bezogen, berechnet sich zu 67, gefunden ist 60—66,5. Hingegen sind die Abweichungen beim Vergleich der Doppelnitrate mit Mg u. der Äthylsulfate (Differenzen —1 bis +62), wie schon früher konstatiert, nicht zu erklären. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 199—209. Madrid, Lab. de Invest. fis.) W. A. R.

G. E. Muchin und **G. P. Faermann**, *Diffusionsgeschwindigkeit und Lösungsmittel.* Die Diffusionskoeffizienten von *Essigsäure* u. *Anilin* in *Alkohol, Benzol, Acetonitril* u. deren binären Gemischen (50% nach Gewicht) wurden nach Oeholms Methode (Ztschr. f. physik. Ch. **50**. 309. **70**. 378; C. **1905**. I. 322. **1910**. I. 1317) bestimmt u. nach der Tabelle von Kavalki (Ann. der Physik **59**. 637) berechnet. Die Analyse der Schichten wurde bei den Verss. mit Essigsäure durch Titration mit $Ba(OH)_2$ durchgeführt, bei den Verss. mit Anilin refraktometr. — Die erhaltenen Resultate sind in Tabellen zusammengefaßt u. mit den Viscositäten der Lösungsmm. verglichen; die Viscositäten von Acetonitril u. obenerwähnten Lösungsmittelmischungen wurden neu bestimmt: $\eta_{16,1} \cdot 10^{-4} = 39{,}1$ für CH_3CN; $\eta_{15,5} \cdot 10^{-4} = 99{,}7$ für C_6H_6 u. C_2H_5OH; $\eta_{16,9} \cdot 10^{-4} = 62{,}8$ für C_2H_5OH u. CH_3CN; $\eta_{17,5} \cdot 10^{-4} = 45{,}75$ für C_6H_6 u. CH_3CN. — Die Formel von Einstein (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 235;

C. **1908**. I. 1870), die eine Proportionalität zwischen Viscosität u. Diffusionskonst. verlangt, ist nicht anwendbar, da in ihr der Einfluß der chem. Natur des Lösungsm. (Veränderung des molekularen Zustands, Solvatbildung) nicht berücksichtigt ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 180—88. Charkow, Ukraine.) ANDRUSSOW.

M. Volmer und **A. Weber**, *Keimbildung in übersättigten Gebilden.* Die Lehre von der Phasenbildung aus metastabilen Zuständen, wie sie von OSTWALD begründet, von TAMMANN gefördert u. neuerdings wieder von HABER zum Gegenstand der theoret. Erörterung gemacht wurde, befand sich trotz dieser Bemühungen bisher noch immer im Stadium der beschreibenden Naturwissenschaft. Im Anschluß an Gedankengänge von GIBBS suchen die Vff. die Gesichtspunkte zu gewinnen, die auch dieses Gebiet, u. zwar vom Standpunkt der Thermodynamik u. der Schwankungslehre der mathemat. Behandlung zugänglich machen.

Die für diese Theorie charakterist. Größe ist die Keimbildungsarbeit W, welche gegen die Grenzflächenkräfte aufgewendet werden muß, um aus der metastabilen Phase ein mit ihr im Gleichgewicht befindliches Tröpfchen oder Kryställchen, den „Keim", zu erzeugen. Im Fall der Tropfenbildung ist $W = {}^4/_3 \pi r^2 \sigma$, wo σ die Oberflächenspannung bedeutet u. der Radius r vermöge der Helmholtz-Thomsonschen Gleichung mit der „Übersättigung" $\ln p_r - \ln p_\infty$ zusammenhängt. Wächst ein Teilchen über die Kerngröße hinaus, so wird die Übersättigung aufgehoben. Daher ist W das Maß für die Stabilität des übersättigten Gebildes. Mit steigendem p_r nimmt W proportional dem reziproken Quadrat der „Übersättigung" unbegrenzt ab. Für $p_r = p_\infty$ wird $W = \infty$. Grenzt an die metastabile Phase a ein Fremdkörper b, welcher als Unterlage für neue Keime c dienen kann, so vermindert sich die Keimbildungsarbeit um den von den Adsorptionskräften geleisteten Beitrag auf:

$$W = {}^1/_3 \{\sigma_{ac} f_{ac} + \sigma_{bc} f_{bc} - \sigma_{ab} f_{ab}\}.$$

So kann die Stabilität eines Systems aus zwei Phasen, die bzgl. einer Komponente übersättigt sind, Null werden, wenn die Grenzfläche dieser beiden Phasen durch die zu bildende neue Phase völlig benetzbar ist.

Die Keimbildungsarbeit steht nun in einer durch die Statistik vorgeschriebenen Beziehung zu der Häufigkeit, mit der die Keimbildung in einem metastabilen, hinreichend großen, abgeschlossenen System infolge der natürlichen Energieschwankungen freiwillig erfolgt. Diese Gesetzmäßigkeit (unter Verzicht auf die größte erreichbare Strenge) wird am Beispiel der Tropfenbildung aufgewiesen, wodurch die Methode zur allgemeinen Behandlung der großen Gruppe der bisher nicht einheitlich erklärten Kondensationserscheinungen vorgezeichnet wird. Hierbei spielt die Arbeit W eine ähnliche Rolle wie die Aktivierungswärme in der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit. Das relative Maß für die in der Zeiteinheit gebildeten Keime verschiedener Ausdehnung u. Form wird durch eine e-Funktion gegeben, deren Exponent $W/k\,T$ ist, worin k die Boltzmannsche Konstante u. T die absol. Temp. bedeutet.

Für diese neue Auffassung der Überschreitungserscheinungen ist gegenüber der bisher geltenden Lehre die Hinfälligkeit des Begriffes der „metastabilen Grenze" kennzeichnend. Die Prüfung dieser Theorie wird an einem reichen, z. T. neuen Beobachtungsmaterial vorgenommen. Eine Reihe früher schwer deutbarer Tatsachen finden ihre zwanglose Erklärung, andere vermeintlich gelöste Fragen erfordern erneute Bearbeitung. Wegen näherer Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen. (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 277—301. Berlin, Techn. Hochsch.) CASSEL.

Waldemar M. Fischer, *Studien an übersättigten Lösungen.* II. *Die übersättigten Lösungen des Magnesiumoxalates und die Oxalattrennung von Calcium und Magnesium.* (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **145**. 311; C. **1925**. II. 1125.) (Verss. mit **Alma Steikmann** u. **Anna Dambrowski.**) Vf. weist nach, daß die *Trennung* des *Ca* vom *Mg* nach der Oxalatmethode vollständig exakt ist u. sich besonders für die Trennung kleiner Ca-Mengen von größeren des Mg eignet. Es wurden die Stabilitätsverhältnisse

der übersätt. Lsgg. des *Magnesiumoxalates,* welche durch Vermischen von Ammonoxalat u. $MgCl_2$-Lsgg. entstehen, untersucht. Die bis vierfach übersätt. Magnesiumoxalatlsgg. sind bei Zimmertemp., im Gegensatz zu den höher übersätt., fast unbegrenzt haltbar. Alle übersätt. Lsgg. sind bei der Siedetemp. der Lsg. instabil. Durch Alizarinbordeaux, sowie durch Diamantfuchsin lassen sich die übersätt. Lsgg. bei Zimmertemp. noch weiter stabilisieren. — Bei der Trennung des Ca vom Mg nach der Oxalatmethode findet kein Mitreißen des Magnesiumoxalates statt, wenn die Zugabe des Fällungsmittels $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ langsam bei 70—80° erfolgt u. dessen Menge so bemessen wird, daß nicht höher als wie vierfach übersätt. Lsgg. des Magnesiumoxalates entstehen können. *Calciumoxalat* gehört zu den sich langsam ausscheidenden Stoffen, besonders in neutraler Lsg., weshalb die Filtrierung besonders kleiner Calciumoxalatmengen erst nach einigen Stunden zu erfolgen hat. Durch verd. NH_3 wird die Ausscheidungsgeschwindigkeit bedeutend vergrößert, durch Alizarinbordeaux verzögert. In Lsgg. von $MgCl_2$, welche mehr wie 0,15 g Mg in 200 ccm oder die 0,0308 molar sind, ist das Calciumoxalat merklich löslich. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 62—76. Riga, Univ.) Ulmann.

A. Hantzsch, *Optische und chemische Untersuchung der Lösungen von Alkalihaloiden und Halogenwasserstoffen.* Die *Alkalihaloide* werden durch Übergang in wss. Lsg. opt. wesentlich verändert u. nehmen in Lsg. auch chem. eine Sonderstellung gegenüber den Alkalisalzen aller starken Sauerstoffsäuren ein. In festem Zustande sind sie sämtlich durchlässig, im Gegensatz zu den homogenen Säuren, deren Absorption symbat mit ihrer Acidität in der Reihenfolge HCl < HBr < HJ steigt. Verunreinigungen in NaCl täuschen eine selektive Absorption vor. Nach Entfernung von Spuren Cl_2 erwies sich NaCl als opt. durchlässig. Wss. HCl ließ sich viel schwerer zur opt. Konstanz bringen. Vf. vermutet, daß Trichlorwasserstoffsäure die selektive Absorption bewirkt, die nach Schütteln der Säure mit molekularem Ag u. Dest. vollkommen verschwindet. Auch *Lithiumchlorid* zeigt in einer mit durchlässiger HCl bereiteten Lsg. LiCl, 5,1 H_2O keine selektive Absorption. Die Unters. von klaren *KBr-* u. *KJ*-Krystallen hatte das überraschende Ergebnis, daß auch diese Salze in festem, homogenem Zustand durchlässig sind. Es tritt also beim Lösen in W. „Solvatochromie" auf, die bei den wss. Lsgg. der Alkalihaloidsalze verschieden stark ist u. in der Reihenfolge MeCl, n H_2O < MeBr, n H_2O < MeJ, n H_2O steigt. Die Absorption ist aber viel schwächer als die der homogenen Säuren u. bei den K- u. Na-Salzen entgegen den Literaturangaben nicht selektiv. Die Absorption der Lsgg. der Bromide u. Jodide wird mit der der Lsgg. von HBr bezw. HJ schon bei mäßiger Verdünnung ident. W. wirkt also als Lösungsm. auf HBr u. HJ so stark hypsochrom u. auf MeBr u. MeJ so stark bathochrom, daß die großen opt. Unterschiede zwischen den stark absorbierenden Wasserstoffverbb. u. ihren gar nicht absorbierenden Alkalisalzen in wss. Lsg. verschwinden; durch die opt. nivellierende Wrkg. des W. entstehen Lsgg. von mittelstarker Absorption. Die opt. Identität der Säure- u. Salzlsgg. wird chem. dadurch hervorgerufen, daß die homöopolaren Wasserstoffverbb. XH durch W. hypsochrom primär in Hydroxoniumsalze $X[H_3O]$ übergehen, während der bathochrome Effekt bei der Lsg. der durchlässigen heteropolaren Salze dadurch entsteht, daß die in festem Zustand nicht absorbierenden Halogenionen sekundär in absorbierende Aquoionen übergehen. Die opt. Wrkg. des W. verläuft jedoch nicht proportional der Konz., da die konzentriertesten Lsgg. wie auch die des verflüssigten Salzes $CaBr_2 + 6\,H_2O$ am stärksten absorbieren. Der Lösungsvorgang der Alkalihaloide vollzieht sich wahrscheinlich über die Bldg. von wasserarmen Hydraten vom Typus $Me \cdots (OH_2)_n \cdots X$, die bei Wasserüberschuß schließlich in die wasserreichsten, am schwächsten absorbierenden Aquosalze $[Me(OH_2)_n][(OH_2)_mX]$ übergehen.

Bei Anwesenheit von SO_2 wird die Absorption durch B. anionischer Komplexe vom Typus $[(OH_2)_nX(SO_2)_m]'$ so gesteigert, daß dieser Effekt auch bei den Chloriden

nachweisbar ist; hierdurch bestätigt sich die Annahme, daß das Chlorion, wenn auch dessen Hydratation wegen seiner Durchlässigkeit opt. nicht direkt nachgewiesen werden kann, ebenfalls gleich dem Jod- u. Bromion Aquoionen bildet. Im Gegensatz zu diesem Verh. der Alkalihaloide bleiben die Alkalisalze der durchlässigen Sauerstoffsäuren in Lsg. durchlässig. Auch die starke Selektivabsorption des Nitrations u. der verflüssigten Gemische von Alkalinitraten wird in wss. Lsg. so wenig durch Hydratation verändert, daß dies durch die Absorptionsmethode nicht nachweisbar ist. — Der opt. Sonderstellung der Alkalihaloide entspricht auch ihre chem. Sonderstellung hinsichtlich ihrer besonders großen „Neutralsalzwrkgg." Durch den verstärkenden Einfluß auf die sogen. katalyt. Wrkgg. von HCl, HBr u. HJ infolge ihrer wasserentziehenden Wrkg. unterscheiden sie sich von den Salzen der Sauerstoffsäuren. Dies gilt für ihr Verh. bei der Diazospaltung u. in noch höherem Grade bei der Verseifung von Carbonsäureestern. Bei dieser letzten Rk. — untersucht wurde die Verseifung des *Äthylformiats* — ist die positiv katalyt. Wrkg. der Neutralsalze überhaupt nur bei den Haloidsalzen vorhanden, da die Salze der Sauerstoffsäuren, $NaNO_3$, $NaClO_4$, hier umgekehrt als Reaktionsverzögerer wirken. Die drei Halogenwasserstoffe wirken bei der Esterverseifung in der Reihenfolge $JH < BrH < ClH$, wohl deshalb, weil bei der Esterkatalyse als Zwischenprodd. keine Salze, sondern homöopolare Additionsprodd. vom Typus der Orthocarbonsäure entstehen.

Die Unters. der Leitfähigkeiten u. Zähigkeiten konz. Lsgg. ergibt Anhaltspunkte über die quantitative Zus. der Hydrate in Haloidsalzlsgg. Danach bestehen folgende Hydrate als Aquosalze: $NH_4NO_3 + 4\,H_2O$, $KSCN + 6\,H_2O$, $NaBr + 8\,H_2O$ u. $NaJ + 8\,H_2O$. Auch in den Lsgg. der Halogenwasserstoffe sind bestimmte Hydrate chem. nachweisbar. So ist in einer Salzsäure $ClH + 4\,H_2O$ das gesamte W. chem. gebunden. Die bei 110° sd. Säure enthält ein salzartiges Oktohydrat $Cl(H_2O)_8H$. Es ist anzunehmen, daß die Oktohydrate, die auch für NaBr u. NaJ nachgewiesen sind, die Wassermoleküle gleichartig an die Alkalimetallionen u. an die Halogenionen gebunden enthalten, im Sinne der Formel $[Na(OH_2)_4][(OH_2)_4]X$. Mit Hilfe dieser Annahme, daß die Halogenionen in wss. Lsg. primär Tetraquoionen bilden, erklärt Vf. die annähernd gleiche Wanderungsgeschwindigkeit von Cl', Br' u. J' in wss. Lsgg., die deshalb besonders merkwürdig erscheint, weil einerseits die Anionen der Säuren ClO_3H, BrO_3H u. JO_3H u. andererseits die Kationen der Alkalimetalle, letztere wegen Verschiedenheit ihres Hydratationsgrades, verschieden schnell wandern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1096—1119.) SIEBERT.

Albert Cherbury David Rivett, *Die Konstitution von Magnesiumacetatlösungen.* In dem binären System *Mg-Acetat*-W. ließen sich auf der Eiskurve Lsgg. von mehr als ca. 30% $Mg(C_2H_3O_2)_2$ wegen ihrer hohen Viscosität, auf der Kurve Salz-Lsg. solche von mehr als ca. 50% wegen ihrer starken Hyrolyse nicht genau untersuchen; durch Extrapolation ergibt sich für die eutekt. Temp. $Mg(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4\,H_2O$-Eis-Lsg. ca. 29° mit ca. 34,5% $Mg(C_2H_3O_2)_2$. Bei ca. 68° schmilzt das Hydrat. Die Viscosität der Lsgg. u. der Temperaturkoeffizient der Viscosität nimmt mit der Konz. sehr schnell zu, eine gesetzmäßige Beziehung zwischen Viscosität u. Konz. ließ sich nicht finden. Messungen der spezif. elektr. Leitfähigkeit K bei 18° u. 25° ergeben ein Maximum bei ca. 1 Gew.-mol. Lsgg.; K ist nur $^1/_5$ des entsprechenden Wertes für $MgCl_2$. Bis zu ca. 1 Gew.-mol. Lsgg. ist der Temperaturkoeffizient von K annähernd n., dann steigt er sehr rasch mit der Konz. Mg-Acetat gibt leicht übersätt. Lsgg. Die im Vergleich zu $MgCl_2$ u. Na-Acetat außerordentlich hohe Viscosität konzentrierterer Mg-Acetatlsgg. sowie das Verh. der elektr. Leitfähigkeit beruht nicht auf Hydratation; die Kurve der molekularen Gefrierpunktserniedrigung für Mg-Acetat liegt unterhalb derjenigen von $MgCl_2$. Vf. nimmt an, daß bei höheren Konzz., ähnlich wie in Be-Acetatlsgg., Polymerisation unter B. von Ketten $>Mg<^{Ac}_{Ac}>Mg<^{Ac}_{Ac}>Mg<$ stattfindet;

jedes Kettenglied ist $>Mg<{}^{O=C(CH_3)-O}_{O-C(CH_3)=O}>$, indem das Mg gegen O die Koordinationszahl 4 betätigt. — Die Oberflächenspannung der Lsgg. nimmt mit steigendem Mg-Acetatgehalt erst etwas zu, dann fällt sie etwas unter den Wert für W. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1063—70. Melbourne, Univ.) Krüger.

A. Balandin, *Über die Kontraktionskonstanten der Metallsalzhydrate.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **116**. 123; C. **1925**. II. 878.) Es wird der Einfluß steigender Kompliziтät der Vereinigung nach dem Schema Me + O = MeO, MeO + SO_4 = $MeSO_4$, $MeSO_4$ + n H_2O = $MeSO_4$ n H_2O auf die Kontraktionskonstante untersucht (57 Rkk.). Metallsalzhydrate zeigen infolge der Konstanz ihrer relativen Kontraktionen eine Additivität des Molekularvol.; dieses gilt für die Wernerschen Anlagerungsverbb. nicht. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 299—306. Moskau, Univ. I.) Andrussow.

Friedrich L. Hahn und **Karl Brunngässer**, *Über Löslichkeit von Erdalkalicarbonat in wässrigen Hydroxylaminlösungen.* Vff. untersuchen die Verhältnisse, welche bei der Fällung der *Erdalkalien* mittels $(NH_4)_2CO_3$ u. NH_3 auf Zusatz von *Hydroxylaminchlorid* herrschen. (Vgl. Hermann, Dissert. Frankfurt a. M., 1923.) Aus den Verss. der Vff. geht mit völliger Sicherheit hervor, daß eine Trübung von $BaCO_3$ in hydroxylaminhaltigen Lsgg. nicht auftritt unter Bedingungen, bei denen sie in hydroxylaminfreien sicher erscheint. $BaCO_3$ u. Hydroxylamin enthaltende trübungsfreie Lsgg. werden durch Zusatz von carbonatfreier NaOH getrübt. Bei den von Vff. ausgeführten Trübungstitrationen lassen sich ohne Veränderung der Resultate die Rollen der Ba- u. CO_2-Lsg. vertauschen. Es ist wohl anzunehmen, daß zwischen den Konzz. an Hydroxylamin, $Ba^{\cdot\cdot}$, CO_3'' u. OH′ in eben sich trübenden Lsgg. einfache Gesetzmäßigkeiten bestehen müssen. Es scheint aber, als ob die Übersättigung zwar bei Wiederholung eines bestimmten Vers. unter gleichen Bedingungen nahezu konstant bleibt, dagegen längs einer Versuchskurve sich so stark ändert, daß Verss., die unter verschiedenen Bedingungen angestellt wurden, in keiner Weise vergleichbar sind. Eine quantitative Auswertung ist aus letzteren Gründen nicht möglich. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 77—87.) Ulmann.

Friedrich L. Hahn und **Karl Brunngässer**, *Die Übersättigung bei Trübungstitrationen und ein Verfahren zur Löslichkeitsbestimmung.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. geben einen Weg an, um die *Löslichkeit* wl. Salze durch Trübungstitration zu ermitteln. Der bisher dem Trübungsverf. anhaftende grundsätzliche Fehler, daß zur Aufhebung der Übersättigung das *Löslichkeitsprod.* in der gesamten Lsg. mehr oder minder stark überschritten werden muß, ehe eine Trübung beobachtet werden kann, vermeiden Vff. dadurch, daß ein sehr kleiner Tropfen der einen Lsg. in ein ihm gegenüber sehr großes Vol. der andern gegeben wird. Hierdurch entsteht an der Einfallstelle eine starke lokale Übersättigung, die zur Keimbildung u. zur Trübung der gesamten Menge der Fl. nach dem Umschwenken führt, wenn in ihr dabei das Löslichkeitsprod. erreicht ist. Durch Beobachtung der Prozentzahlen aller Fälle, in denen bei gleicher Versuchsanordnung Trübung eintritt, kann der Wert des Löslichkeitsprod. sehr genau festgelegt werden. Beim $BaCO_3$ erhalten Vff. für das Löslichkeitsprod. $1{,}7 \cdot 10^{-5}$, oder $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ g im l, was mit anderen Bestst. gut übereinstimmt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 88 bis 96.) Ulmann.

Friedrich L. Hahn und **Raymund Schleipen**, *Untersuchungen über Zerfallsgeschwindigkeit und Reduktionsvermögen von Aluminiumamalgam.* (Vgl. vorst. Ref. u. F. Hahn u. E. Thieler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 671; C. **1924**. I. 2417.) In Fortsetzung früherer Arbeiten bringen Vff. Beobachtungen über das Reduktionsvermögen von *Al-Amalgam.* Es zeigte sich, daß verschiedene Proben angeblich gleich reinen Al-Bleches sich bei der Aktivierung völlig verschieden verhielten. Manche Al-Sorten geben bei alkal. Aktivierung ein silberglänzendes Amalgam, das erst nach meßbarer Zeit mit W. zu reagieren beginnt; dieses Amalgam zerfällt besonders gleichmäßig u. voll-

ständig, u. zwar typ. in den Formen einer autokatalyt. Rk. — Mit auf gleiche Weise aktiviertem Al verfolgen Vff. messend in einer besonderen Apparateanordnung in regelmäßigen Abständen den frei entwickelten u. den an reduzierbare Verbb. angelagerten H_2. Graph. bringen Vff. den Verlauf der Zers. von aktivem Al unter W. u. unter einer Lsg. von *anthrachinon-monosulfosaurem Na*(*Ag-Salz*) (schnelles Ansteigen der H_2-Entw.) bei alkal. u. neutraler Aktivierung. Unter Verwendung einer Lsg. von *zimtsaurem Na* gelang es Vff., während der ganzen Dauer des Zerfalls den frei entwickelten u. den an die Zimtsäure angelagerten H_2 zu bestimmen. Durch die Zimtsäure wird die Zerfallskurve vollkommen verändert. Der Zerfall setzt sofort lebhaft ein u. ist bis gegen Schluß prakt. gleichmäßig; im Diagramm Zeit-H_2 werden freier wie angelagerter H_2 durch gerade Linien dargestellt. Die Ausnutzung des H_2 ist bei alkal. aktiviertem Al erheblich besser als bei neutral aktiviertem. Wird *Zn-Lsg.* dem aktivierten Al zugefügt, so entwickelt sich ein Teil des H_2 binnen weniger Minuten, während der Rest des Al mit W. nicht mehr reagiert, „totes Al". Die tötende Wrkg. des Zn kann durch solche Stoffe, die wl. Zn-Salze bilden oder durch hydrierbare Stoffe teilweise oder völlig aufgehoben werden. Es gelingt z. B. in wenigen Minuten bis zu 80% des verfügbaren H_2 bei Ggw. von $ZnSO_4$ in Zimtsäure hineinzupressen; totes Al entsteht dabei nur in Spuren. Die Beobachtungsresultate werden graph. gebracht. Anschließend untersuchen Vff. die gegenseitige Einw. von Amalgam auf andere hydrierbare Substanzen unter verschiedenen Bedingungen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 97—114. Frankfurt a. M., Univ.) Ulmann.

R. Vogel, *Über die Bildung von Deformationszwillingen im Eutektikum.* Vf. bespricht an Hand von einigen Schliffbildern die merkwürdige Tatsache der Zwillingsbildung in Eutektika infolge Deformation, u. weist besonders auf die B. von Zwillingsspiralen als Folge sphärolith. Wachstums hin. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 399 bis 404. Göttingen.) Lüder.

H. Bredemeier, *Kurzer Beitrag zur thermodynamischen Behandlung des Auftretens von Mischungslücken und Verbindungen in festen Lösungen binärer Systeme.* Ausgehend vom thermodynam. Potential gibt Vf. eine einheitliche thermodynam. Behandlung der lückenlosen Mischkrystallreihe, der Mischungslücke im festen Zustande u. der B. von Verbb. in festen Lsgg. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 405—12. Düsseldorf.) Lüder.

W. Fraenkel, *Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Entmischung übersättigter Mischkrystalle.* Die Vorgänge bei der Entmischung übersättigter Mischkrystalle, welche bekanntlich bei den vergütbaren Legierungen (Duralumin) die Hauptrolle spielen, hat Vf. in gemeinsamen Verss. mit **P. Schaller** an dem System *Ag-Cu* studiert. An Proben, welche bei verschiedenen Tempp. angelassen worden waren, wurden die Brinellhärte u. Leitfähigkeit in gewissen Zeitabschnitten gemessen. Die erhaltenen Kurven der Alterungserscheinungen wurden mit denen anderer vergütbarer Legierungen verglichen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 386—94. Frankfurt.) Lüder.

S. F. Shemtschushny, *Die Zustandsdiagramme einiger Silber- und Alkalisalze.* Messungen des Vfs. zeigen, daß das Schmelzdiagramm von *AgBr* + *NaBr* (F. 419 u. F. 766°) die Form einer stetigen Kurve hat, die bei der Ordinate des F. des AgBr beginnt u. bis zu der entsprechenden Ordinate des F. von NaBr ansteigt. Auf den Abkühlungskurven lassen sich keine Haltepunkte beobachten, die Schmelze erstarrt in einem gewissen Temperaturintervall. Ein derartiger Charakter der Abkühlungskurve weist auf die B. einer ununterbrochenen Reihe fester Lsgg. hin; es treten jedoch gewisse Anomalien auf, die in Wärmeentw. fast am Ende der Erstarrung zum Ausdruck kommen. Vf. sucht diese Erscheinung unter Zugrundelegung von Diffusionsvorgängen theoret. zu deuten. Die festen Lsgg., die dieses System liefert, sind nicht besonders stabil, bei niedriger Temp. zerfallen sie allmählich u. werden trübe. — Unters. des Systems *AgCl* + *NaCl* (F. 451 u. F. 816°) ergab ein Temp.-Konz.-Diagramm ähnlich

dem vorangehenden; auch hier handelt es sich um ein System, das infolge geringer Diffusionsgeschwindigkeit das Gleichgewicht noch nicht erreicht hat. Die festen Lsgg. zerfallen allmählich u. werden trübe. — Das Schmelzdiagramm von *AgBr + KBr* (KBr F. 748°) besteht aus zwei Ästen, die sich im eutekt. Punkte bei 285° schneiden; das Eutektikum entspricht der Zus. 67 Mol-% AgBr + 33 Mol-% KBr. Aus den Unterss. des Vfs. folgt, daß das System keine festen Lsgg. bildet, u. daß sich die Komponenten beim Krystallisieren aus der Schmelze in reinem Zustande ausscheiden.

Die zur Unters. der Mikrostruktur von Salzschmelzen notwendigen Dünnschliffe stellt Vf. durch Schmelzen kleiner Substanzmengen zwischen Objektträger u. Deckglas her. Die Struktur der Gemische von AgBr + NaBr erinnert an die Struktur fester Metalllsgg., Krystallisation in Form von Polyedern. Ähnliche Bilder ergeben AgCl + NaCl. Die Komponenten dieser beiden Systeme krystallisieren sämtlich im regulären System, sie sind also opt. vollkommen isotrop. Was die Systeme AgBr + NaBr u. AgCl + NaCl betrifft, so ist ersteres bis zur Konz. von 75 Mol-% NaBr, letzteres bis zu 60 Mol-% NaCl opt. anisotrop. Die Struktur der Gemische AgBr + KBr steht in vollem Einklang mit dem Schmelzdiagramm, das Eutektikum ist deutlich, je nach der prozentualen Zus. der Komponenten bemerkbar. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 47—61. Petrograd, Polytechn. Inst.) Ulmann.

Ernst Wertheimer, *Ein autoxydables System als Modell einer Schwermetallkatalyse.* Die spontane Oxydation von *α-Naphthol* u. *p-Phenylendiamin* zu *Indophenolblau* wird als Modell einer Schwermetallkatalyse beschrieben u. kann damit auch als Modell eines bestimmten Anteils der Zellatmung dienen. Sie wird durch HCN in $^1/_{100000}$-n. Lsgg. noch deutlich gehemmt. Spuren von Schwermetall (bis $^1/_{500000}$-n. $CuSO_4$ oder 0,5/1000 mg Cu) steigern die Oxydation schon deutlich. Die HCN-Hemmung wird durch entsprechenden Zusatz von $Cu^{\cdot\cdot}$ aufgehoben. (Fe-Salze ließen sich als Katalysator nicht verwenden, da sie mit Naphthol reagieren.) Die HCN-Hemmung ist abhängig von der Rk., ebenso die Beständigkeit des Metall-CN-Komplexes. Acetonitril hat im Vergleich zu NaCN nur minimale hemmende Wrkg., es besitzt auch keine Neigung zu Komplexbindungen mit Schwermetall. H_2S hemmt noch in Verdünnungen von $^1/_{1000000}$ ganz intensiv. Die Wrkg. der HCN ist reversibel. Salze, die mit Schwermetallen leicht Komplexsalze bilden, hemmen die Spontanoxydation ebenfalls. So wirkte $Na_2P_2O_7$ in $^1/_{3200}$-m. Lsgg. bei saurer Rk. in Ggw. von Phosphatpuffer noch deutlich hemmend, Na-Citrat in $^1/_{8000}$-n. Lsgg., ähnlich auch Na-Tartrat. Aminosäuren u. Polypeptide hemmen noch in $^1/_{1000}$-n. u. $^1/_{10000}$-n. Lsgg. Die Hemmung geht parallel mit der Fähigkeit zur B. komplexer Schwermetallsalze. Glykokoll, Alanin, Leucin, Tyrosin, Dijodtyrosin, Cystin, Prolin, Asparagin, Glutaminsäure hemmen stark; d,l-Leucylglycin, Diglycylcystin, d,l-Leucylglycyl-d,l-leucin, Sarkosin hemmen deutlich; Tyramin, Pyrrolidoncarbonsäure, γ-Aminobuttersäure, Glycinanhydrid, Glycyl-d-alaninanhydrid, Betain, Hippursäure hemmen nicht. Wird kein Komplexsalz gebildet, so tritt auch keine Hemmung ein. Die hemmende Wrkg. der Aminosäuren wird aufgehoben durch gleichzeitigen Zusatz von Schwermetallsalzen in stöchiometr. Mengen. Fügt man eine den Aminosäuren äquivalente Menge Schwermetallsalze zu, so erfolgt keine Hemmung; auch die komplexen Cu-Salze der Aminosäuren hemmen nicht. Bei saurer Rk. wird die Oxydationshemmung durch Aminosäuren abgeschwächt. Aminosäureanhydride, die als solche nicht hemmen, erlangen eine hemmende Wrkg., wenn sie durch Veränderung der Rk. in komplexsalzbildende Dipeptide aufgespalten werden. Pepton (Seidenpepton) hemmt die Oxydation noch in Verdünnungen von $^1/_{100000}$ bis $^1/_{300000}$ sehr deutlich. Die Hemmung kann eventl. unter bestimmten Voraussetzungen zur Erkennung von Eiweißspaltprodd. benutzt werden. Die spontane Oxydation von α-Naphthol u. p-Phenylendiamin zeigt ein Optimum zwischen p_H 8 u. 9. Nach alkal., noch deutlicher nach der sauren Seite zeigt sich ein Abfall der Kurve. Die Autoxydation des Cysteins u. der

Fructose besitzt eine ähnliche Abhängigkeit von der [$H^{\cdot}$]. Der Einfluß der Anionen äußert sich in einer typ. Hemmungsreihe: CNS > J > Cl, PO_4 > NO_3 > Acetat > SO_4, wobei CNS am stärksten hemmt. Bei J′ u. CNS′ zeigt sich auch in Lsgg. von $^1/_{8000}$-n. noch deutlich hemmende Wrkg. Die entsprechende Kationenreihe lautet: Na > NH_4 > Cs > K > Mg > Ca. Die Unterschiede in der Kationenreihe sind nicht so groß wie in der Anionenreihe. Bei Veränderungen der Rk. zeigen sich Übergangsreihen, bis bei ausgesprochen saurer Rk. die Anionenreihe gerade umgekehrt ist; wobei die Ionen nicht mehr hemmend, sondern fördernd wirken in folgender Reihe: J > CNS > Cl > PO_4 > SO_4, u. J am stärksten die Oxydation steigerte. Diese Wrkg. der Ionen in Hofmeisterschen Reihen wird auf den Einfluß derselben auf den Dispersionszustand des Schwermetalls zurückgeführt. Es wird angenommen, daß die Schwermetallkatalyse an einer größeren Oberfläche fein verteilter Schwermetallteilchen erfolgt u. daß jede Veränderung der Oberfläche eine Veränderung in der Geschwindigkeit der Katalyse hervorruft. Auch die Wrkg. der H- u. OH-Ionen wird in gleicher Richtung gesucht. (Fermentforschung **8**. 497—517. Halle a. S., Univ.) GU.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

E. A. W. Schmidt, *Atomzertrümmerung mit Polonium als Strahlungsquelle. Polonium*, dessen α-Strahlen in Luft eine Reichweite von 4 cm besitzen, u. das prakt. frei von β- u. γ-Strahlen ist, eignet sich daher besonders gut als Strahlungsquelle bei Atomzertrümmerungsverss. Mit Po als Strahlungsquelle wurden nach der retrograden Methode größere Ausbeuten an H-Strahlen aus *Al* erhalten als mit α-Strahlen aus *Ra C*. (Vgl. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Mathem.-naturw. Kl. IIa **134**. [1925].) Zur Unters. der nach vorwärts ausgesandten H-Strahlen wurde ein von Frau M. CURIE zur Verfügung gestelltes, äußerst konz. Poloniumpräparat (ca. 9000 stat. Einheiten auf 12 qmm Silber) benutzt. Vf. fand, daß die allerdurchdringendsten H-Strahlen noch bis über 50 cm reichen. Die Zahl der H-Teilchen bei 18 cm Reichweite aus Al mit 4 cm L.-Ä. entspricht etwa 1 pro Million, bei 50 cm 3 pro 100 Millionen α-Teilchen. Diese Ergebnisse schließen sich den früher gefundenen Absorptionskurven an, aber sie stehen wie die mit α-Strahlen von Ra C (l. c.) ausgeführten Verss. im Widerspruch zu dem Befund von RUTHERFORD u. CHADWICK (Philos. Magazine [6] **42**. 809; C. **1922**. I. 229), wonach der Zertrümmerungsfähigkeit der α-Strahlen bei einer Restreichweite von 4,9 cm eine untere Grenze gesetzt sein soll. (Naturwissenschaften **14**. 620—21. Wien, Inst. f. Radiumforsch.) JOSEPHY.

Rudolf Holoubek, *Die Sichtbarmachung der Atomtrümmer*. Vf. macht die Bahnspuren der Atomtrümmer nach der Wilsonschen Nebelmethode sichtbar. Bei der benutzten Anordnung wird die starke α-Strahlung ganz außerhalb der Wilsonkammer verlegt, so daß innen nur die von ihr erregten Protonen großer Reichweite als Nebelstreifen sichtbare Bahnspuren erzeugen können. Als Strahlungsquelle diente ein äußerst starkes Po-Präparat (vgl. vorst. Ref.) mit 9000 stat. Einheiten. Pro Sek. dringen rund 60 000 000 α-Teilchen mit 3,9 cm Reichweite in die Al-Folie mit 2,4 cm L.-Ä. Von den entstehenden H-Teilchen dringen nur die von mindestens 18 cm Reichweite durch die Glimmerabsorption in die Wilsonkammer ein. Da die aus wasserstoffhaltigen Verunreinigungen stammenden H-Teilchen höchstens eine Reichweite von 16 cm besitzen, werden diese durch die Versuchsanordnung ausgeschlossen. Die Spuren der H-Teilchen sind denen von α-Teilchen ähnlich, aber viel schmaler. Die Ergebnisse waren gut reproduzierbar. Die Ausbeute an H-Teilchen aus Al mit einer 18 cm Luft übersteigenden Reichweite ergab sich zu etwa 1 pro Million zertrümmernder α-Teilchen. Das Resultat bestätigt also die Ergebnisse von SCHMIDT (vorst. Ref.) sowohl qualitativ als auch quantitativ. (Naturwissenschaften **14**. 621. Wien, II. Physik. Inst. d. Univ.) JOSEPHY.

K. F. Niessen, *Über die Ionenladungen in chemischen Verbindungen von tetraedrischer Krystallstruktur.* Im Anschluß an die von GRIMM u. SOMMERFELD entwickelten Ansichten über die Tendenz zur B. von „Viererelektronenschalen" bei gewissen Atomen u. der damit verknüpften Neigung zur B. diamantähnlicher, tetraedersymmetr. aufgebauter Krystallgitter sucht Vf. ein näheres, die Anordnung der Elektronen u. damit die Ionenladung betreffendes Bild über die Anordnung u. Kraftfelder in derartigen Gittern zu entwickeln. Es wird angenommen, daß sowohl die Kationen als auch die Anionen des betreffenden Gitters ihre Valenzelektronen (also z. B. das Be^{++} 2, O^{++++++} 6 Elektronen) derart „abgeben", daß diese auf z. T. gemeinsamen, nach tetraedr. Symmetrie angeordneten Bahnen die beiden Atomreste umkreisen, so daß sie keinem derselben bevorzugt zugeteilt zu werden vermögen u. z. B. für BeO eine durchschnittliche (statist. zeitliche) Aufladung des Be zu Be^{--} u. des O zu O^{++} resultiert. Vf. formuliert das Problem mathemat. um zu entscheiden, ob diese Annahme der im Mittel gleichen Verteilung von 8 Elektronen auf ungleich geladene Atomreste berechtigt ist. Die Rechnungen ergeben, daß die auf Grund der Bahngeschwindigkeiten der Elektronen u. ihrer mittleren „Verweilzeiten" bei den einzelnen Atomresten ermittelten Werte für das X-Strahlenstreuvermögen der Krystallgitterkomponenten besser mit den gemessenen Werten für tetraedr. krystallisierte Verbb. (*SiC, AlN, BeO, ZnS*) übereinstimmen als die auf Grund einer heteropolar aufgefaßten Bindung der Gitterionen errechneten Werte. (Physikal. Ztschr. **27**. 299—306. Utrecht, z. Z. München, Inst. f. theoret. Physik.) FRANKENBURGER.

Ralph W. G. Wyckoff, J. W. Greig und **N. L. Bowen**, *Die Röntgendiagramme von Mullit und Sillimanit.* (Vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] **10**. 383; C. **1926**. I. 863.) Die Pulver- u. Lauediagramme von Mullit u. Sillimanit zeigen nur sehr geringe Unterschiede. Für den ersteren werden die Parameter der Elementarzelle zu $a = 5{,}70$ Å, $b = 7{,}66$ Å u. $c = 2{,}85$ Å nach der Pulvermethode bestimmt. Die Lauediagramme stimmen mit diesem Befund überein. Die Elementarzelle des Sillimanits ist ganz ähnlich. Sie enthält 2 Moll., während die des Mullits $^3/_4$ Moll. enthalten sollte. Da dies aber unmöglich ist, ist anzunehmen, daß die Zelle größer ist u. zwar wäre eine Zelle mit 3 Moll. Mullit oder 8 Moll. Sillimanit möglich. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] **11**. 459—72. Washington, Geophysikal. Lab.) ENSZLIN.

William Zachariasen, *Die Krystallstrukturen von Berylliumoxyd und Berylliumsulfid.* Das hexagonale *BeO*, welches sowohl bei 2500° als auch bei 400° beständig ist, besitzt folgende Krystallstruktur: $a = 2{,}694$, $c = 4{,}392$ Å; Atomkoordinaten: Be ($^2/_3\, ^1/_3\, 0$), ($^1/_3\, ^2/_3\, ^1/_2$); O ($^2/_3\, ^1/_3\, ^3/_8$), ($^1/_3\, ^2/_3\, ^7/_8$). *BeS* krystallisiert regulär im Zinkblendetypus $a = 4{,}85$ Å. (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 201—13.) BECKER-ROSE.

Adolfo Ferrari, *Die Krystallstruktur der Fluoride zweiwertiger Metalle. FeF_2, CoF_2, NiF_2, ZnF_2.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **2**. 186; C. **1926**. I. 826.) Nach dem Debye-Scherrer-Verf. werden die Krystallstrukturen folgender tetragonalen (im Rutiltypus krystallisierenden) Verbb. untersucht:

	a	*c*	*c/a*	D.ber.
FeF_2	4,670 Å	3,297 Å	0,706	4,333
CoF_2	4,695 Å	3,193 Å	0,680	4,574
NiF_2	4,710 Å	3,118 Å	0,662	4,641
ZnF_2	4,715 Å	3,131 Å	0,664	4,932

(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 324—31.) BECKER-ROSE.

A. Ferrari, *Die röntgenographische Untersuchung der Krystallstruktur des Manganfluorids und Mangandioxyds.* Es wird nach dem Debye-Scherrer-Verf. die Krystallstruktur von MnF_2 u. MnO_2 untersucht. Beide Verbb. krystallisieren tetragonal im Rutiltypus mit einem Achsenverhältnis $c:a = 0{,}675$. Das Elementarparallelepiped enthält 2 Moleküle u. besitzt folgende Abmessungen: MnF_2 $a = 4{,}865$ Å, $c = 3{,}284$ Å, D.ber. 3,97; MnO_2 $a = 4{,}380$ Å, $c = 2{,}856$ Å, D.ber. 5,27. Die Atom-

koordinaten sind: Mn(0 0 0), (1/2 1/2 1/2); F bezw. O (*x*, —*x*, 0), (—*x*, *x*, 0), (1/2 — *x*, 1/2 — *x*, 1/2), (1/2 + *x*, 1/2 + *x*, 1/2). Diese Substanzen sind isomorph mit TiO_2, SnO_2, PbO_2. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 224—30.) BECKER-ROSE.

W. F. de Jong und **H. W. V. Willems**, *Über die Struktur des Zinnobers. Zinnober* krystallisiert trigonal-trapezoedrisch in der Raumgruppe D_3^4 oder D_3^6. Das Elementarparallelepiped enthält 3 Moleküle. $a = 4,12$, $c = 9,43$ Å. Atomkoordinaten: Hg (*u*, 0 1/3), (0, *u*, 0), (—*u*, —*u*, —1/3); S (*v*, 0, —1/6), (0, *v*, 1/2), (—*v*, —*v*, 1/6). Parameter $u = 0,725$, $v = 0,55$. (Physica **6**. 129—36. Delft, Techn. Hochsch.) BECKER-ROSE.

Tom. Barth und **Gulbrand Lunde**, *Röntgenstrahluntersuchungen an Platinmetallen, Silber und Gold.* Die Vff. machen folgende Präzisionsmessungen von Gitterkonstanten nach dem Debye-Scherrer-Verf: *Rh* 3,795; *Ir* 3,823; *Pd* 3,873; *Pt* 3,903; *Au* 4,070; *Ag* 4,078; *Ru* (hexagonal) $a = 2,695$, $c = 4,273$; *Os* $a = 2,724$, $c = 4,314$ Å. Es wird auf die Lanthanidenkontraktion bei diesen Metallen hingewiesen. (Norsk geol. Tidsskrift **8**. 12 Seiten. 1925. Sep.) BECKER-ROSE.

O. L. Sponsler, *Die Molekularstruktur von Pflanzenfasern bestimmt mit Röntgenstrahlen.* (Journ. Gen. Physiol. **9**. 677—95. — C. **1926**. I. 1931. Univ. of California, Los Angeles.) MÜLLER.

N. v. Raschevsky, *Zur Theorie des Thermioneneffektes.* I. (Vgl. Ztschr. f. Physik **35**. 905; C. **1926**. I. 2771.) (Ztschr. f. Physik **36**. 628—37. East Pittsburgh.) K. W.

Marcel Laporte, *Ionenbeweglichkeit in Gasen.* Vf. verweist auf die in einer vorhergehenden Mitteilung (S. 161) beschriebene Anordnung zur Messung von Ionenbeweglichkeiten. Die Theorie der Apparatur wird näher diskutiert u. festgestellt, daß Ionen verschiedener Beweglichkeiten in einem homogenen Gas entstehen, was zu den sonstigen Messungen über Ionenbeweglichkeiten nicht im Widerspruch steht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 781—84.) FRANKENBURGER.

A. Güntherschulze, *Kathodenzerstäubung.* I. *Die elektrochemische Zerstäubung.* (Vgl. SCHOTTKY u. ISSENDORFF, Ztschr. f. Physik **26**. 85; C. **1924**. II. 1662.) Vf. untersuchte zunächst qualitativ die Kathodenzerstäubung von 24 Elementen in H_2. Hierbei zeigen sich bei *C, Se, Te, As, Sb, Bi* besondere Erscheinungen, als deren Ursache eine elektrochem. Kathodenzerstäubung erkannt wird. Ein systemat. Vergleich dieser Sondererscheinungen mit den n. ergibt folgendes: Die Gefäßwand dicht über der Kathode bleibt vom Nd. völlig frei. Dieser verteilt sich über die entfernteren Teile der Gefäßwand bis in die Nähe der Anode. Die zerstäubte Menge ist vom Elektrodenabstand prakt. unabhängig. Beim n. Kathodenfall ist noch eine beträchtliche Zerstäubung vorhanden. Sie ist bei As sehr groß, bei Sb mittelgroß, bei Bi am geringsten. Die Elemente zerstäuben, auch wenn sie ohne Verb. mit den Elektroden in die Entladungsbahn gelegt werden; ein Zeichen, daß das Vorhandensein von Wasserstoffionen für die Zerstäubung genügt. Bei steigendem Kathodenfall tritt zu der elektrochem. Zerstäubung die n. hinzu. Bei hohem Kathodenfall überwiegt die letztere. Die benutzte Meßmethode u. Gefäßform wird an Hand einer Abbildung beschrieben. 5 Tabellen bringen das Zahlenmaterial. (Ztschr. f. Physik **36**. 563—80. Berlin, Physik.-Techn. Reichsanstalt.) K. WOLF.

F. Struwe, *Über die kritischen Spannungen von Emanation.* Die von TURNER (Philos. Magazine [6] **48**. 1010; C. **1924**. II. 2733) berechneten Ionisierungsspannungen von Em werden kritisiert u. sein Wert von 27,5 Volt als viel zu hoch u. der von 4,66 Volt als zu niedrig betrachtet. Vf. nimmt eine neue Extrapolation vor, die sich auf einer linearen Abhängigkeit der krit. Spannungen von Ar, Kr u. Xe von der Periodennummer bezw. von der Ordnungszahl gründet. Vf. erhält folgende Werte: 1. Anregungsspannung 6,7 bezw. 5,5 Volt; 2. Anregungsspannung 8,4 bezw. 7,2 Volt; Ionisierungsspannung 9,5 bezw. 8,0 Volt. (Ztschr. f. Physik **36**. 410—13.) STEINER.

G. Hoffmann, *Bestätigung der Höhenstrahlung auch durch Messungen in Blei.* Vf. konnte nachweisen, daß auch bei Messungen in Blei ein kleiner, aber deutlicher

Strahlungsrest extremer Härte übrig bleibt. Damit ist auch durch Bleimessungen die Hesssche Strahlung in einem geschlossenen Gefäß im Meeresniveau bestätigt. (Naturwissenschaften **14**. 622. Königsberg, Physikal. Inst.) Josephy.

R. d'E. Atkinson, *Über Interferenz von Kanalstrahlenlicht.* Vf. äußert Bedenken über den Vers. von Einstein (Naturwissenschaften **14**. 300; C. **1926**. I. 3299), welcher durch Benutzung von Interferenz von Kanalstrahlenlicht zwischen den Lichttheorien entscheiden sollte, u. führt theoret. als auch techn. Schwierigkeiten bei der Unters. der Interferenz des Kanalstrahlenlichts an. (Naturwissenschaften **14**. 599 bis 600. Oxford, Clarendon Labor.) Josephy.

J. C. Jacobsen, *Einfangen von Elektronen durch α-Teilchen in Wasserstoff.* In schweren Substanzen ändert sich nach Rutherford (Philos. Magazine [6] **47**. 277; C. **1924**. II. 277) die Wahrscheinlichkeit für das Einfangen u. für den Verlust von Elektronen durch α-Strahlen gegebener Geschwindigkeit ungefähr mit der 5. Potenz der Geschwindigkeit, in leichten Substanzen müssen sich indessen nach theoret. Überlegungen diese Wahrscheinlichkeiten mit einer viel höheren Potenz der Geschwindigkeit ändern (vgl. Bohr, Ztschr. f. Physik **34**. 142; C. **1926**. I. 302). Dieses wird vom Vf. durch Verss. in H_2 bestätigt. Der App. war derselbe, wie Rutherford zu seinen Verss. benutzt hat. Die Unterss. zeigen, daß unter Bedingungen, unter welchen die Wahrscheinlichkeit des Verlustes eines Elektrons in H_2 u. Luft gleich ist, die Wahrscheinlichkeit des Einfangens jedoch in Luft bedeutend größer ist als in H_2. In Übereinstimmung mit Rutherfords Messungen wurde die mittlere freie Weglänge beim Einfangen in Luft zu 2,1 mm, für den Verlust zu $1{,}0 \times 10^{-2}$ mm gefunden. Die Geschwindigkeit der α-Teilchen betrug $1{,}75 \times 10^9$ cm. Bei derselben Geschwindigkeit betrug die mittlere freie Weglänge für den Verlust in H_2 $7{,}8 \times 10^{-2}$ mm in guter Übereinstimmung mit der Ionisationstheorie. Als untere Grenze der mittleren freien Weglänge für das Einfangen von Elektronen in H_2 ergaben die Verss. 200 mm. Die Ergebnisse bestätigen also qualitativ die Theorie von Bohr (l. c.). (Nature **117**. 858. Kopenhagen, Inst. f. theoret. Physik.) Josephy.

Axel Jönsson, *Intensitätsmessungen von Röntgenstrahlen mit Hilfe der Geigerschen Spitzenkammer.* Mit Hilfe des Geigerschen Spitzenzählers werden Intensitätsmessungen in der L-Reihe von Wo u. Pt ausgeführt. Die meisten L-Röntgendubletts scheinen denselben Intensitätsregeln zu gehorchen wie die entsprechenden Linien der Alkalimetalldubletts. (Ztschr. f. Physik **36**. 426—56.) Steiner.

A. Dauvillier, *Über die Natur der weichen X-Strahlen.* Vf. weist auf seine Veröffentlichung (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 575; C. **1926**. I. 2877), in welcher er die weiche Röntgenstrahlung als in erster Linie durch die Natur des Antikathodenmaterials charakterisiert findet, u. den gegenteiligen Befund von Holweck (Thèse, Paris 1922; C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 779; C. **1926**. I. 3301) hin. Neuere Verss. des Vf., bei welchen Mo-, Ta- u. W-Antikathoden Verwendung finden, sowie neben dem Celluloidfenster noch zusätzliche Al- u. Au-Lamellen als Abschirmungsmaterial in den Strahlengang gebracht werden, bestätigen seine ursprüngliche Annahme. Es muß nur in Betracht gezogen werden, daß neben der charakterist. den N- bezw. O-Niveaus des Antikathodenmaterials entstammenden weichen X-Strahlung noch sekundäre lichtelektr. Effekte an dem Material der Austrittsfenster einzutreten vermögen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 927—29.) Frankenburger.

Adolf Smekal, *Notiz zur Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien von der Erregungsspannung.* Ergänzende Bemerkungen zu den theoret. Betrachtungen von Stumpen (Ztschr. f. Physik **36**. 1; C. **1926**. I. 3005) über den von ihm nachgewiesenen, vom Vf. bereits früher auf theoret. Wege gefolgerten Intensitätseffekt. (Ztschr. f. Physik **36**. 638—40. Wien.) K. Wolf.

G. Wentzel, *Über die Intensitäten in den Röntgenspektren.* Vf. berechnet die Intensitäten in den Röntgenspektren nach der neuen Quantenmechanik von Schrö-

DINGER (vgl. Ann. der Physik [4] **79**. 734 [1926]), nur mit der Abweichung, daß Vf. statt eines homogenen äußeren Feldes ein inneres Zentralfeld als Störung voraussetzt. (Naturwissenschaften **14**. 621—22. München.) JOSEPHY.

D. Coster und **J. H. van der Tuuk**, *Das Röntgenabsorptionsspektrum des Argons.* Die Arbeit ist bereits nach einer kurzen Mitteilung in Nature (vgl. S. 4) referiert. Hinzuzufügen ist nur, daß die Energiedifferenz Hauptkante-Nebenkante beim *Ar* etwa 1,5 V entspricht. Diese Energiedifferenz wird mit bestimmten opt. Niveauwerten des K in Zusammenhang gebracht. (Ztschr. f. Physik **37**. 367—73. Groningen, Univ.) JOSEPHY.

G. Ortner, *Neue experimentelle Ergebnisse über das Dublett $K\beta_1$.* Vf. wendet sich gegen die Deutung der $K\beta_1\,\beta'$-Linien als ein relativist. Dublett, wie sie von SELJAKOW u. KRASNIKOW (vgl. S. 5) für das Mn gegeben wurde, u. tritt für die Erklärung von WENTZEL (Ann. der Physik [4] **66**. 458 [1921]) ein, der die Satelliten überzähligen Elektronen auf dem M-Niveau zuschreibt. Bei Mo ist die Energiedifferenz zwischen den Linien $K\beta_1$ u. $K\beta'$ 0,8 ν/R. Dieser kleine Wert für Mo läßt vermuten, daß für die Elemente im period. System zwischen Ca u. Zn die entsprechende Energiedifferenz keine trennbaren Linien entstehen lassen kann. Das K_α-Dublett des Fe, dessen Intensitätsverhältnis wie beim Mn von den Vff. zu 2 : 1 gefunden wurde, u. die Satelliten bei den seltenen Erden lassen keine relativist. Deutung zu. (Nature **117**. 823. Wien, Inst. f. Radiumforsch.) JOSEPHY.

F. H. Loring, *Eine Bemerkung über berechnete Röntgenlinien.* Nach der früher beschriebenen Methode (vgl. Chem. News **131**. 289. 338; C. **1926**. I. 857. 858) berechnet Vf. die Linie RaL_{α_1} zu 1,002, PoL_{α_1} zu 1,1108 u. PoL_{β_1} zu 0,9192. (Chem. News **132**. 295—96.) JOSEPHY.

A. Filippow, *Bemerkung zu der Intensitätsregel von Burger und Dorgelo.* Die Intensitätsregel von BURGER u. DERGELO versagt in einigen Fällen (Intensitätsverhältnis des Cs-Dubletts $1s - 3p_{1,2}$ ca. 4 : 1). Das Intensitätsverhältnis hängt zuweilen von der Hauptquantenzahl n ab (z. B. haben in der Hauptserie des Cs die Dubletts $1s - 2p$, $1s - 4p$, $1s - 5p$ die Intensitätsverhältnisse: 2 :1, 7 : 1 u. 9 : 1). (Ztschr. f. Physik **36**. 477—80.) STEINER.

R. Mecke, *Die Elektronenniveaus einiger Bandenspektren.* Um zu einer Kenntnis der Elektronenniveaus in Molekülen zu gelangen, wird die Termaufspaltung der Hydridspektren ZnH, CdH u. HgH mit der der benachbarten Elemente Cu, Ag, Au verglichen; sie zeigen weitgehende Ähnlichkeit mit der Aufspaltung dieser Elemente. Vf. schließt daraus, daß die Elektronenanordnung in den Hydridspektren, denen der vorhergehenden Atome am meisten nahekommt. Bei den Oxydspektra HO, BO, C^+O u. NO sind die Termaufspaltungen nahezu alle gleich u. mit der Termaufspaltung des N-Atoms vergleichbar. Vf. führt diese Gleichheit auf die Existenz einer Tauchbahn in das O-Atom zurück. Weiter werden Schlüsse über die Anordnung der Elektronen im Mol. gezogen u. über die Termformeln der Rotationsenergie bei Bandenspektren, deren Elektronenenergie aufgespalten ist. (Ztschr. f. Physik **36**. 795—802.) STEINER.

R. Eisenschitz und **A. Reis**, *Über die Zuordnung von Bandenspektren zu chemischen Stoffen auf Grund von Flammenversuchen.* Vff. versuchen durch Veränderung der chem. Bedingungen die Natur der Träger der in Flammen auftretenden Bandenspektren sicherzustellen. Gemische von CH_4 oder CO, Luft, O_2, bezw. N_2 werden zum Verbrennen gebracht; die Flamme wird durch Zerstäuben von $Ca(NO_3)_2$ oder $Cu(NO_3)_2$ gefärbt. Die Unters. der Intensität der Spektren in Abhängigkeit von O_2-Gehalt u. der Salzdampfkonz. führt zu den folgenden Ergebnissen: Das Flammenspektrum von *Cu* besteht aus zwei Trägern, einem O-freien u. einer Cu-Oxydverb., beide enthalten je ein Atom Cu im Mol. Die roten u. grünen *Ca*-Banden stammen von einem O-freien Träger, der ein Atom Ca im Mol. enthält; die *Fe*-Banden gehören dagegen einem Oxyd an. Aus der Abhängigkeit der Intensität vom O_2-Druck läßt sich ferner

schließen, daß der O_2-Druck des *CaO* u. *CuO*, der bei 1800° hälftiger Dissoziation entspricht, zwischen 10^{-4} u. 10^{-1} at liegt. (Ztschr. f. Physik **36**. 414—25.) STEINER.

V. v. Keußler, *Über Depolarisation von Resonanzstrahlung durch schwache Magnetfelder.* Vf. untersucht quantitativ die, bereits durch sehr schwache Magnetfelder hervorgerufene Depolarisation der Resonanzstrahlung des Hg (2536 Å); diese entspricht in vielen Punkten dem Zeemaneffekt. Die Messungen erfolgen auf lichtelektr. Wege, indem das Licht-, dessen Polarisationszustand bestimmt werden soll, durch ein ultraviolett durchlässiges Nicol in eine empfindliche Photozelle eintritt. Die Messungsergebnisse lassen auf die Verweilzeit des „angeregten Zustandes" schließen; diese ergibt sich zu etwa $1{,}13 \cdot 10^{-7}$ sec. Der Depolarisationseffekt nimmt mit zunehmendem Dampfdruck des Hg ab. (Physikal. Ztschr. **27**. 313—16. München, Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.) FRANKENBURGER.

G. Howard Carragan, *Der Zeemaneffekt für das Spektrum des Fluors.* Vf. beschreibt einen starken, für Messungen des Zeemaneffektes bei hohen Feldstärken verwendbaren Elektromagneten. *Fluor* wird in einer in näher beschriebener Weise gegen chem. Angriffe geschützten Entladungsröhre Entladungen hoher Spannung ausgesetzt u. das Emissionsspektrum im Rot photographiert, wobei sich 20 Zeemankomponenten der helleren Linien bestimmen lassen. Vf. diskutiert die Ergebnisse u. schließt aus ihnen auf das Serienschema des F sowie die Existenz eines F-Ions u. Spektren höherer Ordnungen. (Astrophys. Journ. **63**. 145—59. Ryerson Phys. Lab.) FRANKENBURGER.

J. Frenkel, *Die Elektrodynamik des rotierenden Elektrons.* Im Sinne der speziellen Relativitätstheorie leitet Vf. Bewegungsgleichungen für das rotierende Elektron (vgl. UHLENBECK u. GOUDSMIT, Nature **117**. 264; C. **1926**. I. 2650) ab u. vervollständigt so die schon von THOMAS (vgl. S. 2) auf ähnliche Weise gegebene Erklärung des Ursprungs des anomalen Zeemaneffektes. Ferner wird das durch ein rotierendes Elektron erzeugte elektromagnet. Feld bestimmt u. die Tatsache angedeutet, daß die Struktur der Atomkerne hauptsächlich durch die magnetostat. Wechselwrkgg. zwischen Elektronen u. Protonen bedingt ist. (Ztschr. f. Physik **37**. 243—62. Leningrad.) JOSEPHY.

W. Heisenberg und **P. Jordan**, *Anwendung der Quantenmechanik auf das Problem der anomalen Zeemaneffekte.* Vf. untersucht das quantenmechan. Verh. des durch die Hypothese des rotierenden Elektrons (vgl. COMPTON, Journ. Franklin Inst. **192**. 145 [1921]; UHLENBECK u. GOUDSMIT, Naturwissenschaften **13**. 953; Nature **117**. 264; C. **1926**. I. 1106. 2650) charakterisierten Atommodells. Das Ergebnis ist, daß die Zeemaneffekte u. die Feinstrukturen der Dublettspektren durch die genannte Hypothese vollständig erklärt werden können. (Ztschr. f. Physik **37**. 263—77. Göttingen.) JO.

J. Stuart Foster, *Beobachtungen über den Starkeffekt zweiter Ordnung.* Spektroskop. Messungen über den Starkeffekt 2. Ordnung an 6 senkrechten Komponenten von $H\delta$ des H_2 in einem Feld von 65 Kilovolt/cm (= 0,4 Å). Die zentrale Komponente von $H\varepsilon$ wird um 0,73 Å verschoben. Weitere Beobachtungen für *He*-Linien. (Astrophys. Journ. **63**. 191—95. Mc Gill Univ.) FRANKENBURGER.

E. C. Kemble und **D. G. Bourgin**, *Relative Intensitäten der Bandenlinien im infraroten Spektrum eines zweiatomigen Gases.* (Vgl. KEMBLE, Physical Review **25**. 1. Ztschr. f. Physik **35**. 286; C. **1925**. I. 1681. **1926**. I. 1764.) Vff. führen die Unters. der Banden von *HCl* im Infraroten fort. Die Ergebnisse bestätigen die früher aufgestellte Absorptionsformel. Auffallend ist die Größe der Absorption in sehr kurzen Absorptionsröhren. (Nature **117**. 789. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) JOSEPHY.

K. W. Meissner, *Über den Bau des Argonspektrums.* Es wird eine Deutung der starken, im äußersten Rot gelegenen Gruppe des „roten" Argonspektrums als $1s_i - 2p_k$ gegeben u. eine weitgehende Analogie mit den entsprechenden Linien des Neonspektrums festgestellt. Die von LYMAN u. SAUNDERS (Nature **116**. 358; C. **1926**.

I. 16) gemessenen Resonanzlinien werden in Zusammenhang mit dieser Termordnung gebracht. Hiernach kommt dem Grundterm des Ar $j = 0$ zu, wie sich auch aus Absorptionsverss. (vgl. Physikal. Ztschr. **26**. 687; C. **1926**. I. 2773) ergibt. (Ztschr. f. Physik **37**. 238—42. Frankfurt a. M., Univ.) Josephy.

H. B. Dorgelo und **J. H. Abbink**, *Das Spektrum von Neon und Helium im äußersten Ultraviolett.* In Fortsetzung der Arbeit von Hertz (Naturwissenschaften **13**. 489; C. **1925**. II. 637) wird das Spektrum einer *Ne-* u. *He-*Glimmlichtentladung im äußersten Ultraviolett untersucht. Es wurden 13 Neonlinien zwischen 743 u. 589 Å vermessen. Im He-Spektrum wurden drei Linien zwischen 584 u. 522 Å gefunden. (Physica **6**. 150—54. Eindhoven, Philips, Glühlampenfabriken.) Becker-Rose.

G. Hertz und **J. H. Abbink**, *Die Resonanzlinien der Edelgase.* Vff. dehnen die an *Ne* bereits früher vorgenommenen Messungen (vgl. Hertz, Ztschr. f. Physik **32**. 933; C. **1925**. II. 1256) auf *Ar*, *Kr* u. *Xe* aus. Als Bezugslinie diente die gleichfalls auftretende Resonanzlinie des H-Atoms 1215,68 Å. Die Versuchsanordnung war derart, daß gleichzeitig die Resonanzlinien des Ne in 2. Ordnung u. diejenigen von Ar, Kr, Xe u. H in 1. Ordnung aufgenommen werden konnten. Die Wellenlängen der gemessenen Resonanzlinien u. die daraus berechneten Anregungsspannungen sind für Ne 734,6 u. 735,8 Å; 16,60 u. 16,78 V; für Ar 1066,8 u. 1048,3 Å; 11,57 u. 11,78 V; für Kr 1235,8 u. 1164,9 Å; 9,99 u. 10,60 V; für Xe 1469,5 u. 1295,7 Å; 8,40 u. 9,53 V. Diese Anregungsspannungen stimmen mit den nach der Elektronenstoßmethode von Hertz u. Kloppers (Naturwissenschaften **12**. 1211; C. **1925**. I. 608) gemessenen befriedigend überein. (Naturwissenschaften **14**. 648. Halle a. S. u. Eindhoven.) Jos.

Clemens Schaefer und **Bernhard Philipps**, *Das Trägheitsmoment der CO-Molekel.* Da die Gültigkeit für den Wert des Trägheitsmomentes J von CO, das Burmeister (Verh. d. D. Phys. Ges. **15**. 609) aus der Doppelbande bei 4,6 μ zu $J = 14{,}6 \cdot 10^{-40}$ $g \cdot$qcm bestimmt hatte, angezweifelt wurde, nehmen Vff. an der Oktave der Grundschwingung bei 2,35 μ eine neue Messung vor. Die Oktave hat die Komponenten 2,385 u. 2,354 μ; daraus ergibt sich in vollkommener Übereinstimmung mit dem alten Wert $J = (14{,}8 \pm 0{,}3)\, 10^{-40}$ g·qcm. (Ztschr. f. Physik **36**. 399.) Steiner.

Clemens Schaefer und **Bernhard Philipps**, *Das Absorptionsspektrum der Kohlensäure und die Gestalt der CO_2-Molekel.* Es werden die alten ultraroten Banden zum Teil neu ausgemessen u. mehrere neue Banden aufgefunden: eine einfache Bande bei 1,465 μ (Druck $p = 8$ Atm.), ein Doppeldublett bei 2 μ ($p = 1$ Atm.), ein Dublett bei 2,092 μ ($p = 1$ Atm.), ein zweites Dublett bei 3,277 μ ($p = 11$ Atm.), ein weiteres Doppeldublett bei 9,92 μ ($p = 8$ Atm.), schließlich eine Bande bei 12,7 μ, die zur ν_3-Bande bei 14,3 μ zugehörig ist. Vff. zeigen, daß sich alle alten u. neuen Banden als Kombinationsschwingungen der drei ultraroten Eigenfrequenzen ν_1 (2,72 μ), ν_2 (4,25 μ) u. ν_3 (14,87 μ) darstellen lassen. Aus dem Vorhandensein von drei Eigenfrequenzen folgern Vff., daß die Gestalt des CO_2-Moleküls im Gaszustand die eines sehr gestreckten gleichschenkligen Dreiecks ist. Von den drei Trägheitsmomenten (A, B, C) der Molekel sind zwei (B, C) verhältnismäßig groß ($50 \cdot 10^{-40}$ g·qcm) u. annähernd gleich, das dritte (A) ist dagegen klein. Die Molekel läßt sich daher als fast s. Kreisel auffassen, wie das auch von Dennison (Philos. Magazine [7] **1**. 195; C. **1926**. I. 2171) in seiner Theorie durchgeführt wurde. Die Theorie stimmt gut mit den Messungen der Vff. überein. A wird zu $1{,}01 \cdot 10^{-40}$ g·qcm berechnet. (Ztschr. f. Physik **36**. 641—56.) Steiner.

W. Pauli jr., *Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik.* Vf. berechnet mit Hilfe der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik die Energiewerte der stationären Zustände des H-Atoms im ungestörten Zustand u. bei Anwesenheit von äußeren elektr. u. magnet. Feldern. Die Rechnung liefert die Balmerterme u. den Starkeffekt in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Schwierigkeiten, die in der alten Theorie im Falle der gekreuzten Felder auftreten, verschwinden in der neuen Theorie von selbst. (Ztschr. f. Physik **36**. 336—63.) Stei.

O. Otsuka, *Spektra des Rb⁺ und des Kr.* Das Funkenspektrum von *Rb* (Rb^+) wird im Gebiete von λ 3596 bis 2559 Å in der ersten Ordnung eines großen Rowlandschen Konkavgitters ausgemessen u. in einer Tabelle verzeichnet, in derselben Weise sind die Linien von *Kr* u. *X* zwischen λ 3665 u. 8113 Å ausgemessen. Bei den Kr-Aufnahmen trat als Verunreinigung stets die Cyanbande auf u. zwar mit einer sehr ausgeprägten Veränderung der Intensitätsverteilung. Im Gemisch mit Kr ziehen sich die Intensitätsmaxima der beiden Zweige nach der Nullinie zusammen. Ferner werden die zweiten u. folgenden Teilbanden in ihrer Intensität geschwächt. (Ztschr. f. Physik **36**. 786 bis 94.) Steiner.

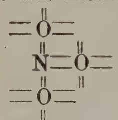
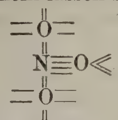
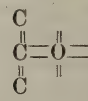
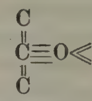
Léon Bloch und **Eugène Bloch**, *Über ein zweites Funkenspektrum des Eisens.* Das Bogenspektrum des Fe verliert bei 2327 Å auf einmal sehr stark an Intensität. Verwendet man zum Photographieren mit Öl sensibilisierte Platten u. belichtet lange genug, so treten deutlich Linien bis ins äußerste Ultraviolett hinein auf. Das Funkenspektrum ist mit dem Bogenspektrum gemischt. Läßt man aber die Funken unter W. übergehen, so erscheint das Bogenspektrum als Absorptions-, das Funkenspektrum als Emissionsspektrum. Es wurde das Funkenspektrum zwischen 2300 u. 1850 Å untersucht u. die Wellenlängen der Linien in einer Tabelle aufgeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1018—20.) Enszlin.

H. B. Dorgelo, *Lichtabsorption durch die Grund- und metastabilen Zustände von Wolfram- und Molybdänatomen.* Die Schwierigkeit der Herst. der Metalldämpfe der schwer schmelzbaren Metalle W u. Mo wurde umgangen durch die Anwendung einer Argonentladungsröhre mit W- bezw. Mo-Glühkathode. Durch das Bombardement der Argonionen wird die Kathode sehr schnell zum Verdampfen gebracht u. in ihrer Nähe eine genügende Menge des betreffenden Metalldampfes erzeugt. Als Lichtquelle diente ein W- bezw. Mo-Kohlebogen. Das Licht wurde durch einen Hilgerschen Quarzspektrographen u. eine Lummer-Gehrckeplatte zerlegt. Es sind im Entladungsrohr nicht nur die Grundzustände von W u. Mo vorhanden, sondern auch angeregte, vor allem metastabile Zustände. Bei Mo findet der Vf. Absorption durch die metastabilen Quintett *S*- u. *D*-Terme, bei W beobachtet er Absorptionslinien, die Kombinationen mit den Quintett-*D*-Termen u. den Septett-*S*-Termen entsprechen. (Ztschr. f. Physik **36**. 467—71.) Steiner.

G. Scheibe, *Die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen in Beziehung zur Ladungsverteilung der Moleküle und Zusammenhänge zwischen Absorption und Refraktion.* III. Unter Mitarbeit von **R. Römer** und **G. Rößler**. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 586; C. **1925**. I. 1845.) Bei der Unters. der Absorptionsspektren in verschiedenen Lösungsmm. können 3 Arten von Banden unterschieden werden: 1. solche, die beim Übergang von indifferenten Lösungsmm. in andere mit erheblichem Dipolcharakter keine Veränderung der Lage des Maximums zeigen, 2. solche, die hierbei nach längeren Wellen verschoben werden, u. 3. solche, die nach kürzeren Wellen wandern. Die Erklärung für die 1. Gruppe ist die völlige Elektrosymmetrie der betreffenden Chromophormoll. (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 588. 808). Bei der 2. u. 3. Gruppe wurde angenommen, daß hier die Chromophormoll. Dipole darstellen, u. daß die die Absorption bedingende Elektronengruppe entweder dem positiven oder negativen Teil des Dipols angehört. Es wurde versucht, auf Grund theoret. Überlegungen die Zuordnung der 2. u. 3. Gruppe zu positiv u. negativ vorzunehmen. Da aber die modellmäßigen Vorstellungen der Moll. u. der Beeinflussung ihrer Elektronenbahnen noch nicht genügend durchgebildet sind, wurde versucht, auf experimentellem Wege eine solche Zuordnung vorzunehmen. — Zuerst wird über die Form u. Beeinflussung der Banden des *Jod-Ions* berichtet. In einer Kurventafel wird gezeigt, daß das Maximum des Jod-Ions in W. bei 227,3 mμ, in 9-n. $CaCl_2$-Lsg. (die Normalität der Salzlsgg. bezieht sich immer auf das Anion) u. in 9-n. $MgCl_2$-Lsg. bei 220 mμ ca. liegt. Die Höhe des Bandes ist in $MgCl_2$-Lsg. merklich erniedrigt. Bei schwächeren Salzlsgg. ist die

Verschiebung geringer. In absol. A. tritt eine ähnliche Verschiebung nach kürzeren Wellen auf. Das Maximum liegt hier bei ca. 219 mμ, doch ist die Lage gegen geringe Mengen W. im A. sehr empfindlich u. rückt dadurch nach langen Wellen. Das Beersche Gesetz ist innerhalb des Konz.-Bereichs C = 0,0547 — 0,0055 auf $\pm 2\%$ gültig. Das KJ wurde 4-mal aus W. u. 3-mal aus opt. reinem W. mit opt.-reinem A. ausgefällt u. dadurch opt. Konstanz erreicht. Daß die Verschiebungen in Salzlsgg. u. A., von W. aus gerechnet, in gleicher Richtung liegen, ist folgendermaßen zu erklären: Bei der geringen Konz. an KJ sind in der wss. Lsg. nur freie K^+- u. J^--Ionen, die als hydratisiert anzunehmen sind; es wird also bei J-Ion die durch die polarisierten W.-Moll. beeinflußte Absorption gemessen. In den starken Salzlsgg. dagegen sind im Verhältnis zu den Ionen so wenig W.-Moll. mehr vorhanden, ca. 3 pro Ion, daß diese durchweg deformiert sind. Außerdem können sich in den konz. Lsgg. komplexe Ionen bilden, z. B. $(JCa_2)^{++}$, $(JCa)^+$, $(CaCl_4)^{--}$ etc. Die Deformation des J-Ions kann also sowohl durch die Kationen direkt, als auch durch die deformierten W.-Moll. erfolgen; in alkoh. Lsg. ist die Existenz solcher Komplexe sicher erwiesen. Infolge des erheblich geringeren Dipolcharakters u. der geringeren dissoziierenden Kraft des A. gegenüber dem W. kommen hier freie, nicht komplexartige Ionen nur in verschwindender Zahl vor; ein großer Teil sind jedenfalls neutrale Moll. Es kann vermutet werden, daß die Bande eines negativen Chromophors durch einseitige Anlagerung positiver Felder nach kurzen Wellen verschoben wird. — Dieser Befund wurde bei Unters. der Banden des *Nitrat-Ions* u. ihrer Beeinflußbarkeit erweitert. Alle Messungen wurden möglichst mit der gleichen Konz. (ca. 0,290-n.) angestellt. Durch Verwendung des Al-Funkens wurde die Lage des Maximums der zweiten hohen Bande (λ_{max} = ca. 193,6 mμ, lg K_{max} = ca. 4,08) des *Natriumnitrats* bestimmt. Die bekannte Bande 302 mμ, deren Beeinflussung durch Salzlsgg. von v. HALBAN u. EBERT (Ztschr. f. physik. Ch. **112**. 322; C. **1924**. II. 2635) studiert u. deren Ergebnisse bestätigt wurden, verhält sich ganz anders als die Bande 193 mμ. Beide Banden gehören danach verschiedenen, getrennt liegenden Elektronengruppen an. Es wurden die Chloride von Mg, Ca, Sr als 5-n. Lsgg. in ihrer Einw. auf KNO_3 untersucht, desgleichen KNO_3, 0,3209-n. in 7,6-n. $MgCl_2$, KNO_3, 0,3380-n. in 7,6-n. $MgBr_2$ u. KNO_3, 0,2931-n. in 4,63-n. $MgCl_2$- u. $MgBr_2$-Lsg., weiter die Wrkg. einer 4,6-n. $MgSO_4$-Lsg. u. von 3,5-n. KCl- u. NaCl-Lsg. Die Ergebnisse zeigen, daß bei genügend hohen Konzz. der Salzlsgg. die ultraviolett-verschiebliche Bande 302 sehr erhebliche Unterschiede der Lage bei verschiedenen Kationen zeigt, während die Bande 193 hierdurch kaum beeinflußt wird. Daß das nicht von einer geringeren Störbarkeit der zweiten Bande herrührt, zeigt die Umkehrung dieser Verhältnisse beim Wechsel des Anions. Hier ist zwischen Chlorid u. Bromid in der Wrkg. auf Bande 193 ein erheblicher Unterschied, u. zwar wird diese Bande im Vergleich zur Lage in W. durch das Bromid nach längeren Wellen verschoben, während die Bande 302 im langwelligen Ast gar nicht, im kurzwelligen nur wenig beeinflußt wird. Für die Bande 302 bestätigt sich also der Befund an der Bande des J-Ions; doch kommt noch die unterschiedliche Wrkg. der verschiedenen Kationen hinzu, die beim J-Ion fehlt. Worauf dieser Unterschied beruht, ist vorläufig nicht zu sagen. — Über die Deutung der Befunde am Nitrat-Ion vgl. die Ausführungen im Original. Grundsätzlich wichtig ist der Befund, daß das verhältnismäßig einfach gebaute Nitrat-Ion bereits 2 verschiedene Chromophore besitzt u. außer seiner, im ganzen genommen, negativen Ladung, verschieden geladene Teile im Mol. erkennen läßt, also sich als Dipol darstellt. Diskutiert werden die 2 Elektronenformeln **I** u. **II**. Da ein n. O-Oktett kaum in der Gegend von 300 mμ Absorption besitzt, wie die Durchlässigkeit von Äthern, Alkoholen, Hydroxylamin usw. zeigt, so kann man die Annahme machen, daß die Absorption bei 302 mμ von einem Mol. mit der Elektronenformel **II** herrührt, das sich im Gleichgewicht mit **I** befindet. Unter der Voraussetzung, daß die Höhe des Bandes 302 mμ ebenso hoch wäre wie die des Bandes 193 mμ, wenn alle Moll. in der Form **II** vorhanden wären,

würde die Menge an **II** sich zu etwa 0,5⁰/₀₀ berechnen, u. diese sich bei den Krystallstrukturmessungen nicht bemerkbar machen. Ein ähnlich einfach gebautes Mol. mit 2 Chromophoren liegt in der *Carbonylgruppe in Aldehyden u. Ketonen* vor. Das bekannte Carbonylband bei ca. 270 mμ gehört einem negativen Chromophor, u. zwar den Elektronen, die insbesondere zum O gehören, an; Höhe des Bandes $K_{\max}$ = ca. 18. Ein in allen Carbonylverbb. außerdem existierendes höheres Band im äußersten Ultraviolett, das Verschieblichkeit nach längeren Wellen zeigt, ist den Elektronen des Carbonyl-*C* zuzuschreiben; es existiert auch beim *Hexamethylaceton* u. gehört somit nicht der Enolform an. Die Elektronenformeln lassen sich wie **III** u. **IV** schreiben. Für die *Carboxyl-*

I  II  III  IV 

gruppe liegen ähnliche Verhältnisse vor. Für die Absorption im längerwelligen Ultraviolett wurde Verschieblichkeit nach kürzeren Wellen gefunden (vgl. LEY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 510; C. **1926**. I. 2666); es existiert aber noch ein 2. höheres Band, das sich entgegengesetzt verhält; gut zu messen ist dieses beim *Oxalsäuredimethylester*, der in Hexan u. CH_3OH in einer Tafel im Original dargestellt ist. — Die Zuordnung der Banden zu bestimmten Ladungen ist also folgendermaßen vorzunehmen: Die nach kurzen Wellen verschieblichen Banden gehören negativen Molekülteilen an, die nach längeren Wellen verschieblichen positiven. — Über die *Polarität* bei *homöopolaren Moll.* bemerkt Vf., daß bei KW-stoffen die Polarität so gering ist, daß man annehmen muß, daß die den beiden C-Atomen einer C—C-Bindung zugehörenden Elektronen fast gleichmäßig verteilt sind, desgl. bei ungesätt. KW-stoffen. Wird ein neues Atom, z. B. O eingeführt, wird das anders: *Alkohole*, *Ketone* u. *Aldehyde* haben bereits deutlich Dipolcharakter; der O erscheint als der negative, der C als der positive Teil des Mol. Schließen sich an diesen C weitere an, so wird auf diese abwechselnd positive u. negative Ladung übertragen, doch nimmt die Wrkg. mit Längerwerden der Kette ab. Die Befunde ermöglichen, die auf Grund chem. Tatsachen schon oft vorgenommene Polarität organ. Moll. in vielen Fällen opt. nachzuweisen. So zeigt sich z. B., daß J in verschiedenen Lösungsmm. nach LEY (Farbe u. Konst. bei organ. Verbb., Leipzig 1911, S. 61) 2 verschiedene Banden hat, die deutlich entgegengesetzte Verschieblichkeit zeigen. Das Mol. müßte also $\overset{+}{J} — \overset{-}{J}$ geschrieben werden. In geringerem Maße wird das auch bei Br_2 der Fall sein. — Bedeuten ν_1, ν_2 Eigenschwingungen bezw. den Schwerpunkt von Absorptionsbanden u. C_1, C_2 . . . Größen, die mit der Höhe der Absorptionsbanden näherungsweise proportional gesetzt werden können, so kann die *Molekularrefraktion* für ν dargestellt werden durch einen Ausdruck:

$$R_\mu = C_1/(\nu^2_1 - \nu^2) + C_2/(\nu^2_2 - \nu^2) + \ldots\ldots$$

Für jedes Absorptionsband muß ein C_n u. ν_n eingesetzt werden. — Vff. zeigen, wie einige Tatsachen der Refraktometrie sich unter Berücksichtigung vorliegender Absorptionsmessungen zunächst qualitativ ergeben. Näheres ist aus den Ausführungen im Original u. der Tafel zu ersehen, in der die Absorptionskurven von *2,3-Dimethylbutadien* u. *Cyclopantadien* in Hexan dargestellt sind. Weiter wird das refraktometr. Verh. von *Benzol* u. die Verminderung der Refraktion der Halogen-Ionen, wenn sie an C oder H homöopolar gebunden sind, diskutiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1321—34. Erlangen, Inst. f. angew. Chem.) BUSCH.

Svend Aage Schou, *Absorption der ultravioletten Strahlen durch Aldehyde. Acetaldehyd* weist ein starkes Absorptionsmaximum bei 2778 (in W.) bezw. 2934 Å (in Hexan) auf, ein Plateau bei 3175 bezw. 3330 Å u. ein Minimum bei 2150 bezw. 2225 Å. *Propionaldehyd*: Plateau bei 3175 bezw. 3330 Å, Maximum bei 2765 bezw. 2895 Å, Minimum bei 2160 bezw. 2245 Å. Der Anstieg der Absorption mit abnehmender

Wellenlänge unterhalb 2150 Å ist in der Tat viel geringer als nach Angaben von HENRI u. BIELECKI (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 456; C. **1912**. II. 1330). Daselbst wurde der Anstieg dem Einfluß von CH_3-Gruppe zugeschrieben, was mit der Durchsichtigkeit von Alkoholen u. gesätt. KW-stoffen im Gebiet bis 1900 Å herunter im Widerspruch stand; nun wird aber gezeigt, daß auch Aldehyde im fraglichen Bereich durchsichtig sind. — Die Absorption ist in Hexanlsg. durchweg stärker als im W., vermutlich weil die Aldehyde in W. hydratisiert sind. Für den Hydratationsgrad folgt aus den Absorptionsmessungen 26% (Acet-) u. 50% (Propionaldehyd). Der ein besonders stabiles Hydrat bildende Aldehyd, *Chloral*, hat in W. keine Aldehydbande. Im Hexan wurden beobachtet: Plateau bei 3270, Maximum bei 2900, Minimum bei 2440 Å. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 965—67.) BIKERMAN.

Elizabeth Sidney Semmens, *Hydrolyse von Stärkekörnern durch an kleinen Teilchen polarisiertes Licht.* (Vgl. BALY u. SEMMENS, Proc. Royal Soc. London. Serie B. **97**. 250; Nature **116**. 817; C. **1925**. I. 1331. **1926**. I. 1369.) Vf. läßt Licht durch *Diastase* polarisieren u. untersucht den Einfluß des polarisierten Lichts auf die Hydrolyse von Stärkekörnern u. Mk. Photographien veranschaulichen die Befunde. Bei schwachem Licht zeigten die Körner im Innern einen durchsichtigen Streifen, der sich allmählich ausdehnte u. kleine Kanäle nach außen bildete, durch die der Inhalt herauskam u. das Skelett hinterließ. Bei Einfluß starken Lichts barsten die Körner ganz. Wenn die Fl. zwischen Deckgläsern bis zur Trockne gelassen wurde, bildete sich ein Film, der Diffraktionsränder aufwies. Langsam bildeten sich Krystalle in der Fl. Bisweilen krystallisierte der hydrolysierte Inhalt im Innern des Korns. Nach längerer Exposition zerbrach das leere Gerüst zu einer fettigen Substanz, die mit Osmiumsäure braun, mit Sudan III rot wurde, u. die in der Nähe des krystallisierten Korninhalts hexagonale oder rhomboidale Platten zurückließ. (Nature **117**. 821—22. London, Bedford Coll.) JO.

P. B. Ganguly, *Die Lichtzerstreuung durch wäßrige Natriumsilicatlösungen.* Vf. untersucht wss. *Na-Silicat*lsgg. mit wechselndem SiO_2/Alkali-Verhältnis bzgl. ihrer relativen Zerstreuungsfähigkeit für weißes Licht. Letztere ist erheblich größer als für gewöhnliche molekulare Lsgg. u. ändert sich sprunghaft mit dem Ansteigen obigen Verhältnisses über den Wert 3. Die Silicatlsgg. werden in einem Spaltultramikroskop beobachtet u. die mittlere Anzahl der sichtbaren Partikel pro ccm bestimmt. Die Resultate zeigen, daß nach Überschreitung des Wertes 3 ein sehr rascher Anstieg der Teilchenzahl pro ccm erfolgt. Anscheinend enthalten die Na-Silicatlsgg. kolloidale Teilchen, welche ihrer Konz. oder Größe nach mit wachsendem Überschuß von SiO_2 zunehmen, um nach Überschreiten des Wertes $SiO_2 : Na_2O = 3$ sprunghaft sich zu vermehren. (Journ. Physical Chem. **30**. 706—12. London, Univ.) FRANKENBURGER.

Arthur Schleede, *Über den chemischen Bau der Phosphore. Zusammenfassender Bericht.* Nach eingehender Beschreibung der Phosphorescenzerscheinungen geht Vf. auf die beiden Theorien über den Bau der Phosphore, die Lenardsche Zentralbauvorstellung u. die neuere Gitterbauvorstellung, ein. Die Gitterbauvorstellung erlaubt eine Deutung von experimentellen Feststellungen, die nach der Zentralbauvorstellung nicht erklärt werden können, so z. B. die Tatsache, daß die Phosphorausbildung beim Übergang von Ca- zu Sr- zu Ba-Oxyd immer mangelhafter wird, daß ferner in bestimmten Grundmaterialien nur bestimmte Elemente aktivierend wirken, andere dagegen nicht. Bei Annahme der Gitterbauvorstellung lassen sich alle Luminescenzerscheinungen auf dieselbe Ursache zurückführen, auf nicht abgesätt. oder gelockerte Valenzen. Eine Stütze findet diese Vorstellung auch darin, daß reine Krystalle durch Bestrahlung mit Kathoden-, Röntgen- oder Radiumstrahlen luminescenzfähig gemacht werden können. (Naturwissenschaften **14**. 586—93. Greifswald.) JOSEPHY.

A. Terenin, *Anregung von Atomen und Molekülen zur Lichtemission durch Einstrahlung.* II. (I. vgl. Ztschr. f. Physik **31**. 26; C. **1925**. I. 1951.) Vff. dissoziiert den molekularen Dampf des *Sb* (Sb_4) therm. durch Erhitzen bis zu 1100° im Vakuum in

Atome u. bestrahlt diese mit Licht vom Bogen im Dampf desselben Stoffes. Die Versuchsanordnung für diese Verss. wird im einzelnen beschrieben. Das erregte Leuchten wird spektral analysiert u. aus dem Zusammenhang zwischen den erregenden u. erregten Linien Rückschlüsse auf das Niveauschema von Sb gezogen. Beim *As* gelingt es infolge der ungenügenden Dissoziation des As_4-Dampfes bei der angewendeten Temp. (1100°) nur die Linie 2288 im Leuchten zu erhalten. Für die Fluorescenz des *Tl*-Dampfes stellt Vf. mittels photometr. Messungen fest, daß die Emission der Linie 5351 bei Erregung mit 3776 u. gleichzeitig mit 5351 nur eine Folge der Absorption der Linie 3776 ist u. keine merkliche Anregung von Tl-Atomen im metastabilen Zustand $2\,p$ durch die Linie 5351 stattfindet. Weiterhin teilt Vf. Beobachtungen über die opt. Anregung der *Hg*-Atome im $2\,p_2$-Zustand durch besonders kurzwellige Linien des Hg-Vakuumbogens mit. Bei Bestrahlung des *NaJ*-Dampfes von 10^{-3} bis 10^{-1} mm Druck (450—600°) mit Linien, die kurzwelliger als 2500 Å sind, wird eine Emission der D-Linien u. unter gewissen Umständen auch der 3302/3-Linien beobachtet. Thermochem.-quantentheoret. Überlegungen lassen vermuten, daß das NaJ-Molekül durch Lichtabsorption u. Stöße in Atome zerfällt, wobei das Na-Atom das Mol. im angeregten Zustand verläßt. (Ztschr. f. Physik **37**. 98—125.) FRANKENBURGER.

N. Ponomarew und **A. Terenin**, *Optische Anregung des Zinkdampfes.* Im Anschluß an frühere Unterss. über die opt. Anregung von Dämpfen einiger Metalle (TERENIN, Ztschr. f. Physik **31**. 26; C. **1925**. I. 1951) untersuchen Vff. in derselben Anordnung den Zn-Dampf. Zur Erregung wird ein Zn-Vakuumbogen gebraucht, der dieselbe Gestalt wie die in Cd, Tl, Pb u. Bi-Dämpfen erzeugten Bögen hat. Der Zn-Bogen wird mit 40 V Elektrodenspannung u. 2,5—3 Amp. oder mit 100 V u. 2 Amp. betrieben. Dampfbehälter u. Öfen waren wie die früheren. Der günstigste Dampfdruck des Zn ergab sich zu $5 \cdot 10^{-4}$ mm, was einer Erhitzung des Zn-Bodenkörpers bis zu 280° entspricht. Der den Dampfbehälter enthaltende Ofen wurde auf 500° erhitzt. In der Resonanzstrahlung treten nur die Linien 3076 u. 2139 auf, wobei letztere im Vergleich zu ersterer gegenüber dem Anregungsspektrum an Intensität gewinnt. Im Bogen ist 3076 ($1\,S$—$2\,p_2$) etwa zwölfmal, im Leuchten nur etwa zweimal intensiver wie 2139 ($1\,S$—$2\,P$); anscheinend wird letztere stärker absorbiert. (Ztschr. f. Physik **37**. 95—97. Leningrad.) FRANKENBURGER.

Francis Perrin, *Langandauernde Fluorescenz fester und gelöster Uransalze.* Bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zeigen krystallisierte Uranylsalze lebhafte, relativ längerbeständige Fluorescenz, während Lsgg. dieser Salze nur eine sehr kurzdauernde aufweisen. Dennoch scheinen beide Effekte wesensähnlich zu sein u. sich nur in quantitativer Beziehung zu unterscheiden, während typ. Fluorescenz u. Phosphorescenzerscheinungen sich durch verschiedenes Verh. bei Zufuhr von Wärme oder infraroter Strahlung unterscheiden. Die stärkste Fluorescenz zeigt eine wss. Lsg. von *Uranylsulfat* in Ggw. von freier H_2SO_4. In konzentrierterer Säure (66° B) aufgelöstes Uranylsulfat fluoresciert noch länger (4 bis 5-mal kürzer als das krystallisierte Salz). Die Viscosität der Lsg. scheint weniger als die Fluorescenzintensität die Leuchtdauer zu beeinflussen. Demzufolge scheint das Leuchten der festen Uranylsalze eine Fluorescenz längerer Dauer zu sein; letztere scheint umgekehrt proportional der Intensität der Absorptionsbanden aufzutreten. Zufügung gewisser Substanzen zu den Lsgg. der Uranylsalze (Halogensalze, organ. Säuren) vermindert die Fluorescenzfähigkeit erheblich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 929—31.) FRANKENBURGER.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Robert Saxon, *Elektrolytisches Wasser.* Viele Elemente, die von reinem W. nicht beeinflußt werden, werden von W. unter dem Einfluß des elektr. Stromes angegriffen, u. Vf. spricht von der korrodierenden Wrkg. von „elektro-ionisiertem" W. Die Wrkg. solchen W. auf Cr_2O_3 wurde untersucht, in dem dieses auf die Ferrosiliciumanode ge-

bracht wurde. Bei der Elektrolyse entstand durch Oxydation Chromsäure. Ist gleichzeitig auch MnO_2 vorhanden, so wird in erster Linie das Cr_2O_3 oxydiert. (Chem. News **132**. 296. 310.) JOSEPHY.

A. J. Allmand und **R. H. D. Barklie**, *Der Einfluß von Wechselstrom auf die elektrolytische Korrosion von Eisen.* (Vgl. Trans. Faraday Soc. **21**. 1; C. **1926**. I. 592.) Vff. untersuchten das Verh. von Fe-Anoden in NaOH-Lsg. bei direktem Strom. Sie fanden, daß bei sehr niedriger Stromdichte u. starker Lsg. (3,5-n.) zwar eine sehr starke O_2-Entw. auftrat, aber die Anode nicht angegriffen wurde. Ganz anders war das Verh. polarisierter Fe-Elektroden bei Wechselstrom in NaOH-Lsg. Die Alkalikonzentration, Stromdichte u. Frequenzen wurden verändert, u. der Betrag von gelöstem Fe mit der Rhodanidmethode colorimetr. bestimmt. Dieser war bei abnehmender Stromdichte am größten, während Alkalikonz. oder Frequenz keinen Einfluß ausübten. Die größte Korrosion ergab sich bei der Überlagerung von Wechselstrom u. Gleichstrom, u. zwar war sie um so größer, je höher das Verhältnis Wechselstrom : Gleichstrom, je höher die Stromdichte u. je niedriger die Frequenz war. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man eine bestimmte mit CO_2 gesätt. Bodenlsg. untersucht. — Es wurden auch noch Verss. über den beschleunigenden Einfluß von Alkalichloriden auf die Korrosion in alkal. Lsgg. gemacht. (Trans. Faraday Soc. **22**. 34—45. London.) FALKENTHAL.

Robert Kremann, **Hans Krieghammer** und **Paul Gruber**, *Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metalllegierungen.* XI. Mitt. *Die Elektrolyse von Na-Hg-Legierungen verschiedener Zusammensetzung.* (X. vgl. S. 166.) Es wird die Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte (Konz.-Verschiebungen bei der Elektrolyse geschmolzener Legierungen) von der Zus. der Legierungen an *Natriumamalgamen* verschiedener Zus. über ein möglichst großes Mischungsgebiet studiert. — Bei den Legierungen von 3—6 Gewichts-% Na = 21,2—35,7 Atom-% Na zeigen die Kurven der Änderung der Zus. des elektrolysierten Amalgams von der Kathode zur Anode einen abnormen Verlauf, indem gegen die Elektroden der Na-Gehalt größer ist, als in der Mitte des Rohres. Möglicherweise entspricht dieses Mischungsbereich einem Umschlagsgebiet der Wanderungsrichtung der beiden Metalle, da in verd. Amalgamen nach LEWIS, ADAMS u. LAUMANN (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2656; C. **1916**. I. 829) Na zur Anode, Hg zur Kathode sich verschieben soll. — Im folgenden Gebiet 10—20 Gewichts-% Na verlaufen die Zus.-Kurven so, daß eine geringe Konz.-Änderung auf der einen, eine stärkere auf der anderen Seite auftritt. — Der n. Kurvenverlauf liegt zwischen 20 u. 30% Na (vgl. KREMANN, MÜLLER u. KIENZL, Monatshefte f. Chemie **45**. 157; C. **1924**. II. 2735). In diesem Gebiet leiten Vff. die Werte für die „Elektrolyseneffekte" bei einer Stromdichte von 6 Amp./qmm u. verschiedenen Rohrlängen ab. In dem Gebiet von 13—32 Gew.-% Na scheinen die Werte mit steigendem Na-Gehalt stetig anzusteigen. In diesem Gebiet (55,5—80,3 Atom-% Na) liegen in den Schmelzen die Verbb. Na_3Hg_2, Na_5Hg_3 u. Na_3Hg in maximaler Konz. vor. Im Gebiet der Na-ärmeren Verbb. sind die Elektrolysenkurven unklar. Aus dem stetigen Ansteigen der Elektrolyseneffekte mit steigendem Na-Gehalt im Gebiet 58—80 Atom-% Na geht hervor, daß die Verb. Na_3Hg_2 die kleinsten Elektrolyseneffekte zeigt, Na_3Hg die größten. Es braucht also unter gleichen Bedingungen das Maximum der Elektrolyseneffekte nicht gerade bei der äquimolekularen Zus. zu liegen. (Monatshefte f. Chemie **46**. 515—29.) LASCH.

Robert Kremann, **Hans Krieghammer** und **Andreas Tröster**, *Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metalllegierungen.* XII. Mitt. *Die Elektrolyse von Wismut-Zinn-Legierungen.* (XI. vgl. vorst. Ref.) Es werden die Einflüsse der Stromdichte auf den Elektrolyseneffekt bei verschieden zusammengesetzten *Bi-Sn*-Legierungen bei einer Elektrolysierdauer von 18—24 Stdn. untersucht. Es kamen Legierungen mit 75, 50, 25, 88 Atom-% Sn zur Verwendung. Aus diesen Verss. geht in Übereinstimmung mit den früheren (KREMANN u. GRUBER-REHENBURG, Ztschr. f. anorgan. u. allg.

Ch. **140**. 1; C. **1925**. I. 342) hervor, daß das Metall mit der höheren Leitungskapazität, Sn, sich an der Kathode, das Metall mit der niedrigeren, Bi, sich an der Anode anreichert. Zur Erreichung der maximalen Elektrolyseneffekte ist eine Zeit von 4—6 Stdn. nicht ausreichend. — Aus der graph. Darst. der Abhängigkeit der maximalen Elektrolyseneffekte bei einer Elektrolysierdauer von 18—24 Stdn. sieht man für 4 Legierungen verschiedener Zus. das Ansteigen der Effekte mit steigender Stromdichte bis zu einem maximalen Grenzwert, der bei einer Legierung mit 25 Atom-% Bi bei etwa 8 Amp./qmm erreicht ist u. 29% entspricht. Die maximalen Effekte mit der 12, 50 u. 75 Atom-% Bi enthaltenden Legierung entsprechen 18, 20 u. 15%. — Bei höherer Elektrolysendauer zeigen die Effekte nicht bei der gleichatomigen Legierung ein Maximum, was die Verss. mit kurzer Elektrolysendauer vortäuschen, sondern die Effekte haben ceteris paribus bei der 25 Atom-% Bi enthaltenden Legierung ihren höchsten Wert. Diese Verschiebung des Maximums der Elektrolyseneffekte dürfte möglicherweise auf die B. von flüssigen Verbb. beider Metalle Sn-reicherer Zus. als der äquimolekularen entspricht, zurückzuführen sein. (Monatshefte f. Chemie **46**. 531—39.) LASCH.

Robert Kremann und **Otto Baukovac**, *Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen.* XIII. Mitt. *Die Elektrolyse von Zinn-Cadmium-Legierungen.* (XII. vgl. vorst. Ref.) Bei der Elektrolyse von *Sn-Cd-Legierungen* müssen zur Vermeidung von Rohrbrüchen Capillaren aus Schamottemörtel angewendet werden (vgl. Monatshefte f. Chemie **45**. 311; C. **1925**. I. 2431). Die Länge der Capillaren betrug 20 cm, die Temp. 300°. Es reichert sich wie gewöhnlich das Metall mit der höheren Leitungskapazität, Cd an der Kathode, Sn an der Anode an. Die Elektrolyseneffekte steigen mit steigender Stromdichte an, ohne daß bei einer Stromdichte von 10 Amp./qmm der Grenzwert erreicht worden wäre. Er dürfte bei 25 Amp./qmm u. über 7% liegen. Die Elektrolyseneffekte sind bei einer gleichatomigen Legierung am größten u. nehmen mit steigendem Sn, als auch mit steigendem Cd-Gehalt stetig u. symmetr. ab. (Monatshefte f. Chemie **46**. 541—46.) LASCH.

Robert Kremann und **Jakob Dellacher**, *Die elektrolytische Leitung in Metalllegierungen.* XIV. Mitt. *Versuche zur Elektrolyse von Legierungen des Aluminiums mit Magnesium, Antimon, Zink und Silber.* (XIII. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Elektrolyse verschiedener Al-Legierungen untersucht. *Al-Mg-*, sowie *Al-Sb-* u. *Al-Zn-*Legierungen eignen sich nicht zur Unters. wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit, dagegen gelang die Elektrolyse von *Al-Ag-*Legierungen in Schamottecapillaren. Es wurde eine Legierung von 42,5 Gewichts-% = 15,7 Atom-% Ag bei verschiedenen Stromdichten u. einer Temp. von 900° untersucht. Die Verss. ergeben, daß sich Ag zur Anode, Al zur Kathode verschiebt, trotzdem Ag die höhere Leitungskapazität besitzt. Es wird ein Zusammenhang zwischen dem Wanderungssinn u. der Ionisierungsspannung bezw. den Ionisierungsarbeiten festgestellt u. Vff. kommen zu dem Schluß, daß in erster Linie nicht die Leitungskapazitäten, sondern die Reihe der Ionisierungsarbeiten die Wanderungsrichtung bei der Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen bestimmt u. zwar so, daß das Metall mit der geringeren Ablösearbeit zur Kathode wandert. — Es wurde noch die Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Zus. der Legierungen untersucht u. zwar wurden Legierungen mit 50 u. 70 Atom-% Ag u. mit 9 Amp./qmm Stromdichte bei 900° elektrolysiert. Das Maximum der Effekte fällt, wie in den meisten Fällen mit der 50%ig. Legierung zusammen. (Monatshefte f. Chemie **46**. 547—53.) LASCH.

Robert Kremann und **Otto Baukovac**, *Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen.* XV. Mitt. *Elektrolysenversuche mit Metallsulfiden, beziehungsweise Phosphiden.* (XIV. vgl. vorst. Ref.) Verss., Sulfide oder Sulfidgemische in geschmolzenem Zustand zu elektrolysieren, schlugen fehl. *FeS* gibt einen blasigen Guß, *Cu_2S*, sowie binäre Gemische von Cu_2S u. PbS geben häufige Stromunterbrechungen, vielleicht wegen Abscheidung von S an der Anode. Bei der Elektrolyse einer schmelzflüssigen Legierung von *Fe-P* mußten wegen der hohen Schmelztemp. Capillaren aus Magnesit

verwendet werden. Bei einer Legierung von 11% P konnte bei einer Stromdichte von 6,6 Amp./qmm u. 1400° nach $2^1/_4$ Stdn. kein Elektrolyseneffekt beobachtet werden. Ein Effekt könnte erst bei viel höheren Stromdichten erzielt werden, deren Anwendung sich aber techn. Schwierigkeiten entgegenstellten. (Monatshefte f. Chemie **46**. 555 bis 557.) LASCH.

Robert Kremann und **Kurt Bayer**, *Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen.* XVI. Mitt. Die *Elektrolyse von Legierungen des Silbers mit Sn, Sb, Bi und Pb.* (XV. vgl. vorst. Ref.) Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei allen höher schmelzenden Legierungen. Die Verss. mit den Legierungen des *Ag* mit *Zn* u. *Cd* sind wegen leichter Oxydierbarkeit undurchführbar. Bei einer *Ag-Sn*-Legierung von 25% Ag treten nur ganz geringe Elektrolyseneffekte auf, so daß sich schon bei 3 Amp./qmm Ag zur Kathode, Sn zur Anode verschiebt. Dieser Effekt steigt bei Stromdichten bis über 10 Amp./qmm nicht weiter an. Ganz ähnlich verhalten sich *Bi-Ag* Legierungen von 50% Ag. Ebenso gaben *Ag-Sb*-Legierungen nur geringe Effekte, während Bi u. Sb mit anderen Metallen legiert, besonders hohe Elektrolyseneffekte zeigen. Eine schon früher untersuchte Ag-Pb-Legierung führte wieder zu höheren Effekten (vgl. KREMANN u. BENDA, Monatshefte f. Chemie **45**. 339; C. **1925**. I. 2432), die mit der Stromdichte zu einem maximalen Grenzwert ansteigen. Die Stromdichteeffektkurven nähern sich bei 6—12 Amp./qmm schon einem Grenzwert, während sie bei den Verss. BENDAs mit 66 Atom-% Ag in diesem Stromintervall noch steigende Tendenz aufweisen. Dies entspricht der Tatsache, daß bei gleicher Stromdichte die Effekte bei gleichatomigen Legierungen ein Maximum sind. (Monatshefte f. Chemie **46**. 649—59. Graz, Univ.) LASCH.

J. Heyrovský, *Notiz über die Bedeutung des Elektrodenpotentials.* Vf. legt im Widerspruch zu den Ausführungen von J. A. BUTLER (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **104**. 667) einige Punkte zu seiner früheren, die Thermodynamik der Elektrodenvorgänge betreffenden Abhandlung (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **102**. 628) näher dar. Im einzelnen wird betont, daß einige Stufen des vom Vf. erörterten Kreisprozesses, die von BUTLER als irreversibel bezeichnet werden, die richtigen Werte der Änderungen der freien Energie des betrachteten Systems betreffen. Auch wird BUTLERs Einwand, daß die im Kreisprozeß des Vf.s eingehenden Potentiale sich zu Null kompensieren, zurückgewiesen u. betont, daß im Butlerschen Kreisprozeß die Elektronen über die Metall/Lsg./Dampf-Grenzfläche statt direkt in das trockene Metall außerhalb des Elektrolyten eingeführt werden. Bei Vermeidung dieser irrtümlichen thermodynam. Zwischenstufe führt der Butlersche Kreisprozeß zum gleichen Endergebnis wie derjenige des Vf.s (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **111**. 201—02. Prag, Karls-Univ.) FRANKENBURGER.

A. L. Mc Aulay und **F. P. Bowden**, *Beweise für eine „Übergangshaut"-Theorie der Überspannung des Wasserstoffs aus Messungen der Oberflächenspannung.* Vff. machen Bestst. der an einer Hg-Kathode auftretenden Überspannung u. der gleichzeitig auftretenden Änderungen in der Oberflächenspannung der Hg-Fl.-Grenzfläche (Steighöhenmethode) beim Durchgang verschieden starker Ströme u. bei Verwendung verschiedener Elektrolyte. Sie folgern aus ihren Beobachtungen, daß vor der Abscheidung von gasförmigem H_2 an Hg erst eine „Übergangshaut" von hoher Oberflächenspannung an der Hg-Oberfläche sich ausbilden muß. In einem nur aus Säure bestehenden Elektrolyten bildet sich diese Haut bereits beim Durchgang äußerst schwacher Ströme aus; sie bleibt auch nach Unterbrechung des Stroms längere Zeit bestehen. Zugabe geringer Mengen von Metallionen zu der Säure, deren Metalle edler als Cu sind, bewirkt eine sofortige völlige Zerstörung der Übergangshaut (Ag, Hg, Au, Pt, Ir-Ionen). Zugabe von Ionen von Metallen, die unedler als Cu sind (Na, Zn, Cd, Fe, Co, Sr, Sb, Pb) läßt die Haut unversehrt; Cu wirkt mäßig auf dieselbe ein. Dies zeigt, daß der völlig ausgebildete Film eine bestimmte Stellung in der Spannungs-

reihe einnimmt. Eine Überspannung an der Kathode tritt nur nach B. der Übergangshaut auf. Bei Bedingungen, unter denen ohne vorherige Entstehung der Übergangshaut keine Überspannung auftritt, stellt sie sich ein, wenn durch entsprechende Vorbehandlung der Kathode eine solche sich gebildet hat. Vermutlich ist ihre B. auf eine Ansammlung von H-Ionen an der Hg-Oberfläche zurückzuführen. Bei der allmählichen Erzeugung der Oberflächenhaut durch sehr schwache Ströme ist die das reversible Potential der Hg-Kathode übersteigende „Überspannung" proportional der Oberflächenspannung der Haut; ein weiteres Anwachsen derselben führt zu fortlaufender Steigerung der Überspannung, läßt jedoch die Oberflächenspannung annäherungsweise konstant. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **111**. 190—200.) FRANKENBURGER.

E. Liebreich und **W. Wiederholt**, *Über das elektrochemische Verhalten des Chroms. Zu der Arbeit von Grube, Heidinger und Schlecht.* Vff. tadeln die Unvollständigkeit der Unterss. u. die unklare Definition des Passivitätsgebietes des *Cr* in der Arbeit von GRUBE, HEIDINGER u. SCHLECHT (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 70; C. **1926**. I. 2539). (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 261—62.) KRÜGER.

G. Grube, *Erwiderung zu Vorstehendem.* (Vgl. vorst. Ref.) Kritik an der experimentellen Methodik von LIEBREICH u. WIEDERHOLT. Vf. faßt die Ergebnisse der früheren Arbeit noch einmal zusammen. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 262—63. Stuttgart.) KRÜGER.

E. Liebreich und **W. Wiederholt**, *Erwiderung zu Vorstehendem.* (Vgl. vorst. Ref.) Weitere Diskussion wird abgelehnt. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 263.) KRÜGER.

Walther Gerlach, *Experimentelle Forschungen über das Magneton.* Vf. bringt eine Übersicht über die neueren experimentellen Forschungen u. theoret. Ansichten über das Magneton, d. h. das magnet. Elementarmoment eines Einzelatoms. Es werden die Atomstrahlverss. geschildert, mittels welcher der Nachweis der „Richtungsquantelung" erbracht wird u. aus denen die Größe des Magnetons sich zu 5400—5700 Gauß-cm pro Mol ergibt. (Der theoret. Wert des Bohrschen Magnetons = 5500 Gauß-cm). Diese Resultate sind experimentell für die Ablenkung von Atomstrahlen des Ag, Cu u. Au im inhomogenen Magnetfeld erbracht worden. Aus dem Zusammenhang zwischen magnet. Moment der Atome u. ihrer Stellung im period. System ist zu schließen, daß die äußersten Elektronen der Atome das magnet. Moment geben. Weiterhin werden die Zusammenhänge zwischen den Atommomenten u. spektraler Emission behandelt, wie sie im Zeemaneffekt zur Geltung kommen; sie ermöglichen Rückschlüsse auf die Impuls- u. magnet. Quantenzahlen der emittierenden Atome. Weiterhin sind die für die Theorie des Atommagnetismus wichtigen Unterss. über die magnet. Drehung der Polarisationsebene u. die magnet. Doppelbrechung erwähnt; ferner die Definition u. experimenteller Nachweis des „Weißschen Magnetons" behandelt. Die Suszeptibilität aller paramagnet. Ionen u. Moleküle läßt sich auf diese Weißsche Einheit zurückführen; dies wird im näheren für einzelne Gase (O_2, NO) u. Ionen (Cu, Ni, Fe, Mn, Cr-Ionen) ausgeführt. Vf. schließt eine Diskussion über die Möglichkeit magnet. Richtungsquantelung in Fll. u. Krystallen an. Endlich werden die Momente der seltenen Erden, die ebenfalls sich als Vielfache der Weißschen Magnetonen darstellen lassen, erwähnt u. in Bezugnahme auf die Molekularstromhypothese der Barnett- u. Einstein-de Haassche Vers. erörtert. (Physikal. Ztschr. **26**. 816—24. 1925. Tübingen.) FRBU.

Jacob Kunz, **John B. Taylor** und **Worth H. Rodebush**, *Die magnetischen Eigenschaften der Atome.* Vff. bestätigen an Silber die Verss. von GERLACH u. STERN (Ztschr. f. Physik **8**. 110; C. **1922**. III. 115) u. dehnen die Unterss. auf *Na* u. *K* aus. Die experimentellen Schwierigkeiten sind hier größer, wurden aber überwunden. Das berechnete *magnet. Moment* liegt innerhalb 10% des Wertes, eines Bohrschen Magnetons. In Übereinstimmung mit der kinet. Theorie sind die Abweichungen für Na u. K umgekehrt wie ihre Dampftempp. (Science **63**. 550—51. Urbana [Ill.], Univ.) JOSEPHY.

Suzanne Veil, *Zersetzung des Wasserstoffperoxyds in Gegenwart einiger suspendierter Hydroxyde.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 933; C. **1925**. II. 130 u. Rev. Scientifique **64**. 8; C. **1926**. I. 2220.) Die *magnet. Suszeptibilität* von $Fe(OH)_3$ nimmt in H_2O_2 dauernd ab, die von wasserfreiem *Eisenoxyd* erst (ca. 2 Tage lang) zu, dann gleichfalls ab. Die magnet. Suszeptibilität des mit W. u. H_2O_2 gewaschenen *Chromihydroxyds* nimmt in H_2O_2 allmählich ab, die von *Chromioxyd* erst zu, dann ab, aber schwächer als im Falle des Eisenoxyds. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1028 bis 1031.) BIKERMAN.

Suzanne Veil, *Magnetochemische Reaktionen der Hydroxyde in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd.* (Vgl. vorst. Ref.) Das magnet. $Co(OH)_2$ wandelt sich in Suspension in einer wss. Lsg. von H_2O_2 unter Farbwechsel u. Zers. des H_2O_2 in das Hydrat des Co_2O_3 um. In der Suspension findet ein dauernder Rückgang der magnet. Eigenschaften statt, während das durch Glühen erhaltene Anhydrid immer magnetischer wird u. zuletzt stärker magnet. ist als das Ausgangsmaterial. Ähnlich verhält sich das $Cu(OH)_2$. Es verändert seine Farbe dabei von hellblau in dunkelbraun. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1146—48.) ENSZLIN.

O. Maass und **W. H. Barnes**, *Einige thermische Konstanten von fester und flüssiger Kohlensäure.* Vff. messen mittels besonders konstruierter, adiabat. Calorimeter, die in ihren Einzelheiten beschrieben sind, therm. Konstanten des festen u. fl. CO_2. Die spezif. Wärmen werden von 90° absol. bis 194,5° absol. für das feste, von 194,5° absol. bis 298° absol. für das fl. CO_2 gemessen. Die latente Sublimations- u. Schmelzwärme wird direkt, die Verdampfungswärme mittels Berechnung bestimmt. Ein Beweis für die Genauigkeit der calorimetr. Messungen wird dadurch erbracht, daß die latente Sublimationswärme der festen CO_2 zu 136,9 cal/g direkt gemessen wird, während sie sich nach der Clausius Clapeyronschen Gleichung aus den Dampfdruckkonstanten von von HENNING u. STOCK zu 137,7 cal/g berechnet. Der Ausdehnungskoeffizient der festen CO_2 ist abnorm groß; Werte für die Molekularwärmen bei konstantem Vol. werden auf Grund verschiedener Annahmen berechnet. Trotz der so nur annähernd bestimmten Werte kann man erkennen, daß der Ausdehnungskoeffizient auf abnorm hohe Werte der Molekularwärmen bei konstantem Druck schließen läßt. Aus den Messungen errechnet sich die Troutonsche Konstante zu 20,7, was besagt, daß fl. CO_2 zu den nicht assoziierten n. Fll. gehört. Vermutlich hängt der abnorm hohe Dampfdruck der festen CO_2 mit ihrem extrem hohen Ausdehnungskoeffizienten zusammen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **111**. 224—44. Montreal, Univ.) FRANKENBURGER.

H. L. J. Bäckström, *Über die thermische Dissoziation von Calcium- und Magnesiumcarbonat.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2432. 2443; C. **1926**. I. 598.) Nach einer Blasenzählermethode, die näher beschrieben wird, findet Vf. bei 1 atm für $CaCO_3$ die Dissoziationstemp. 902—906° u. für natürlichen *Magnesit* die Temp. beginnender Dissoziation zu 481—484°; eine Absorption von CO_2 durch das gebildete MgO konnte bei keiner Temp. nachgewiesen werden. — Es wurden verschiedene Verss. über die therm. Dissoziation von $CaCO_3$ u. $MgCO_3$ diskutiert. Vf. meint, daß für $CaCO_3$ die Messungen von JOHNSTON (Dissoziationstemp. 896°; Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 938; C. **1910**. II. 1441) zuverlässiger sind, als die von ANDRUSSOW (Ztschr. f. physik. Ch. **116**. 81; C. **1925**. II. 511; Dissoziationstemp. 882°), u. daß als beste für $MgCO_3$ die Resultate von MARE u. ŠIMEK (Dissoziationstemp. 402°; Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **82**. 17; C. **1913**. II. 484) angesehen werden müssen. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 289—98. Stockholm.) ANDRUSSOW.

Leonid Andrussow, *Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung von H. L. J. Bäckström.* Vf. weist hin, daß man die große Streuung der Meßergebnisse nicht allein auf die eigentlichen Temperaturmessungen zurückführen kann u. lehnt den Vorwurf von BÄCKSTRÖM (vgl. vorst. Ref.) über die Benutzung ungeeichter Meßinstrumente ab. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 298.) ANDRUSSOW.

F. W. Stevens, *Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme bei der Explosion von Gasen.* Zunächst wird eine theoret. Formel für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme in explosiven Gasen abgeleitet, unter der Annahme eines homogenen Gasgemisches u. gleichbleibenden Druckes. In einer Versuchsreihe, bei der die brennbaren Gase in eine Seifenblase eingeschlossen, vom Mittelpunkt der Blase aus entzündet werden, u. die fortschreitende Rk. in ihrem zeitlichen Verlauf photographisch verfolgt wird, wird nachgewiesen, daß die abgeleitete Formel mit den Versuchswerten gut übereinstimmt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70**. 659—63. Washington.) NEIDH.

E. Jouguet, *Stoßwellen und irreversible Restverbrennung.* Mathemat. Behandlung der Fortpflanzung einer Unstetigkeit in einem reaktionsfähigen Gasgemisch im Anschluß an früher von demselben Vf. gegebene Entww. (Mecanique des explosifs). Diskussion verschiedener theoret. möglicher Fälle. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 658 bis 60. 1925.) CASSEL.

W. E. Garner, C. H. Johnson und **S. W. Saunders**, *Infrarote Emission bei Gasexplosionen.* Die *katalyt. Wrkg.* von *W.* u. anderen Substanzen auf die *Explosionsgeschwindigkeit* in Gemischen von *Kohlenoxyd* u. *Sauerstoff* wird vom Standpunkt der infraroten Emission mit einem Downing-Galvanometer u. einem Spektrographen untersucht. Die Intensität der infraroten Emission (2,8 u. 4,4 μ Banden) ist bei den trocknen Gasen bedeutend stärker als bei den feuchten, obgleich bei diesen die Explosionsgeschwindigkeit größer ist. Die Abnahme der infraroten Emission bei der katalyt. Wrkg. des W. auf die Explosionsgeschwindigkeit kann sowohl durch Absorption, als auch durch Verhinderung der Emission durch die Wassermoll. erklärt werden. Im letzten Fall muß die innere Energie der Gasmoll. durch Zusammenstoß mit Wassermoll. in kinet. Energie umgewandelt werden. — *Äthyljodid* u. *Äthylnitrat* sind noch stärkere Katalysatoren für die Explosionen vom CO u. O_2 als W. Die Intensität der emittierten 2,8 u. 4,4 μ Banden wird dabei auf einige % der Emission der reinen trockenen Gase reduziert. Der Absorptionsmechanismus liefert dafür keine befriedigende Erklärung. (Nature **117**. 790—91. London, Univ. Coll.) JOSEPHY.

W. P. Jorissen und **B. L. Ongkiehong**, *Explosionsgebiete.* IX. *Das Explosionsgebiet C_2H_5Br-NH_3-O_2-N_2.* (VIII. vgl. Rec. trav. chim. Pay-Bas **45**. 224; C. **1926**. I. 3589.) Es werden die Systeme NH_3-O_2-N_2, C_2H_5Br-O_2-N_2 u. C_2H_5Br-NH_3-O_2-N_2 untersucht. Bei ersterem liegen die Entflammungsgrenzen bei 14° mit 62,5% O_2 u. 37,5% N_2 bei 19,9 u. 55,5% NH_3, mit 43% O_2 u. 57% N_2 bei 22,2 u. 41,8% NH_3. Bei dem zweiten konnte die obere Grenze meist nicht festgelegt werden, da der Sättigungspunkt bei 14° bei 41,3% C_2H_5Br liegt. Die Grenzen betragen mit 90% O_2 u. 10% N_2 10% C_2H_5Br, mit 62,5% O_2 u. 37,5% N_2 10,7% C_2H_5Br, mit 43% O_2 u. 57% N_2 10,7 u. 32,5% C_2H_5Br mit 40% O_2 u. 60% N_2 10,6 u. 29,9% C_2H_5Br. Von dem 3. System sind einige Zahlen bei 62,5% O_2 u. 37,5% N_2 u. 4% NH_3 8,9% C_2H_5Br als untere Grenze, bei 28% O_2 u. 72% N_2 u. 10% NH_3 9,8 u. 13,2% C_2H_5Br, mit 14% NH_3 8,9% C_2H_5Br. Bei höherem Gehalt an NH_3 tritt keine Entzündung ein. Mit 26,3% O_2 u. 73,7% N_2 tritt mit NH_3 u. C_2H_5Br nur noch sehr schwer Entzündung ein. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 400 bis 406. Leiden, Anorg. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

Frederick Stanley Brown und **Charles R. Bury**, *Kryoskopische Messungen mit Nitrobenzol.* IV. *Assoziation in Nitrobenzollösung.* (Vgl. Journ. Physical Chem. **29**. 1312; C. **1926**. I. 321.) Vff. bestimmen die Gefrierpunktserniedrigungen von *Benzyl-* u. *Isoamylalkohol*, *β-Naphthol*, *Phenylessigsäure*, *Propion-*, *Benzoe-* u. *Zimtsäure* in *Nitrobenzol* u. zwar 1. in sehr stark getrocknetem, im Vakuum über P_2O_5 abdest., 2. in durch Schütteln mit krystallwasserhaltigem Na_2SO_4 teilweise mit W. gesätt., 3. durch Schütteln mit etwas W. völlig feuchtigkeitsgesätt. Lösungsm. Aus den beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen, dem daraus erschlossenen Mol.-Gew. u. dem tatsächlichen Mol.-Gew. läßt sich der Assoziationsgrad der Lsgg. obiger Substanzen von verschiedenen Konzz. bestimmen. Es zeigt sich, daß „assoziierte“ Stoffe sich

in 2 Gruppen scheiden lassen: Die *Alkohole* u. *Phenole* sind im feuchten Lösungsm. stärker assoziiert; ihr Assoziationsgrad nimmt mit steigender Konz. stetig zu; die organ. Säuren sind hingegen deutlich im trocknen Lösungsm. stärker assoziiert u. ihr Assoziationsgrad nähert sich einem Grenzwert. Die Veränderung im Assoziationsgrad gehorcht nicht dem Massenwirkungsgesetz; Vff. diskutieren die Folgerungen aus diesem Befund. Es werden Berechnungen für die Aktivitäten im trocknen u. im feuchten Nitrobenzol ausgeführt. (Journ. Physical Chem. **30**. 694—705. Aberystwyth, Univ. Coll. of Wales.) FRANKENBURGER.

J. H. Brinkworth, *Die Verhältnisse der spezifischen Wärmen des Stickstoffs bei Atmosphärendruck und Temperaturen zwischen 10 und —183⁰.* Vf. mißt die spezif. Wärmen des N_2 bei Zimmertemp. u. niedrigeren Tempp. u. berechnet die Resultate nach der bei Luft u. H_2 angewendeten Methode (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 1297). Die Werte für das Verhältnis $\gamma = c_p/c_v$ werden nach der Formel:

$$\gamma = \frac{\log p_1/p_2}{\log p_1/p_2 - \log T_1/T_2}$$

berechnet, worin p_1 u. p_2 bezw. T_1 u. T_2 die Anfangs- u. Enddrucke bezw. die Anfangs- u. Endtempp. bezeichnen; die Abhängigkeit der so sich ergebenden γ-Werte von der Größe des Meßgefäßes wird berücksichtigt u. auf unendliche Größe des letzteren extrapoliert. Auch werden Korrekturen für die Strahlungsverluste sowie eine theoret. thermodynam. Korrektur angebracht. Für 283⁰ absol. Temp. ergibt sich γ zu 0,4054, für 195⁰ absol. zu 0,4103, für 90⁰ absol. zu 0,4454; c_p errechnet sich daraus zu 6,92, 6,91 u. 7,07 für die genannten Tempp. Vf. kann mit Hilfe dieser Werte die Temperaturabhängigkeit von c_p mittels einer empir. Formel wiedergeben. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **111**. 124—33.) FRANKENBURGER.

Michel O. Samsoen und **P. Mondain-Monval**, *Über die Anomalien der spezifischen Wärme glasiger Körper. Fall des Borsäureanhydrids und des Glycerins.* (Vgl. SAMSOEN, C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 354; **182**. 517; C. **1926**. I. 5.) Es wurden nach der Methode von MONDAIN-MONVAL (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 58; C. **1926**. I. 774) die Wärmekapazität *c* von B_2O_3 u. *Glycerin* in der Nähe ihrer dilatometr. Anomalien bestimmt. Die *c* von B_2O_3 springt bei 218⁰ von 0,302 auf 0,344, die von Glycerin beträgt 0,107 unterhalb —87⁰, 0,535 oberhalb —87⁰. Die Unstetigkeitstempp. liegen 27 bezw. 25⁰ unter der Temp. der dilatometr. Anomalie. Eine Erklärung dafür bleibt noch aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 967—69.) BIKERMAN.

A. Magnus und **M. Mannheimer**, *Untersuchungen über Mischungswärmen geschmolzener Metalle.* Zwei Methoden zur Messung der Wärmetönung beim Mischen fl. Metalle, die zugehörige Apparatur u. der Versuchsgang sind ausführlich beschrieben. Bei der direkten Methode wurden die Metalle in fl. Zustande in ein eisernes Kalorimetergefäß zusammengegossen u. die hierbei auftretende Temp.-Änderung mittels eines Thermoelements u. Spiegelgalvanometers registriert; der Wasserwert der Mischung (inkl. Schmelzgefäß) wurde nach der Kaloriphermethode bestimmt. Bei der indirekten Methode läßt man die erhitzten Metalle in ein Wassercalorimeter fallen u. bestimmt den Unterschied des Wärmeinhalts der Komponente u. der Mischung zwischen Anfangs- u. Endtemp. — Beim Vermischen von *Pb-Sn, Sn-Cd, Pb-Cd, Zn-Sn* ergab sich eine Abkühlung, bei *Bi-Sn* eine Erwärmung; die Mischungswärmen u. die Bildungswärme der festen Metallegierungen sind in Tabellen angegeben; die maximale Mischungswärme liegt nicht bei äquimolekularem Gemisch. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 267—88. Frankfurt a. M., Univ.) ANDRUSSOW.

P. E. Verkade, *Verbrennungswärmen von stellungsisomeren Benzolderivaten und die Theorie der induzierten alternierenden Polarität.* Nach STOHMANN hat die o-Verb. stets eine höhere Verbrennungswärme als die m- u. die p-Verb., die m-Verb. durchweg eine höhere als die p-Verb. Diese Regel ist zu einfach gefaßt, teils wegen Fehlern in der Best., teils weil sie aus zu wenig u. zu wenig variierten Einzelfällen abgeleitet ist. Vf.

untersucht die Frage systemat. u. stellt in einer 21 Fälle umfassenden Tabelle die als sicher angenommenen Werte, die bisher vorliegen, zusammen. Zur angenäherten Berechnung der Schmelzwärme dient, wo nötig, die Waldensche Formel: Mol. Schmelzwärme in kcal = 0,0135 abs. F. Von 21 Fällen hat zweimal die p-Verb. u. einmal die m-Verb. die höchste Verbrennungswärme, in 2 Fällen hat die m-Verb. die kleinste Verbrennungswärme, vielleicht ist das auch bei den Toluidinen der Fall. Die Theorie der induzierten Polarität kann die Ausnahmestellung mancher doppelt negativ substituierter m-Derivv. vielleicht erklären. Bei den Nitrobenzoesäuren kann man nach der *K* für das m-Deriv. die kleinste Verbrennungswärme erwarten, wie Matignon u. Deligny finden. Bei den Nitranilinen u. anderen Stoffen, wo bei der o- u. der p-Verb. eine homogene Polarität auftritt, scheinen Ausnahmen von der Stohmannschen Regel vorzuliegen. Homogener Polarität entspricht in auffällig vielen Fällen die kleinste Verbrennungswärme. Das soll systemat. untersucht werden; ebenso die Frage, ob die Änderung des Aggregatzustandes die Reihenfolge der Verbrennungswärmen beeinflußt. — Aus der Zusammenstellung der Verbrennungswärmen kann man eine Stütze von Højendahls Ansicht (Journ. Chem. Soc. London **125**. 1381; C. **1924**. II. 1679) herleiten, daß auch im nicht aktivierten Zustand eine alternierende Polarität bestehen kann. Das abnorme Verh. vieler o-Verbb. ist durch „sterische Behinderung" nicht zu erklären, ebensowenig die Tatsache, daß die o-Verbb. meist den höchsten Energieinhalt besitzen, die auch durch andere moderne Theorien nicht allgemein zu erklären ist. Daß aber zwischen Verbrennungswärme u. Polarität ein kausaler Zusammenhang existiert, scheint sicher. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 492—504. Rotterdam, Handelshochsch.) W. A. Roth.

Heinrich Kuhn, *Optische Bestimmung der Dissoziationswärmen der Halogene.* Vf. berechnet aus den Absorptionsspektren die *Dissoziationswärmen* der Halogene u. findet für *Jod* 35,2 kcal, *Brom* 45,2 kcal u. *Chlor* 56,9 kcal. Diese Werte stimmen mit den thermodynam. gemessenen gut überein, übertreffen aber diese weit an Genauigkeit. (Naturwissenschaften **14**. 600. Göttingen, Physikal. Inst.) Josephy.

J. E. Verschaffelt, *Über die Entropie der idealen Gase beim absoluten Nullpunkt.* Richtigstellung eines in der Mitteilung von N. de Kolossowsky (Journ. de Chim. physique **22**. 77; C. **1925**. II. 1590) enthaltenen Mißverständnisses. (Journ. de Chim. physique **23**. 238—41.) Cassel.

Edgar Philip Perman und **Trevor Lovett**, *Dampfdruck und Verdünnungswärme von wäßrigen Lösungen.* Teil I. A. *Dampfdruck von wäßrigen Harnstofflösungen.* Die Dampfdrucke konzentrierter *Harnstoff*-Lsgg. werden bei Tempp. von 40,02, 49,99, 60,28, 70,39 u. 80,10° untersucht. Vff. benutzen die Methode von Perman u. Saunders (Trans. Faraday Soc. **19**. 112; C. **1923**. III. 1556). Die DD. fast gesätt. Lsgg. werden bei denselben Tempp. angegeben. Das Gesetz von von Babo, das besagt, daß die Dampfdruckerniedrigung in Beziehung zu der der Lsg. unabhängig von der Temp. für diese gleiche Lsg. ist, trifft für wss. Harnstofflsgg. nicht zu. — Das Mol.-Gew. wird bestimmt u. gefunden, daß in der Formel für N eine kleine Korrektur angebracht werden muß, jedoch sonst der Wert n. ist u. für Harnstofflsgg. keine Hydratation beobachtet werden kann. — B. *Die Verdünnungswärmen konzentrierter Harnstofflösungen bei verschiedenen Temperaturen.* Es wird eine neue Methode beschrieben, um die Verdünnungswärme konz. Lsgg. zu messen (Figur des benutzten App. im Original). Es ergibt sich, daß man die Verdünnungswärme nach dem Kirchhoffschen Gesetz berechnen kann; u. zwar die gesamte Wärme zwischen zwei Konzentrationen irgendwelcher Art u. die Beziehung der Wärme zur Konzentration. — Die Verdünnungswärmen, berechnet aus den Dampfdrucken, stimmen gut mit den direkt beobachteten überein. — Es wird außerdem eine neue Methode vorgeschlagen, um die Löslichkeiten zu bestimmen. Die Affinität von W. für die verschiedenen Lsgg. wurde berechnet. (Trans. Faraday Soc. **22**. 1—19. Cardiff.) Falkenthal.

Isaac Bencowitz und **Henry T. Hotchkiss, jr.**, *Die Dampfdruckerniedrigung als eine Funktion des Sättigungsgrades.* II. (I. vgl. Journ. Physical Chem. **29**. 1432; C. **1926**. I. 1121.) Vff. diskutieren die üblichen Definitionen des Konzentrationsbegriffes von Lsgg. u. kommen zu dem Ergebnis, daß vom physikal.-chem. Standpunkt aus die Bezeichnung der Konz. als „Sättigungsgrad", d. h. als $\frac{\text{Zahl der gelösten Mole}}{\text{Zahl der in der ges. Lsg. gel. Mole}}$ am berechtigsten ist u. am besten zur Konstatierung von Gesetzmäßigkeiten geeignet ist. Im Anschluß an die I. Mitt. (l. c.) geben Vff. für die Dampfdruckerniedrigung einer Lsg. vom Sättigungsgrad S bei der Temp. T den Ausdruck: $\log \Delta P = K(1/T - a[1 - (\log S/b]))$; hieraus ziehen sie die folgenden Verallgemeinerungen: für $S =$ Konst. muß $\delta \log \Delta P/\delta(1/T) = K$ sein u. K unabhängig von S sein. Ferner muß für $\Delta P =$ Konst. $\delta \log S/\delta(1/T) =$ Konst. sein. Hieraus läßt sich für die Dampfdruckerniedrigungen einer gesätt. Lsg. $\Delta P_s'$ u. $\Delta P_s''$ (bei den Tempp. T'' u. T'') die Formel ableiten: $\Delta P'/\Delta P_s'' = \Delta P''/\Delta P_s''$, d. h. die Dampfdruckerniedrigungen einer Lsg. von irgendeinem Sättigungsgrad steht zur Dampfdruckerniedrigung der gesätt. Lsg. in einem konstanten, temperaturunabhängigen Verhältnis. Diese Regel findet sich durch Dampfdruckmessungen an Lsgg. von $NaBr \cdot H_2O$, $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$, K_2CrO_4, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_2SO_4$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, $SrBr_2 \cdot 6H_2O$, $LiCl$, NH_4Cl, KJ, $RbCl \cdot KCl$, $BaBr_2 \cdot 2H_2O$, $ZnSO_4 \cdot H_2O$, $NaBr \cdot 2H_2O$ u. $NaJ \cdot 2H_2O$ bestätigt. Weiterhin wird aus der obigen Grundgleichung die Beziehung: $\Delta P/\Delta P_s = S^h$ abgeleitet, worin ΔP bezw. ΔP_s die Dampfdrucke einer beliebigen bezw. der gesätt. Lsg., S den Sättigungsgrad bedeutet u. $h = K\,a/b$ (Konstanten aus obiger Gleichung) ist. Vff. bestätigen die Richtigkeit auch dieser Beziehung durch ihre Messungen an den erwähnten Salzen. In einer theoret. Diskussion betonen Vff., daß die physikal. chem. Bedeutung der Konstanten K, a u. b noch nicht klar ist, daß aber aus ihren Werten u. denjenigen von $h = K \cdot a/b$ sich Rückschlüsse auf die Natur der Lsgg. werden ziehen lassen. Die Salze lassen sich in 3 Gruppen einteilen. 1. $h < 1$: $NaNO_3$, KNO_3, NH_4Cl, $ZnSO_4 \cdot H_2O$, Na_2SO_4, 2. $h = 1$: $(NH_4)_2SO_4$, $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$, KCl, 3. $h > 1$: NH_4Br, $Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$, $NaBr \cdot 2H_2O$, $NaCl$, KBr, $RbCl$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, KJ, $NaJ \cdot 2H_2O$, $LiBr \cdot 2H_2O$, K_2CrO_4, $NaClO_3$, $BaBr \cdot 2H_2O$, $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$, $LiBr \cdot H_2O$, $NaBr \cdot H_2O$, $LiCl$, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $SrBr \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $COSO_4 \cdot 7H_2O$, $Be_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$. Die Beziehungen sind sehr wesentlich in theoret. Beziehung, soweit die Molekularbedingungen für gesätt. u. ungesätt. Lsgg. ident. sind. Dies ist nur insoweit offensichtlich der Fall, als von Aussalzeffekten u. den zwischen Bodenkörper u. Ionen der gesätt. Lsg. sich vollziehenden Adsorptionsvorgängen abgesehen wird. (Journ. Physical Chem. **30**. 643—57. New York, Univ.) Frankenburger.

E. Reissmann, *Die Temperatur des aus einer Lösung entwickelten Dampfes. Bemerkung zu den Einwendungen von B. Block.* (Vgl. Block, Ztschr. f. angew. Ch. **39** 376; C. **1926**. I. 2888.) (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 770. Dessau.) Jung.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Alberto Scala, *Zusammensetzung kolloidaler Teilchen.* Theoret. Erwägungen über die innere Konfiguration kolloid disperser Teilchen, demonstriert an verschiedenen Figuren u. Tabellen. Prakt. Auswertung in späterer Mitteilung. (Staz. sperim. agrar. ital. **59**. 75—98. Rom.) Grimme.

J. B. Firth und **W. L. Purse**, *Organogele der Kieselsäure. Der Ersatz des Wassers im Hydrogel durch Alkohol.* Vff. bereiten *Kieselsäure*gele durch Fällen von Wasserglaslsgg. mit 3-n. HCl, Auswaschen der NaCl-Lsg. u. Trocknen der Gele. Je nach den Einzelheiten u. der Aufeinanderfolge dieser Prozeduren erhalten sie Gele von 7—33% Gehalt an W. Mit der Absicht, dieses W. möglichst vollständig durch A. zu ersetzen, wird das Gel bei Zimmertemp. längere Zeit wiederholt u. sorgfältig getrockneten A.

verbracht (stat. Methode) oder ein mit A.-Dampf gesätt. trockner Luftstrom über das Gel geleitet (dynam. Methode). Der Gehalt der Gele an W. u. A. wird durch Feststellung der Gewichtszunahme sowie durch Verbrennungsanalysen bestimmt. Es zeigt sich, daß die dynam. Methode bzgl. der Verdrängung des aufgenommenen W. durch A. weitaus wirksamer ist; im günstigsten Fall enstand aus einem ursprünglich 7,53% W. enthaltenden Gel ein solches mit 30,3% Gehalt an A. u. 0,57% Gehalt an W. Vff. sind der Ansicht, daß die letzten Mengen W. von dem Gel besonders hartnäckig festgehalten werden, glauben aber, daß GRAHAMs früherer Befund von einer quantitativen Verdrängung des W. durch A. bei Auswahl besonders geeigneter Gele u. genügend langer Behandlung nach der stat. Methode sich wird reproduzieren lassen. (Journ. Physical Chem. **30**. 617—19. Nottingham, England, Univ.) FRANKENBURGER.

W. O. Kermack und **W. T. H. Williamson**, *Die anomale Flockung von Ton.* Nach Ansicht der Vff. können die Verss. von JOSEPH u. OAKLEY (vgl. S. 172) nicht über die anomale Flockung von *Ton* entscheiden, da die Verss. mit reinem Ton gemacht wurden, u. anomale Flockung nur bei Ggw. kolloidaler SiO_2 auftritt. Mit Suspensionen von *Kaolin* haben Vff. in alkal. Lsg. durch Ca-Ionen nach Zugabe kleiner Mengen kolloidaler SiO_2 anomale Flockung erhalten, ohne Zusatz nicht. Ein ähnlicher Effekt wurde nach 24 Stdn. auch mit CsCl gefunden, mit NH_4- u. K-Salzen waren noch längere Zeiten nötig. Der Effekt scheint mit der flockenden Wrkg. der Kationen auf kolloidale SiO_2 bei $p_H > 7$ in Beziehung zu stehen. (Nature **117**. 824. Edinburgh, Royal Coll. of Physicians' Labor. u. Coll. of Agriculture.) JOSEPHY.

Gilbert Flumiani, *Kolloidchemische Untersuchung über das Photopolymerisationsprodukt von Vinylchlorid.* Das Photopolymerisationsprod. des *Vinylchlorids* ist ein chem. einheitlicher Körper der Zus. $(CH_2\text{-}CHCl)_n$, nicht hygroskop. u. zers. sich an der Luft bei 120°, in CO_2-Atmosphäre bei 140°; seine Lsgg. in gewissen organ. Lösungsmm. sind typ. kolloid. Verss. des Vfs. u. von **J. Marek**, sein Mol.-Gew. in Chlf., Aceton, Campher, Bzl., Monobrombenzol u. a. zu bestimmen, gaben keine reproduzierbaren Werte. Die molekulare Gefrierpunktsdepression E u. das opt. Verh. der Lsgg. in Nitrobenzol, Acetophenon, Phenanthren u. Naphthalin ist von der Herstellungsart u. dem Alter der Lsgg. abhängig. In Lsgg., die durch direktes Auflösen des Photoprod. gewonnen wurden, sinkt die durch geeignete therm. Vorbehandlung erreichbare maximale E mit zunehmender Konz., durch Verd. konz. Gallerten gewonnene Lsgg. geben höhere E-Werte als die direkt bereiteten. Ultramkr. Beobachtung zeigt, daß in beiden Fällen die Größe der Kolloidteilchen u. die B. sekundärer Strukturen mit der Verd. zunimmt; der Tyndalleffekt ist in den durch Verd. hergestellten Lsgg. merklich intensiver, nimmt mit der Konz. zunächst zu, ist in dickflüssigen Lsgg. am stärksten, in den Gelen kaum noch wahrnehmbar. Vf. nimmt an, daß in letzteren die Teilchen sehr dicht u. infolge der molekularen Anziehungskräfte raumgitterförmig angeordnet sind, wobei jedes Teilchen von einer Hülle von Molekeln des Lösungsm. umgeben ist. Durch Verd. wird die Kohäsion zwischen den Submikronen u. die Stabilität der umgebenden Flüssigkeitshülle verringert, was zu zunehmender oscillierender Bewegung u. Vereinigung der freier gewordenen Teilchen zu größeren Micellen führt. Die Stabilität der Flüssigkeitshülle ist ferner von der Art der Fl. abhängig. Die kleinsten Teilchen, denen etwa die Zus. $(CH_2 \cdot CHCl)_{32}$ zukommt, scheinen unter sich gleichartig zu sein. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 221—30. Zagreb, Kgl. Techn. Hochschule.) KRÜGER.

R. O. Herzog und **D. Krüger**, *Über die Dispergierbarkeit organischer Kolloide.* Während bei der *Cellulose* die einmal zu einem Krystall zusammengefaßte Anzahl von C_6-Gruppen gegenüber der Dispergierungsfähigkeit des Lösungsm. beständig ist, verhält sich *Kautschuk* in manchen Lösungsmm. anders, wie z. B. in *Bzl.* In diesem Lösungsmittel macht die Dispergierbarkeit des Kautschuks nicht bei den Primärteilchen Halt, sondern sie geht annähernd bis zu molekularen Dimensionen; in nicht entharztem Kautschuk ist anscheinend der Zusammenhang der Teilchen fester. Dieses Verh. ent-

spricht der Tatsache, daß man die Bauelemente des Kautschuks erst durch mechan. Hilfe (Zug) zur Orientierung, d. h. in eine stabile Lagerung bringen kann, während Cellulose relativ leicht krystallisiert, sobald einmal die C_6-Reste zusammengetreten sind. Demnach sind die Affinitäten, die die Zuckerreste im Polysaccharid zusammenhalten, stärker als die von der Doppelbindung des KW-stoffs ausgehenden Kräfte. (Naturwissenschaften **14**. 599. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie.) JOSEPHY.

Ch. Dhéré, *Einfluß der Abkühlung auf einige physiologische Kolloide im Sol- oder Gelzustand.* Angaben über das Verh. von *Hämoglobin* u. seiner Abkömmlinge bei Abkühlung u. Auftauen unter Berücksichtigung von Demineralisationsvorgängen. (Arch. di scienze biol. **7**. 278—85, 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 758. Freiburg, Schweiz. Physiol. Inst. Ref. RHODE.) OPPENHEIMER.

W. Kopaczewski und **W. Szukiewicz**, *Periodizität kolloidaler Reaktionen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1530; C. **1926**. I. 173.) Die Eigenschaften eines *Na-Oleatsols* sollen sich period. verändern. Eine frisch dargestellte Lsg. begünstigt das Emporsteigen anderer Kolloide an Filtrierpapierstreifen u. fällt dann sowohl die positiven wie die negativen Kolloide aus. Nach 3 Tagen tritt eine Verstärkung dieses Verhaltens ein, nach 5 Tagen wird es vermindert, um von neuem anzusteigen, bis eine Lsg. nach 25 Tagen die Kolloide vollständig fällt. Die physikal. Eigenschaften des Sols sollen sich auch period. ändern. Graph. Darst. derselben. Nach Ansicht des Vf.s ist diese Periodizität für den kolloiden Zustand typ., so daß bei Angaben über die Eigenschaften dieser Stoffe eine Altersangabe nötig wäre. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1276—78.) ENSZLIN.

A. Gyemant, *Größenverteilung in dispersen Systemen.* Der Grad der Verteilung in dispersen Systemen wird durch die folgenden Faktoren bestimmt: 1. durch die Grenzflächenspannung zwischen disperser u. dispergierender Phase, die eine Vereinigung der Teilchen anstrebt. 2. durch die elektr. Ladung u. Solvatation, die im Sinne einer Zerteilung wirken. Für die Abhängigkeit der Verteilung der Teilchengröße von diesen drei Faktoren wird eine mathemat. Theorie entwickelt. Die Aggregierung zweier zusammenstoßender Teilchen erfolgt, wenn die Summe der Krümmungen der anstoßenden Teilchen einen bestimmten Grenzwert überschreitet, dessen Abhängigkeit von den drei oben erwähnten Faktoren abgeleitet wird. Im stabilen Zustand sind mehrere Teilchengrößen vorhanden, die sich steil um einen Mittelwert ordnen, der mit dem genannten Grenzwert in einfachem Zusammenhang steht. Die Verwendbarkeit der abgeleiteten Formeln wird zahlenmäßig geprüft. (Ztschr. f. Physik **36**. 457—66.) ST.

Victor Cofman, *Die „Gasgesetze" in Oberflächenlösungen.* Zu der Diskrepanz der Ergebnisse von ADAM u. JESSOP (Nature **117**. 484; C. **1926**. I. 3388) einerseits u. denen von MARCELIN (Ann. de Physique [10] **4**. 459; C. **1926**. I. 2890) andererseits über die Anwendbarkeit der Gasgesetze auf Oberflächenlsgg. von Ölsäure zeigt Vf., daß die Energiebeziehungen solcher Oberflächenhäutchen nicht als Funktion der Temp. allein dargestellt werden können. Die Energiebeziehungen von Filmen sollten vielmehr durch die Oberfläche, den Oberflächendruck u. das Potential E der Oberflächenenergie ausgedrückt werden. Eine „ideale" Haut oder ein „ideales" Kolloid, das nur zweidimensional gedacht ist, müßte nach Vf. der Gleichung $F A = k E$ gehorchen, F = Druck, A = pro Mol. eingenommene Fläche. Demnach müssen diese Oberflächenlsgg. nicht thermodynam., sondern elektrodynam. behandelt werden. (Nature **117**. 755—56. Chicago [Ill.], ARMOUR and Co.) JOSEPHY.

L. Abonnenc, *Im elektrischen Feld gebildeter Tropfen.* Das elektr. Feld beeinflußt die Tropfenzahl erstens durch das Hervorbringen einer elektr. Ladung auf der Oberfläche des Tropfens, zweitens dadurch, daß der Tropfen, dessen DE. größer als die der umgebenden Luft ist, zum Ort des stärksten Feldes angezogen wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1031—33.) BIKERMAN.

A. Dumanski und **A. Kniga**, *Die Anwendung des Tyndalleffektes zur Bestimmung der Kataphorese an ungefärbten Solen.* Vff. messen die kataphoret. Geschwindigkeit kolloider Teilchen von SiO_2, *Zinnsäure*, $Al(OH)_3$, *Gelatine, Agar* u. *Stärke* im Burtonschen App., indem sie die Trennungsfläche W.-Sol mit Hilfe des Tyndalleffektes sichtbar machen. Die Anwendung der gleichen Methode durch KRUYT (Kolloid-Ztschr. **37**. 359; C. **1926**. I. 1853) war den Vff. nicht bekannt. (Kolloid-Ztschr. **39**. 40—41. Woronesch, Landwirtschaftl. Inst.) KRÜGER.

Guido Ajon, *Osmose anorganischer Substanzen.* Die Verss. an Na-Salzen u. NH_4OH usw. berechtigen zu dem Schlusse, daß das Daltonsche Gesetz für Gasgemische auch auf Lsgg. anwendbar ist. (Riv. It. delle essenze e profumi **8**. 1—3. 22—23. Acireale.) GRIMME.

Runar Collander, *Über die Permeabilität von Kollodiummembranen.* Es wird die Permeabilität von NH_3, H_2O_2, *Methylalkohol, Ameisensäure, Formamid, Phenol, Essigsäure, A., Monochloressigsäure, Propionsäure, Harnstoff, m-Nitrophenol*, HNO_3, *Glykolsäure, Äthylenglykol, Malonsäure, Milchsäure, Oxalsäure*, HCl, *Weinsäure, Glykokoll, Isobutylalkohol, Valeriansäure, Isoamylalkohol, Bernsteinsäure, Chinasäure, Isovaleramid, Methyläthylmalonsäure, Methylenblau*, H_3PO_4, H_2SO_4, *Äpfelsäure, Citronensäure, Antipyrin, Mannit, Rohrzucker*, KCl, $NaCl$, NH_4Cl, $CaCl_2$, $BaCl_2$, K_2SO_4, K_2CrO_4 durch dichte, auch für echt gel. Stoffe beschränkt durchlässige *Kollodium*membranen untersucht. Die Membranen werden durch vollständiges Eintrocknen der Ä.-A.-Lsg. gewonnen (Permeabilitätsgrad I.); zur Erhöhung der Permeabilität wird ein Teil nach dem Brownschen Verf. (Biochemical Journ. **9**. 591. [1915]; C. **1916**. II. 1102) mit 68 bezw. 80%ig. A. nachbehandelt (Permeabilitätsgrade II. u. III.). Als Maß der Permeabilität wird die bei gleicher Versuchsanordnung u. -temp. konstante Größe $k = c_2/(c_0 - c_2)\,t$ (c_0 = Anfangskonz., c_2 = Konz. auf der entgegengesetzten Seite der Membran nach der Zeit t) betrachtet, wobei t so kurz sein muß, daß sich das Konzentrationsgefälle nicht zu stark verändert hat. Wird die Permeabilität der Membranen 3. Permeabilitätsgrades für NH_3 gleich 100 gesetzt, so beträgt sie für die Membranen 2. u. 1. Permeabilitätsgrades ca. 75 bezw. 25. Nimmt man an, daß die Mol.-Refr. das wahre Vol. der in einem Mol. enthaltenen Molekeln angibt, so zeigt sich, daß die Permeabilität im wesentlichen von der Molekelgröße abhängt; Verbb., deren Mol.-Refr. ca. 24 übersteigt, dringen nicht mehr durch Membranen 1. Permeabilitätsgrades, Methylenblau auch nicht mehr durch diejenigen 3. Permeabilitätsgrades. Einzelne Abweichungen sind durch Hydratation, die besonders hohe Permeirgeschwindigkeit des Phenols u. m-Nitrophenols durch ihre Löslichkeit in der Membran zu erklären; Verss. ergeben, daß Kollodiummembran m-Nitrophenol aus wss. Lsg. beträchtlich aufnimmt u. an reines W. nur schwer wieder abgibt, Essigsäure u. Milchsäure dagegen wenig oder garnicht. Mit zunehmendem Mol.-Vol. nimmt die Permeirgeschwindigkeit viel schneller ab als der Koeffizient der freien Diffusion u. zwar um so mehr, je dichter die Membran ist, was auf die Siebwrkg. der Membran zurückgeführt wird. Vf. hält, trotzdem die Analogie nicht vollständig ist, an der Bezeichnung „Molekülsieb" fest; die Abstufung der Permeirgeschwindigkeit hängt mit Unterschieden in der Porengröße zusammen. Die Oberflächenaktivität der permeirenden Verb. spielt keine bedeutende Rolle. Die Durchlässigkeit der Kollodiummembran für *W.* ist viel geringer als die von Kupferferrocyanidmembranen u. entspricht etwa dem Mol.-Vol. des W. Die starken Säuren permeiren sehr langsam; k fällt in der Reihenfolge $HNO_3 > HCl > H_3PO_4 > H_2SO_4$. Die Unterschiede der Permeirgeschwindigkeiten von Elektrolyten mit gleichem Anion ist bei gleichzeitigem Permeiren ebenso groß oder größer, als beim successiven Permeiren; die verschiedenen Permeirgeschwindigkeiten der Kationen beruhen also nicht auf einer spezif. Beeinflussung der Membransubstanz, sondern hängen von dem Ionenvolumen ab. (Societas Scientiarum Fennica. Commentationes biologicae **1926**. 48 Seiten. Sep. Helsingfors, Univ.) KRÜGER.

John Manning, *Herstellung von Nickelmembranen für Ultrafiltration.* Durch elektrolyt. Abscheidung von *Ni* auf Ni- oder Phosphorbronzegaze werden Membranen hergestellt, die für Ultrafiltrationen bei höheren Tempp. u. in Ggw. organ. Lösungsmm. brauchbar sind. Die aus Bädern von 120 g $NiSO_4$, 22,5 g NH_4Cl u. 15 g $B(OH)_3$ im l bei niedriger Stromdichte erhaltenen Membranen sind sehr dicht u. für die Filtration solvatisierter organ. Kolloide nicht geeignet. Porösere Membranen werden aus $NiCl_2$-haltigen Bädern, die am wenigsten brüchigen bei Acetatzusatz (z. B. 100 g $NiSO_4$, 80 g $NiCl_2$, 20 g $NaC_2H_3O_2 \cdot 3\,H_2O$ u. 1500 g W.) erhalten. Die Porengröße betrug je nach der Badzus. 50—300 $\mu\mu$. — Bei der Ultrafiltration von *Na-Stearat* fand keine wesentliche Membranhydrolyse statt. *Gelatine* wird aus 0,5%ig. Lsg. bei 16° zurückgehalten, während sie bei 45° fast vollständig durchgeht. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1127—32. London, Kings Coll.) KRÜGER.

P. Rehbinder, *Wasser als oberflächenaktiver Stoff. Oberflächenaktivität und Adsorptionskräfte.* II. (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **111**. 447; C. **1924**. II. 2454.) Vf. mißt die *Oberflächenspannungen* wss. Lsgg. von $AgTl(NO_3)_2$, $AgNH_4(NO_3)_2$, $AgNO_3$, KNO_2, K_2CO_3 u. NH_4NO_3 bei möglichst hohen Konzz., zuweilen bis 100% Salz, u. teils bei verschiedenen Tempp. Es zeigt sich, daß in den untersuchten Salzlsgg. die Adsorption des W. in der Oberflächenschicht sich nach der Gleichung der asymptot. Adsorptionsisotherme vollzieht. Die Oberflächenspannung σ des reinen Salzes wird durch Wasserzusatz nach der Gleichung $\sigma = \sigma_0 - b \log_\varepsilon (a\,c + 1)$ erniedrigt. An dem Beispiel wss. Salzlsgg. zeigt Vf., daß im allgemeinen eine der zwei Lösungskomponenten oberflächenaktiv ist, u. wenn man diese als die gelöste betrachtet, so werden die $\sigma - c_{\text{akt.}}$-Kurven in allen Fällen eine gleiche typ. Form. haben, welche man aus der Gleichung der asymptot. Adsorptionsisotherme ableiten kann. Im Falle zweier Komponenten, W. u. oberflächenakt. Substanz, welche in allen Verhältnissen mit W. mischbar ist, kann man, wenn als Lösungsm. die oberflächenakt. Substanz angenommen u. die Änderung seiner σ untersucht wird, das W. als typ. inakt. Stoff ansehen, der die σ linear erhöht. Für ungesätt. u. gesätt. Wasserschichten (akt. u. inakt. Gebiet) erhält Vf. die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für Schichten aus in wss. Lsg. oberflächenakt. Substanzen, z. B. Fettsäuren u. Alkoholen. Es scheint nach Vf. experimentell nachgewiesen zu sein, daß von zwei Lösungskomponenten immer diejenige oberflächenakt. ist, welche die kleinste DE. in der M. besitzt. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 103—26. Moskau, Inst. f. Phys. u. Biophys.) ULMANN.

J. Ma. Clavera, *Die Adsorption des Arsentrioxyds durch kolloides Eisenoxyd und Ferrimagnesiumhydroxyd.* Es werden die in der span., portugies., argentin., französ. u. amerikan. Pharmakopöe vorgeschriebenen Kolloide untersucht. Die in den verschiedenen Ausgaben verschiedenen Angaben werden zusammengestellt. Vf. arbeitet mit einer mit etwas NaOH versetzten, aber nicht alkal. Lsg. von 1,32 g As_2O_3 im Liter, die wie üblich titriert wird. Den Lsgg. wird $NaHCO_3$ zugesetzt, sie werden bei 38° geschüttelt u. die klare Fl. nach 24 Stdn. titriert. — I. Präparat nach der span. Pharmakopöe aus $FeCl_3$ u. $NaHCO_3$ (0,0075 g Fe_2O_3 im ccm). x = absorbierte, c = ursprüngliche Menge As_2O_3; für 0,045 g Fe_2O_3 bei 38° gilt die Formel $x = 0{,}078\,(c - x)^{0{,}33}$. Das durch Kochen erhaltene Präparat von Eisenmagnesiumhydroxyd zeigt keine Adsorption; vermeidet man das Kochen, so erhält man mit dem aus Ferrisulfat hergestellten Kolloid eine Adsorption nach der Formel $x = 0{,}015\,(c - x)^{0{,}51}$. Die Adsorption wird durch die Art des Schüttelns wenig verändert, sie steigt mit der Temp. u. namentlich mit der alkal. Rk. der Lsg. — II. Präparate nach anderen Pharmakopöen, mit NH_3 gefällt, teils aus $FeCl_3$, teils aus $Fe_2(SO_4)_3$, wobei bald die eine, bald die andere Lsg. zugegossen wird. Fügt man Ammoniak zur $Fe^{\cdots}$-Lsg., so adsorbiert das Kolloid stärker; die aus Chlorid gewonnenen Präparate sind aktiver als die aus Sulfat hergestellten. Die Adsorption ist stets größer, wenn man die As_2O_3-Lsg. in die kolloiden Lsgg. gießt als umgekehrt. Die mit NH_3 hergestellten Kolloide sind

aktiver als die span., mit Hilfe von $NaHCO_3$ gewonnenen. Die Kurven sind an sich ähnlich. — Die mit MgO-Brei hergestellten Präparate sind an sich nicht viel aktiver als die anderen, doch verstärkt die alkal. Rk. des MgO die Wrkg. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 168—89. Madrid, Hyg. Inst.) W. A. ROTH.

René Dubrisay, *Versuche über die Adsorption.* Durch Verss. mit einem geeigneten App. gelang es, den Beweis für die Behauptung zu erbringen, daß an der Grenzfläche von *Benzin-Seifenlsgg.* durch den Zusatz eines Elektrolyten, welcher an u. für sich die Löslichkeit der Seife in W. herabsetzt, die Konz. desselben durch Adsorption an der Grenzschicht der Fll. erhöht wird. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 1142; C. **1926**. I. 2890). Graph. Darst. der Ergebnisse. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1217 bis 1219.) ENSZLIN.

A. Demolon, *Adsorption und Mobilisierung des Kaliumions in den kolloiden Tonen.* Verss. über die Adsorption des K˙ an verschieden vorbehandelten Tonen ergaben, daß dasselbe durch Umsetzung des $CaCO_3$ mit den Aluminosilicaten u. Austausch des Ca gegen K gebunden wird. Vollständig entkalkter Ton bindet aber ebenfalls noch K. Es findet dann ein Austausch des Fe u. Al statt. Das Freimachen des K aus den Tonen für die Pflanzenernährung wird durch verschiedene Faktoren beeinflußt. Durch Ca in Form von $CaSO_4$, $Ca(NO_3)_2$ usw. erfolgt wiederum ein Freimachen des gebundenen K. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1235—38.) ENSZLIN.

A. Frumkin und **A. Obrutschewa**, *Einfluß des elektrischen Feldes auf die Adsorption neutraler Moleküle.* (Vgl. FRUMKIN, Ztschr. f. Physik **35**. 792; C. **1926**. I. 3130). Vff. verfolgen die Adsorption von *Caprylsäure* an *Silberjodid*, das bei einem Überschuß von Jodionen negativ geladen ist, bei verschiedener Konz. der Lsg. an KJ. Die Oberflächenspannung wurde nach jedem KJ-Zusatz stalagmometr. gemessen. In der Nähe des Neutralisationspunktes wird das Maximum der Adsorption der Caprylsäure an dem ausgeschiedenen AgJ erreicht. Das genaue Maximum liegt etwas in der Richtung des KJ-Überschusses hin verschoben, analog dem Maximum der Elektrocapillarkurven bei der Adsorption an Hg-Oberflächen. (Nature **117**. 790. Moskau, Karpow Chem. Inst.) JOSEPHY.

Marinesco, *Adsorption an große Moleküle in Lösung.* Organ. Farbstoffe, wie *Rhodamin* (*B extra*) u. ähnliche enthalten in Lsg. eine Schicht des Lösungsm. um sich. Es wird nun versucht, einen Zusammenhang zwischen der Viscosität der Suspension u. der Fl. zu finden. Es ergab sich, daß das Mol. von einer monomolekularen Schicht umgeben ist, in welcher das adsorbierte Lösungsm. festgehalten wird. Außerdem spielt die Polarität der Moll. des Lösungsm. eine große Rolle. Das Vol. eines Grammol. V_E in Lsg. ist eine lineare Funktion des Molekularvol. des Lösungsm. w. $V_E = C_w + V_S$ V_S ist das Vol. eines Grammol. im festen Zustand. Für Rhodamin wird C in verschiedenen Lösungsmm. annähernd 12, nur für Methylalkohol = 16,9. Für *Eosin* ist $C = 16$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1149—51.) ENSZLIN.

H. Freundlich und **H. Neukircher**, *Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Viscosität und Elastizität von Gelatinelösungen.* (Vgl. FREUNDLICH u. SCHALEK, Physikal. Ztschr. **108**. 153; C. **1924**. II. 2077.) Die Durchfließgeschwindigkeit 0,5%iger Gelatinelsgg. im Bereich von ca. p_H 0,5—8 wird im Hessschen App. mit Unterdruck gemessen, die Durchlaufgeschwindigkeit, gegen reines W. verglichen, (proportional $b_2 \cdot p$) auf der Ordinate, der Unterdruck (p) auf der Abszisse aufgetragen. Ist die Fl. nicht nur zäh, sondern auch elast. u. zeigt sie somit Abweichungen vom Poiseuilleschen Gesetz, so geht die Kurve, falls sie eine Gerade bleibt, nicht mehr durch den Nullpunkt, sondern schneidet die Abszissenachse, d. h. auch bei einem gewissen endlichen Druck erfolgt infolge elast. Kräfte kein Ausfließen. Dann ist der Kotangens des Winkels, den die Gerade mit der Abszissenachse bildet, ein Maß für die Viscosität, der Ausschnitt auf der Abszissenachse ein Maß für die Elastizität. Die so abgetrennte Elastizitäts-p_H-Kurve zeigt ein vielfaches Auf und Nieder, aber in-

sofern Übereinstimmung mit der Viscositätskurve, als im isoelektr. Punkt ein Minimum u. anschließend im sauren Gebiet ein Maximum liegt. (Kolloid-Ztschr. **38**. 180—84. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst.) GERNGROSS.

B. Anorganische Chemie.

J. D'Olieslager, *Über die Bildung von Ozon unter der Wirkung von α-Teilchen.* Die Arbeit bezweckt, den Mechanismus der B. von O_3 aus O_2 durch α-Strahlen näher aufzuklären. Im Anschluß an die Verss. von LIND (Monatshefte f. Chemie **33**. 295; C. **1912**. I. 1653) wird das Verhältnis $R =$ Zahl der gebildeten Ozonmoleküle : Zahl der im Sauerstoff durch die α-Strahlen gebildeten Ionenpaare bestimmt. Vf. weist zunächst darauf hin, daß bei LIND die Werte für R zwischen 0,09 u. 0,51 schwanken. Die eigenen Verss. werden teils in ruhendem, teils in strömendem Gas ausgeführt. Vf. findet für R ebenfalls keinen konstanten Wert. R ist in ruhendem Gas stets kleiner als in strömendem; Vf. weist ferner nach, daß α-Strahlen auch eine Zers. des gebildeten O_3 herbeiführen. Als Erklärung für die Inkonstanz der Werte nimmt Vf. daher an, daß sich stets eine gewisse Gleichgewichtskonz. an O_3 einstellt, die von der Stärke der Strahlung, Strömungsverhältnissen u. vielleicht noch anderen Bedingungen abhängig ist. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] **11**. 711—24. 1925.) ST.

Erwin Wendehorst, *Über das Ammoniumselenid.* Es wurden die Methoden zur Darst. von $(NH_4)_2Se$ von BINEAU (Ann. Chim. et Phys. **67**. 230 [1838]) u. LEHNER (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 77 [1898]) nachgeprüft u. letztere für falsch befunden. In einem besonderen App. wurde H_2Se hergestellt u. gereinigt u. mit NH_4OH in einer Waschflasche in einer N_2-Atmosphäre unter Eiskühlung zur Rk. gebracht. Es bildeten sich farblose Krystalle von $(NH_4)_2Se$, welche nach NH_3 u. H_2Se riechen, zerfließlich u. in W. u. Alkalien ll. sind. In diesen Lsgg. findet rasche Oxydation zu NH_3, H_2O u. Se statt. Die Rk. des $(NH_4)_2Se$ ist stark alkal. Die Lsg. verhält sich gegen Metallsalze wie $(NH_4)_2S$. Wurde das Reaktionsgefäß nicht gekühlt, so entstanden Verbb. mit einem höheren Gehalt an NH_3. Die Analysen entsprachen manchmal der Verb. $(NH_4)_2Se \cdot 2NH_3$, welche äußerst labil ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 263—68. Braunschweig, Techn. Hochschule.) ENSZLIN.

Herman V. Tartar und **Melville F. Perkins**, *Eine Laboratoriumsuntersuchung über Stickstoffbindung im Hochspannungsbogen.* Vff. beschreiben einen Lichtbogenofen, der aus einer zentral gelegenen, stabförmigen Elektrode u. einer hohlkegelförmigen, darübergestülpten Gegenelektrode besteht; der Transformator wird primär mit 110 Volt Spannung u. etwa 3 KW eines 60-period. Wechselstroms betrieben. Vff. arbeiten sowohl mit einmaligem Gasdurchgang als auch im Kreislauf; die Verss. werden sowohl bei Atmosphärendruck als auch vermindertem Druck der den Ofen durchströmenden Luft ausgeführt. Hohe Gasgeschwindigkeiten ergeben eine hohe Ausbeute an gebundenem N_2 pro KWH, jedoch geringere prozentuale Ausbeuten; extrem hohe Geschwindigkeiten wirken in beiden Beziehungen ungünstig. Verminderter Druck ergibt bei Wahl einer Strömungsgeschwindigkeit, die bzgl. der bei Atmosphärendruck erzielten Ausbeuten günstig ist, sowohl für den prozentualen Gehalt der Abgase an gebundenem N_2 als auch für den Gewinn von gebundenem N_2 pro KWH schlechtere Resultate. Eine Unters. über die mit verschiedenem N_2/O_2-Gemischen u. Hochspannungsbögen verschiedener Stromstärken erreichbaren Gleichgewichte erweist, daß das Massenwirkungsgesetz angewendet werden kann. Die Tempp., bei denen die Gleichgewichte „festgefroren" werden können, zeigen, daß die Abkühlung aus dem „wirbelnden" Bogen heraus sehr wirksam ist. Vff. zeigen, daß eine Berechnung der Stickoxydmengen möglich ist, die sich nach mehrmaligem Durchgang eines N_2/O_2-Gemisches durch einen Hochspannungsbogen bilden. Die theoret. Maximalkonz. von Stickoxyd, die sich in einem mit 60 g HNO_3/KWH arbeitenden Lichtbogen aus Luft

von Atmosphärendruck u. Zimmertemp. erzielen läßt, wird auf Grund experimenteller Feststellungen berechnet. Ggw. von W.-Dampf in der Frischluft vermindert sowohl die elektr. als auch die prozentualen Ausbeuten von Stickoxyden. (Journ. Physical. Chem. **30**. 595—616. Washington, Univ.) FRANKENBURGER.

F. J. Nellensteyn, *Die Modifikationen des amorphen Kohlenstoffs.* Erwiderung zu den Ausführungen von HONIG (Chem. Weekblad **23**. 66; C. **1926**. II. 11). (Chem. Weekblad **23**. 134—35. Delft, Techn. Hochsch.) GROSZFELD.

Pierre Jolibois, Henri Lefebvre und **Pierre Montagne**, *Zersetzung der Kohlensäure durch kondensierten Funken bei niedrigem Druck.* (Vgl. JOLIBOIS, C.r.d.l'Acad. des sciences **181**. 608; C. **1926**. I. 1236 u. S. 548). Ein Kondensator von ca. 2 Mikrofarad Kapazität wurde durch CO_2 entladen. Der Anstieg des Gasdruckes zeigte den Dissoziationsgrad ($2CO_2 = 2CO + O_2$) an. Die Form des Funkens, sowie die erreichte Dissoziation hängt von den Elektroden nicht ab. Die Adsorption der Gase durch die Gefäßwände u. die Elektroden kann neben den durch die Dissoziation hervorgerufenen Druckänderungen vernachlässigt werden. Ca. 20 Entladungen von ca. 2500 V genügten, um eine für die gegebenen Bedingungen maximale Dissoziation zu erreichen. Bei geringer Selbstinduktion der äußeren Stromleitung erreichte der Dissoziationsgrad 90%. Der auf die chem. Rk. verbrauchte Bruchteil der elektr. Energie betrug beim ersten Funken ca. 20%, nach den 20 ersten Funken ca. 2%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1026 bis 1028.) BIKERMAN.

G. N. Lewis, *Wasserstoff als Anion.* Kurze Entgegnung auf den Protest von ARMSTRONG (vgl. S. 12) gegen elektronegativen Wasserstoff. (Nature **117**. 824. Berkeley [Cal.].) JOSEPHY.

D. Raquet, *Beitrag zum Studium der Erdalkalimetalle. Darstellung reiner Salze des Bariums, Calciums und Strontiums.* Auszug aus der Diplomarbeit (Lille 1923) des Vf. Reine Salze des *Ba* kann man durch Umkrystallisieren herstellen. Eine bessere Reinigung erreicht man über das $BaCrO_4$. Das reine $BaCrO_4$ löst man in HCl, reduziert mit H_2S u. fällt mit $BaCO_3$ oder reduziert u. fällt gleichzeitig mit BaO_2. Andere Salze stellt man über das $BaCO_3$ her. — Bei der Herst. reiner Ca-Salze verfährt man zur Entfernung des Ba wie beim Sr nach der Vorschrift von CARON u. RAQUET (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 493; C. **1908**. I. 1965.) Zur Entfernung des Sr behandelt man zunächst mit $CaSO_4$, fällt dann mit Ammoniumchromat in Ggw. von A.; nach dem Abdestillieren des A. gießt man langsam in der Kälte die Lsg. in Na_2CO_3-Lsg., wodurch man nach dem Auswaschen reines $CaCO_3$ erhält. — Zur Herst. reiner *Sr*-Salze fällt man mit Ammoniumchromat vor, filtriert, fällt mit Ammoniumchromat, wäscht den Nd. mit A. (60°) aus u. zersetzt in der Kälte mit Na_2CO_3-Lsg. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **8**. 161—62. Lille.) JUNG.

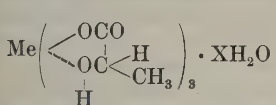
John Packer und **Albert Cherbury David Rivett**, *Das binäre System Bariumjodid-Wasser.* Vff. untersuchen das binäre System BaJ_2-W. zwischen der eutekt. Temp. —33,5° u. 120°. Es treten folgende Bodenkörper auf. Eis, $2\,BaJ_2 \cdot 15\,H_2O$, $BaJ_2 \cdot 2\,H_2O$ u. $BaJ_2 \cdot H_2O$, die Übergangspunkte liegen bei 33,5°, 25,7° bezw. 98,9° u. 56,0%. 68,9% bezw. 73,4% BaJ_2. Hexa- u. Heptahydrate existieren nicht. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1061—62. Melbourne, Univ.) KRÜGER.

C. Matignon und **J. Cathala**, *Einwirkung des Phosgens auf Berylliumoxyd.* Berichtigung der Druckfehler in der früheren Abhandlung (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 1066; C. **1926**. I. 2449) u. Anerkennung der Priorität von CHAUVENET (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 87; C. **1911**. I. 706). (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 601.) BIKERMAN.

J. A. Harris, L. F. Yntema und **B. S. Hopkins**, *Das Element der Ordnungszahl 61; Illinium.* Die Eigenschaften der Salze von Neodym u. Samarium u. vor allem die Regel von MOSELEY haben schon lange erkennen lassen, daß zwischen diesen beiden Elementen noch ein Element fehlt, das Element mit der Ordnungszahl *61*. Vff. haben

dieses Element in dem Rückstand des Monazitsandes nach Entfernung von Th u. Ce gesucht. Die seltenen Erden wurden als Doppelmagnesiumnitrate fraktioniert auskrystallisiert. Reines Nd-Mg-Doppelnitrat u. Sm-Mg-Doppelnitrat wurden auf ihr infrarotes u. ultraviolettes Bogenspektrum u. Röntgenspektrum hin untersucht. Die ersten beiden lieferten zwar gemeinsame Linien der beiden Verbb., aber mit dem Röntgenspektrum ließ sich darin das Element 61 nicht nachweisen. Es war zu erwarten, daß das Bromat des Elementes 61 weniger l. ist als das des Nd. Das Nd-reiche Material wurde daher in Bromat übergeführt. In den Absorptionsspektren der Lsgg. traten nach wiederholter Rekrystallisation in einigen Fraktionen die beiden Banden bei 5816 u. 5123 Å, die in angeblich reinem Nd sehr schwach waren, deutlicher auf u. wurden stärker als die übrigen Nd-Banden. Die Röntgenspektrumanalyse bestätigte die Zugehörigkeit dieser Banden zu dem Element 61. Als Mittel von 5 Bestst. ergab sich die L_{α_1}-Linie des Elements 61 zu 2,2781 Å, eine Best. der L_{β_1}-Linie lieferte 2,0770 Å. Die L_{β_3}-Linie war schwach angedeutet. — Die Vff. haben dem Element 61 den Namen *Illinium* (nach dem Staat Illinois) gegeben. Es muß sehr selten sein. Die Löslichkeit seines Magnesiumdoppelnitrats kommt der des entsprechenden Nd-Salzes sehr nahe. (Nature **117**. 792—93. Science **63**. 575—76. Urbana [Ill.], Univ.) JOSEPHY.

G. Jantsch, *Über die Salze der seltenen Erden mit Oxycarbonsäuren.* II. Mitt. *Über die Lactate der seltenen Erden.* (I. vgl. JANTSCH u. GRÜNKRAUT, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **79**. 305; C. **1913**. I. 780.) Vf. berichtet über eine Reihe von Lactaten von La, Pr, Nd, Sm, Gd u. Y. Beim La-Salz gelang es zwei Hydrate zu erhalten, doch scheinen die Lactate der anderen seltenen Erden ebenfalls verschiedene Hydrate zu bilden, deren wasserreichere Formen sehr viel löslicher sind u. deren Umwandlungspunkt tiefer liegt, als bei den Hydraten des La-Lactates (hier bei 13°). Die Best. der Löslichkeit bei 20° ergab die Reihenfolge, vom wl. Salz begonnen: Y, Gd, Sm, Nd, Pr u. La. Zur Entscheidung ob die Lactate ebenso wie die Glykolate als innere Komplexsalze aufzufassen sind, mißt Vf. die elektrolyt. Leitfähigkeit ihrer wss. Lsgg. Die Resultate werden tabellar. gebracht. Danach sind die Lactate noch etwas weniger dissoziiert als die Glykolate u. werden vom Vf. ebenfalls als innere Komplexsalze aufgefaßt (s. nebenst. Formel).



In wss. Lsg. sind diese Salze bereits zum Teil in die einfachen Salze aufgespalten. Dies zeigt auch das Verh. der Lsgg. gegenüber Alkalien, NH_3 oder Oxalsäure. Wegen der viel geringeren Löslichkeit kann man aus ihnen sofort die Hydroxyde bezw. die Oxalate ausfällen. Wie Vf. feststellt, trifft das gleiche Verh. auch für die Salze der seltenen Erden mit der α-Oxyisobuttersäure, Mandelsäure u. Benzilsäure zu.

Experimenteller Teil. Zur Darst. der Lactate der seltenen Erden geht man am zweckmäßigsten von den Sulfaten aus u. setzt die Lsg. derselben mit Ba-Lactat um. Man kann auch die Carbonate in der Siedehitze in Milchsäure lösen. Hierbei wendet man, um neutrale Lsgg. zu erhalten, einen geringen Überschuß des Carbonates an u. filtriert nachher vom Ungelösten ab. — *Lanthanlactate*, $La(C_3H_5O_3)_3 \cdot 6H_2O$, feine, weiße, verfilzte Nadeln; $La(C_3H_5O_3)_3 \cdot 3H_2O$, farblose, glänzende aus Prismen bestehende Krusten. — *Praseodymlactat*, $Pr(C_3H_5O_3)_3 \cdot 2^1/_2H_2O$, lauchgrüne, glänzende harte Prismen. — *Neodymlactat*, $Nd(C_3H_5O_3)_3 \cdot 2^1/_2H_2O$, hellrotviolette, glänzende harte Prismen. — *Samariumlactat*, $Sm(C_3H_5O_3)_3 \cdot 1^1/_2H_2O$, schwache gelbe, verfilzte feine Nadeln. — *Gadoliniumlactat*, $Gd(C_3H_5O_3)_3 \cdot 1^1/_2H_2O$, feine, weiße, verfilzte Nadeln. — *Yttriumlactat*, $Y(C_3H_5O_3)_3 \cdot 2H_2O$, feine, weiße, verfilzte Nadeln. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 9—16. Bonn, Univ.) ULMANN.

J. H. de Boer und **J. D. Fast**, *Über die Darstellung der reinen Metalle der Titangruppe durch thermische Zersetzung ihrer Jodide.* I. *Zirkonium.* (Vgl. VAN ARKEL u. DE BOER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148**. 345; C. **1926**. I. 611.) Vff. berichten aus-

führlich über ein Verf. der Darst. von *Zr*, bei welchem das Metall aus einer flüchtigen Verb. durch therm. Dissoziation auf eine Metalldrahtseele niedergeschlagen wird. — *Zirkoniumtetrajodid*, ZrJ_4, braunrotes krystallines Pulver, dessen Dämpfe grüngelb gefärbt sind, l. in W. zu Zirkoniumoxyjodid u. HJ. Das Salz ist sehr hygroskop. u. wird durch O_2 schon bei 100° oxydiert, bei höherer Temp. verbrennt es zu ZrO_2. Zur Darst. wird reines Zr u. J_2 in einem evakuierten, zugeschmolzenen Gefäß erhitzt, zuletzt auf 400—500°, die Rk. vollzieht sich unter Feuererscheinung. — Wegen der Empfindlichkeit des ZrJ_4 stellen es Vff. zur Darst. von Zr-Stäben nicht besonders her, sondern geben Zr wie auch J_2 einfach in das evakuierte Präparierglas, in welchem das Zr auf einer W-Seele zur Abscheidung gebracht wird. Die besten Resultate erhielten Vff. beim Einstellen der W-Seele auf 1800°, wonach das Gefäß im elektr. Ofen auf 600 erhitzt wurde. Die Stärke des Erhitzungsstromes steigt von ca. $^1/_4$ Amp. für eine Seele von 40 μ bis zu 200 Amp., wenn der Zr-Stab 5 mm stark geworden ist. Die einzelnen sich abscheidenden Kryställchen (hexagonale Prismen) sind hochglänzend, der Faden selbst hat ein rohes Aussehen. Zr-Metall behält an der Luft seinen Glanz, erst bei höherer Temp. wird es von O_2 angegriffen, ebenso verbindet es sich mit N_2 leicht zu ZrN. Für die D. des Zr der gewöhnlich spröden Stäbe finden Vff. 6,5. Bei sehr sorgfältiger Ausführung u. bei Verwendung reinster Materialien erhält man Zr-Stäbe von duktiler Form, welche sich ohne weiteres hämmern u. walzen lassen. Es gelingt leicht, Drähte bis zu 30 μ Dicke herzustellen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 1—8. Eindhoven, Lab. d. N. V. PHILIPS' Glühlampenfabr.) ULMANN.

Arthur Simon und **Theodor Schmidt**, *Zur Kenntnis der Oxyde des Chroms.* (Vgl. Kolloid-Ztschr. **36**. Erg. 65; C. **1925**. II. 525.) Es wurden nach den Methoden von W. BILTZ u. HÜTTIG die Zersetzungsdiagramme der Oxyde des Cr aufgenommen u. gefunden, daß die Zers. des CrO_3 über die Oxyde Cr_5O_{13} u. Cr_5O_{12} geht, welche als Chromichromate anzusehen sind. Andere definierte Oxyde konnten bei der Zers. von CrO_3 nicht erhalten werden. Es wurden die Oxyde zwischen Cr_5O_{12} u. Cr_2O_3 nach Literaturangaben hergestellt u. ihre Zersetzungsdiagramme aufgenommen, CrO_2 u. Cr_8O_{15} sind weniger stabil als das O_2-reichere Cr_5O_{12}. Die Existenz der einzelnen Oxyde wurde durch Röntgenspektrogramme bestätigt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 191—218. Stuttgart, Techn. Hochschule.) ENSZLIN.

James Riddick Partington und **Sidney Keenlyside Tweedy**, *Die Hydrate des Chromnitrats.* (Vgl. Nature **117**. 415; C. **1926**. I. 3134.) Die grüne dichroit. Lsg. von gefälltem $Cr(OH)_3$ in möglichst wenig k., ca. 4-n. HNO_3 wird bei mehrtägigem Stehen an der Luft violett, u. setzt bei weiterer Aufbewahrung in verschlossenen Flaschen nach einigen Monaten rotviolette, nicht zerfließliche, anscheinend oktaedr. Krystalle der Zus. $Cr(NO_3)_3 \cdot 12^1/_2 H_2O$ ab, die offenbar mit dem von HALSE (Chem. Ztg. **36**. 962; C. **1912**. II. 1002) beschriebenen Hydrat $Cr(NO_3)_3 \cdot 7^1/_2 H_2O$ ident. sind. Die Krystalle werden bei 95° schwarz u. schmelzen bei 104—105° zu einer dunkelgrünen Fl. Gelegentlich wurde beim Eindampfen einer Lsg. von $Cr(OH)_3$ in HNO_3 ein dunkelgrüner, beim Kochen oder Verd. die Farbe nicht ändernder Sirup erhalten, aus dem viel absol. A. einen hellgrünen Nd. (F. = ca. 74°) ausfällt. Die Herst. des braunen Hydrats nach JOVITSCHITSCH (Monatshefte f. Chemie **30**. 47; C. **1909**. I. 905) gelingt nicht immer, das Präparat enthält etwas Cr als Chromat; beim Trocknen über NaOH wird es violett u. nähert sich der Zus. $Cr(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$. — $Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ wird am besten durch Lösen von violettem Cr-Chlorid in etwas mehr als der theoret. Menge heißer, starker HNO_3 u. Krystallisation im Vakuum erhalten; es schmilzt bei 66 bis 66,5° zu einer dunkelgrünen Fl., die beim Abkühlen zwischen 37 u. 20° hellgrün u. teigig ist u. beim Rühren unter Steigen der Temp. auf 30—33° langsam in violette Krystalle des 9-Hydrats übergeht. Anzeichen für den von ORDWAY (Amer. Journ. Science, SILLIMAN **9**. 30. 1850) angegebenen F. bei 36,7° fehlen. Vff. bestimmen die

/iscosität der wss. Lsgg. von $Cr(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ verschiedener Konzz. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1142—45. London, Univ.) KRÜGER.

G. Grube und **W. v. Fleischbein**, *Die Oberflächenveredelung der Metalle durch Diffusion.* 1. Mitt. *Die Diffusion von Chrom in Eisen und die Resistenzgrenzen der Chrom-Eisenmischkrystalle.* Vff. untersuchten die Diffusion von festem Cr in Fe. Bei 1100° in einer H_2-Atmosphäre setzt die Diffusion mit brauchbarer Geschwindigkeit ein u. nimmt mit Erhöhung der Temp. rasch zu. Die Abhängigkeit des Cr-Gehaltes der einzelnen Schichten von der Eindringungstiefe wurden in Kurven dargestellt, welche allerdings einen unstetigen Verlauf zeigen. Der Diffusionskoeffizient ist also in den verschiedenen Schichten verschieden. Das diffundierende Cr wird vom Fe unter Mischkrystallbildung aufgenommen; die Diffusionsschicht ist mit dem Fe-Kern so eng verwachsen, daß es gelang, die verchromten Stäbe auszuwalzen, ohne daß die Oberflächenschicht riß. Die Cr-Fe-Mischkrystalle wurden der Einw. von HNO_3 ausgesetzt. Dabei zeigte sich, daß die Resistenzgrenze in Übereinstimmung mit dem Tammannschen $^1/_8$-n. Molgesetz bei der Konz. von $^2/_8$-Mol Cr liegt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 314—32. Stuttgart.) LÜDER.

F. G. Mann und **William J. Pope**, *Metallische Komplexe mit aliphatischen Polyaminen.* Über die ausführlicheren Angaben des Vfs. ist bereits nach Journ. Chem. Soc. London **1926**. 482 (S. 12) referiert. In vorliegender Arbeit behandeln Vff. die Komplexsalze des *Ni* mit *β,β′,β″-Triaminotriäthylamin* u. *γ,γ′,γ″-Triaminotripropylamin* vom Standpunkt der Wernerschen Koordinationslehre. Die theoret. geforderte Isomerie hat sich bei keinem dieser Ni-Salze experimentell nachweisen lassen. Mol.-Gew.-Bestst. ergaben für das Triaminotriäthylaminnickelosulfat die einfache Formel $[NiN(C_2H_4NH_2)_3] \cdot SO_4$. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**. 183—86.) JOSEPHY.

Arthur Rosenheim, *Über komplexe Metallphosphite und -pyrophosphate.* Nach Unterss. von **S. Frommer**, **H. Gläser** und **W. Händler.** In einer früheren Arbeit waren A. ROSENHEIM u. M. SCHAPIRO (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **129**. 196; C. **1923**. III. 530) zur Ansicht gelangt, daß die *phosphorige Säure* in ihrer Struktur der *Pyrophosphorsäure* entspräche, u. daß die phosphorige Säure als eine Dihydrophosphorsäure aufzufassen sei. Die Polymerisation der phosphorigen Säure beruhe auf einer molekularen Assoziation. Gegen letztere Schlußfolgerung hat sich O. STELLING (Ztschr. f. physik. Ch. **117**. 194; C. **1926**. I. 834) gewandt. Vf. findet nun bei einer Reihe stark komplexer Verbb. die vollständige Analogie der Phosphite mit den Pyrophosphaten weiterhin bestätigt, so daß man mit Sicherheit annehmen kann, daß in solchen Fällen $2H_3PO_3$ einem $H_4P_2O_7$ vollständig entsprechen. Ob die beiden Phosphitradikale in diesen Fällen ein dimeres komplexes Radikal bilden, läßt Vf. dahingestellt bleiben. — Stark komplexe Verbb. mit der phosphorigen Säure u. der Pyrophosphorsäure bildet U^{VI}, desgleichen Mo u. W, nur von wesentlich komplizierterer Zus. Pyrophosphorsäure gibt mit Mn^{III} u. Cr^{III} beständige Verbb.; dagegen ließen sich von Mn^{III} Komplexe mit Phosphiten nicht rein isolieren, wohl aber von Cr^{III}, welche Verbb. in ihrer Krystallform den Pyrophosphaten völlig gleichen u. sich von ihnen nur durch ihr größeres Adsorptionsvermögen unterscheiden. Fe^{III} gibt gut krystallisierte Phosphite, die als zweibas. Hydroxodiphosphite anzusehen sind; auch einige Pyrophosphate gelang es Vf. zu isolieren. — Diese Analogie, die sich in der Zus. der stark komplexen Metallphosphite u. -pyrophosphate zeigt, findet sich nicht mehr bei den Verbb. der phosphorigen Säure u. der Pyrophosphorsäure mit zweiwertigen Metallen. Mit Pyrophosphorsäure geben Komplexe Cd, Pb, Mn^{II} u. Fe^{II}, während solche des Ni oder Co nicht darstellbar waren. Gerade diejenigen zweiwertigen Metalle, die mit Pyrophosphaten Komplexsalze bilden, geben sie nicht mit Phosphiten. So löst sich Cd-, Zn- u. Cu-Phosphit nicht in überschüssigem Alkaliphosphit auf; dagegen entstehen hier gut krystallisierte Doppelsalze mit Ni u. Co. Die Unterss. des Vfs. zeigen, daß in den Fällen starker Komplexbildung das Pyrophosphatradikal u. das Diphosphit-

radikal sich einander vollständig entsprechen, daß diese Analogie aber verschwinde wenn die Komplexbildung eine schwache ist.

(Von **Heinrich Gläser.**) *Alkaliuranylphosphite u. -pyrophosphate.* Komplex des U^{VI} mit phosphoriger Säure werden erhalten durch Eintragen von l. Uranylsalze in konz. Lsgg. von Alkaliphosphiten unter Kühlung; nach einigen Stdn. fallen tiefgelb mikrokrystalline Ndd. aus. Dargestellt wurden das *K-*, *NH_4-* u. *Na-Salz*: $R_2[UO_2(HPO_3)_2]$, in W. wl. — Beim Erhitzen einer Uranylsalzlsg. mit $Na_4P_2O_7$-Lsg. scheide sich gelbe Krystalle von *Natriumuranylpyrophosphat*, $Na_2[UO_2P_2O_7]$ aus, welche l abfiltriert werden müssen, da sie sonst wieder in Lsg. gehen. Auf pyrogenem Weg hat schon Ouvrard (C. r. d. l'Acad. des sciences **110**. 133) diese Verb. erhalten. Bei Zutropfenlassen einer Uranylnitratlsg. zu einer Suspension von $Li_4P_2O_7 \cdot 8H_2O$ in W löst sich dieses völlig auf u. nach dem Erhitzen scheidet sich *Lithiumuranylpyrophospha* $Li_2[UO_2P_2O_7]$ als gelber krystalliner Nd. ab. Entsprechende Salze von K u. NH_4 gelan es nicht zu erhalten.

(Von **Samuel Frommer.**) *Alkalichrom-(III)-phosphite.* Verbb. des Cr^{III} m Alkaliphosphiten erhält man durch Eintragen von konz. $CrCl_3$-Lsg. in die entsprechende Phosphitlsgg. bis zur Sättigung; es fallen grauviolette Blättchen aus, die schnell al gesaugt werden müssen. Den Komplexen ist ein starkes Adsorptionsvermögen fü überschüssiges Alkaliphosphit eigen, mit W. dürfen sie wegen Zers. nicht gewasche werden. Erhalten wurden das *NH_4-Salz*: $(NH_4)[Cr(HPO_3)_2] \cdot 8H_2O$; *K-Salz*: $K[Cr(HPO_3)_2] \cdot 12H_2O$; *Na-Salz*: $Na[Cr(HPO_3)_2] \cdot 14H_2O$ u. das *Guanidiniumsalz*: $(CN_3H_6)[Cr(HPO_3)_2] \cdot 8H_2O$.

(Von **Samuel Frommer** und **Walter Händler.**) *Alkalieisen-(III)-phosphi und -pyrophosphate.* Komplexe Fe^{III}-Phosphite werden leicht durch tropfenweises Ein tragen einer konz. $FeCl_3$-Lsg. in die entsprechenden Phosphitlsgg. erhalten. *Na-* u *K-Salz*: $R_2[Fe(OH)(HPO_3)_2] \cdot 20H_2O$; *$NH_4$-Salz*: $(NH_4)_2[Fe(OH)(HPO_3)_2] \cdot 8H_2O$. Sämt liche hellgelb, in k. W. unl., in h. W. Zers. zu Fe^{III}-Phosphit. — Beim Absättigen eine Na-Pyrophosphatlsg. mit $FeCl_3$ erhält man gelbliche krystalline Ndd., welche jedoc nicht rein zu erhalten sind. Verschiedene analysierte Präparate hatten die vermutlich Zus. $Na_2[Fe(OH)(P_2O_7)]$ mit 5, $1^1/_2$ u. $4H_2O$. NH_4- u. K-Salze konnten nicht al geschieden werden.

Alkalidoppelphosphite und -pyrophosphate zweiwertiger Metalle. Die meisten zwe wertigen Metalle geben mit Alkaliphosphiten alkalifreie Metallphosphite, so Mn^{II}, Fe^{I} Sn^{II} u. Pb. Wohl aber erhält man von Co u. Ni Komplexe beim Eintragen einer eis gekühlten konz. Lsg. von Ammoniumphosphit in eine $NiSO_4$-Lsg. resp. $CoSO_4$-Lsg. *Ammoniumnickelphosphit*, $(NH_4)_2[Ni_3(HPO_3)_4] \cdot 18\,H_2O$, *K-Salz*: $K_2[Ni_3(HPO_3)_4] \cdot 32\,H_2O$, hellgrüne mkr. Säulen. *Ammoniumkobaltphosphit*, $(NH_4)_2[Co_3(HPO_3)_4] \cdot 18\,H_2O$, *K-Salz*: $K_2[Co_3(HPO_3)_4] \cdot 32\,H_2O$, hellrote krystalline Ndd. Von alkalifreie *Phosphiten* wurden beim Eintragen der entsprechenden Salze in konz. Alkaliphosphit lsg. erhalten das *Cu-Salz*: $CuHPO_3 \cdot 2\,H_2O$; *Zn-Salz*: $3\,ZnHPO_3 \cdot 8\,H_2O$, u. *Cd-Salz* $3\,CdHPO_3 \cdot 5\,H_2O$. — Konz. $CdSO_4$-Lsg. gibt beim Eintragen in k. gesätt. Alkal pyrophosphatlsg. zunächst einen amorphen Nd., der sich wieder löst u. nach einige Stdn. fallen weiße Nadeln der gesuchten Komplexe aus. *Natriumcadmiumpyrophospha* $Na_2[CdP_2O_7] \cdot 4\,H_2O$ (vgl. Pahl, Öfversicht Kgl. Svenska Vetenskaps Akad. Förhand **30**); *K-Salz*: $K_2[CdP_2O_7] \cdot 3\,H_2O$; *$NH_4$-Salz*: $(NH_4)_2[CdP_2O_7] \cdot H_2O$. — Entsprechen *Natriummanganpyrophosphat*: $Na_2[MnP_2O_7] \cdot 4\,H_2O$, hellrosa kleine Nadeln. — *Natrium eisenpyrophosphat*: $Na_2[FeP_2O_7] \cdot 2{,}5\,H_2O$; *$NH_4$-Salz*: $(NH_4)_2[FeP_2O_7] \cdot 2\,H_2O$, gelblich grüne krystalline Ndd. — *Kaliumbleipyrophosphat*: $K_2[PbP_2O_7] \cdot 5\,H_2O$; *Na-Salz* $Na_4[Pb_4(P_2O_7)_3] \cdot 6\,H_2O$. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 126—42. Berlin N., Wiss chem. Lab.) Ulmann.

Fritz Ephraim, *Über die Ammoniakate von Metallsulfaten.* Die Existenz vo NH_3-Additionsverbb. der Metallsulfate, ihre Zerfallstempp. usw. werden in einer Reih

von Tabellen u. Kurventafeln dargestellt. — Bzgl. der Maximalstufen läßt sich die Wrkg. des Atomvol. des Metalls wieder feststellen. Das kleinstvolumige Be bindet wenig NH_3, weil die Bedeckungsmöglichkeit (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **147**. 28; C. **1925**. II. 1666) hier noch gering ist; Metalle, wie Ni, Co, Mn etc., die ebenfalls kleine Atomvolumina haben, aber von solcher Größe, daß genügende Bedeckungsmöglichkeit besteht, haben das Maximum der NH_3-Moll. addiert ($2^1/_2$—3 pro Valenz), die noch größeren, wie Sn u. Hg, können nur noch 2 Moll. NH_3 pro Valenz aufnehmen, u. die größten, Pb, Erdalkalien etc., sind nicht oder kaum zur Addition befähigt, weil die Bindungsfähigkeit (l. c.) gering ist; nicht im Einklang hiermit ist die geringe Additionsfähigkeit von Mg, wonach auch die Gruppenzugehörigkeit, also die Zahl der Außenelektronen bei der Addition eine Rolle spielt. — Die Zahl der aus der Bruttoformel folgenden NH_3-Moll. braucht nicht mit derjenigen ident. zu sein, die an 1 Metallatom gebunden ist. Die Existenz der Verbb. mit $^1/_2$ Mol. NH_3 u. mit 5 Moll. weist darauf hin, daß die Formeln des Gesamtkomplexes mindestens zu verdoppeln sind. $CuSO_4,5NH_3$ ist wahrscheinlich als $[Cu(SO_4)_2(NH_3)_4]Cu(NH_3)_6$, als Hexammin zu deuten; die Diammine mögen zum Teil wahre Diammine $[Me(NH_3)_2]SO_4$ oder $[Me\cdot(NH_3)_2SO_4]$, zum Teil aber Tetrammine $[Me(NH_3)_4(SO_4)_2]Me$ sein. — Selbst bei gleicher Formulierung des Einzelmol. können Ammoniakate noch in verschiedenen Zuständen u. Energiegehalten auftreten, hierauf deutet die für die Einleitung der NH_3-Abspaltung oft notwendige Überhitzung, beim $CdSO_4$, $MnSO_4$ u. a. Vgl. auch Centnerszwer u. Brušz (S. 323), die für die Dissoziation der Carbonate die vom Vf. früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 943; C. **1919**. III. 117) vorgeschlagene Deutung annehmen. In dem Verh. der Sulfat-Ammoniakate u. der Halogenid-Ammoniakate besteht kaum ein Parallelismus. — Die Verschiedenheiten im Verlauf des Abbaus, der Größe u. Lage der Existenzgebiete hängen wohl damit zusammen, daß die Arten der NH_3-Bindung verschiedene sind; das Auftreten fester Lsgg. auch bei nicht sehr hohem NH_3-Gehalt deutet darauf hin, daß auch bei Verbb. von nicht hoher Koordinationszahl schon Packungs-NH_3 beteiligt sein kann.

Versuche. *Cadmiumsulfat mit NH_3.* $CdSO_4$ addiert bei —21° $6NH_3$. Es existieren Verbb. mit 6, 5, 2 u. $1NH_3$. Die Zerfallstempp. sind für $CdSO_4$, 6 → $5NH_3$ 61—69°, → $2NH_3$ 84,5—86°, → $1NH_3$ 197—202°, → $0NH_3$ 253°. — *Kupfersulfat mit NH_3.* $CuSO_4$ addiert in der Kältemischung $5NH_3$. Es existieren Verbb. mit 5, 4, 2, $1NH_3$. Die Zerfallstempp. sind für $CuSO_4$, 5 → $4NH_3$ 93—99°, → $2NH_3$ 163—166°, → $1NH_3$ 298°, → $0NH_3$ >360° — Die Farbe des Pentammins wechselt infolge der Verschiedenheit der geringen in ihm enthaltenen W.-Menge von hell ultramarinblau bis purpurblau. Die Farbe ist bis 3 Moll. NH_3 ein mittleres Blau, beginnt bei 2,3 Moll. grünlich zu werden u. ist bei 2 Moll. türkisgrün. Das Monammin ist rein grün. — $CuSO_4$, H_2O addiert bei Zimmertemp. 5,8 Moll. NH_3; anscheinend ist ein Teil des Krystallwassers durch NH_3 verdrängt. — $CuSO_4$, $3H_2O$, B. aus dem Pentahydrat durch Schütteln mit CH_3OH u. Abkühlen bei 50°; blaßblau-grünliches, feinkrystallin. Pulver. Addiert in einer Kältemischung sehr viel NH_3, bei 0° noch 7,5, bei Zimmertemp. 6 Moll. NH_3; mehr NH_3 entwich von ca. 32° ab; bei 40° entweicht etwas W.; wahrscheinlich liegt hier eine *Verb.* $CuSO_4$, $3H_2O$, $5NH_3$ vor; bei 75° waren noch 3,8 Moll. NH_3 vorhanden. — *Zinksulfat mit NH_3.* $ZnSO_4$ addiert bei —17° 5 Moll. Es existieren Verbb. mit 5, 4, 3, 2, 1 u. $^1/_2$ Mol. NH_3. Die Zerfallstempp. sind für $ZnSO_4$, 5 → $4NH_3$ 34—42°, → $3NH_3$ 109—120°, → $2NH_3$ 179—181°, → $1NH_3$ 244°, → $0,5NH_3$ 348°, → $0NH_3$ 407°. Weniger scharf entwässertes $ZnSO_4$ zeigte nur wenig niedrigere Abbautempp. — *Nickelsulfat mit NH_3.* $NiSO_4$, $6NH_3$, B. aus einer wss. $NiSO_4$-Lsg. + konz. NH_3 u. A. u. Erhitzen im NH_3-Strom auf 300° u. Sättigen mit NH_3 in der Kälte. Ist hellviolett. Es existieren Verbb. mit 6, 4, 2, 1 (?) u. $^1/_2NH_3$. Die Zerfallstempp. sind für $NiSO_4$, 6 → $4NH_3$ 135—137°, → $2NH_3$ 177,5°, → $0,5NH_3$ 335°, → $0NH_3$ >380°. Das Tetrammin ist hellblau, das Diammin in der Hitze hellgelb, der bei 325° resultierende Rückstand

(Monammin ?) gelbgrün. Ob das Monammin eine bestimmte Abbaustufe darstellt, is unsicher; die Hauptentw. für Monammin u. Halbammin liegt nahe 335°; bei 380° er folgt Zers. unter Graufärbung unter B. von Ni-Sulfid. — *Kobaltsulfat mit NH_3.* Wasser freies, durch Abrauchen des hydrat. mit konz. H_2SO_4 erhaltenes $CoSO_4$ gibt bei 3-maliger Kondensieren von fl. NH_3 auf dem Salze das Hexammin. Es existieren Verbb. mi 6, 4, 3, 2 u. $^1/_2$$NH_3$. Die Zerfallstempp. sind für $CoSO_4$, 6 → $4NH_3$ 106—116°, → $3NH$ 132—135°, → $2NH_3$ 136—254°, → $0,5NH_3$ 254—257°, → $0NH_3$ >320°. Der durc Eintrocknen des NH_3 erhaltene Rückstand war kleinvolumig u. vermehrte beim Schüt teln sein Vol. ganz bedeutend. Die enorme Weiträumigkeit der Hexammine schein einem elektr. Abstoßungsphänomen ihren Ursprung zu verdanken. Bei tiefer Temp scheint noch ein höheres Prod. als das Hexammin zu bestehen; die Farbe ist dan braun, bei Zimmertemp. hellrosa; auch entwickeln sich nach dem Pulvrigwerden de Substanz noch NH_3-Mengen. Die Farbe war bis zum Triammin rein rosa, beim Diammi violett, zum Schluß wieder etwas heller. Bei keinem Ammoniakat verläuft der Abba so sichtbar über feste Lsgg. wie hier. — *Ferrosulfat mit NH_3.* Es existieren Verbb. mi 6, 4, 3, 2 u. 1 NH_3. Die Zerfallstempp. sind für $FeSO_4$, 6 → > 4 NH_3 87—91° → 3 NH_3 110°, → 2,5 NH_3 120—123°, → 2 NH_3 123—221°, → 1 NH_3 221—222° → 0 NH_3 300—400°; der Abbau zum Diammin findet über eine etwa 100° umfassend Reihe fester Lsgg. statt, desgl. zerfällt das Monammin zwischen 300 u. 400° in eine Reihe fester Lsgg.; das nach Austreibung des NH_3 hinterbleibende Ferrosulfat wa auffallend voluminös. — *Manganosulfat mit NH_3.* Wasserfreies $MnSO_4$ addiert be —18° 6,1 Moll. NH_3. Es existieren Verbb. mit 6, 5, 2 u. $^1/_2$ NH_3. Die Zerfallstempp sind für $MnSO_4$, 6 → 5 NH_3 53°, → 2 NH_3 70,5°, → 1 NH_3 201°, → 0,5 NH_3 < 220° → 0 NH_3 276°. — *Stannosulfat mit NH_3.* Es existieren Verbb. mit 4; 2,5; 1,5 u. 1 NH_3 Die Zerfallstempp. sind für $SnSO_4$, 4 → 2,5 NH_3 40,5—42°, → 1,5 NH_3 142°, → 1 NH 168°, → 0 NH_3 ~ 195—275°. Die Addition erfolgt unter der begünstigenden Einw einer im zugeführten NH_3-Gas befindlichen Verunreinigung (Wasser ?). Die Verbb mit 2,5 u. 4 NH_3 sind gelb, die mit 1 u. 1,5 NH_3 weiß. — *Mercurisulfat mit NH_3.* HgSO addiert bei —20° 4 Moll. NH_3. Es existieren Verbb. mit 4 u. 2 NH_3. Die Zerfalls tempp. sind für $HgSO_4$, 4 → 2 NH_3 75—77°, → ? > 328°. Das Diammin zerfäll bei hoher Temp. unter Zers. — *Berylliumsulfat mit NH_3.* $BeSO_4$ addiert bei Zimmer temp. 2 NH_3. Zerfallstemp. von $BeSO_4$, 2 → 1 NH_3 ~ 20° bis ~ 180°. Der Ab bau zum Monammin erfolgt über eine Reihe fester Lsgg. Bei weiterem Erhitzen trat Sinterung ein, vielleicht begleitet von Ammonolyse. — *Silbersulfat mit NH_3* Ag_2SO_4 addiert bei —21° 4 Moll. Zeigt bei 150° noch keine Zers. Höheres Erhitzen wurde wegen Explosionsgefahr vermieden. — *Wismutsulfat mit NH_3.* $Bi_2(SO_4)_3$ gib eine kontinuierliche Reihe fester Lsgg. von 0 bis 9 Moll. u. unterhalb 0° jedenfall noch mehr NH_3. Der therm. Abbau vollzieht sich ~ 9 → ~ 6 NH_3 bei ~ 20° bi ~ 70°, ~ 6 → ~ 2 NH_3 bei ~ 70° bis ~ 320°. — *Ferrisulfat mit NH_3.* Das Ferri salz, aus $FeSO_4$, 7 H_2O in konz. H_2SO_4, Abrauchen derselben u. Auswaschen mit W. bildet hellviolette, seidenglänzende Blättchen, wird von W. nur sehr langsam gel Wandelt sich mit NaOH oder NH_3 schnell in ein *Ferrihydroxyd* um, das Farbe u Glanz behält u. wl. in HCl ist; es handelt sich hier um eine topochem. B. des Hydr oxyds. Auch bei der NH_3-Anlagerung bleibt Form u. Glanz der Blättchen sehr gu erhalten; das Volum vergrößert sich nur mäßig; erst bei Aufnahme der letzten NH_3 Mengen werden die Umrisse der Blättchen verzerrt. Das $Fe_2(SO_4)_3$ gibt feste Lsgg wie das $Bi_2(SO_4)_3$; ihre Zus. entspricht bei 0° einem Gehalt von 13 Moll.; außerdem treten Verbb. $Fe_2(SO_4)_3$ 6 u. 4 NH_3 noch hervor. Therm. Abbau: $Fe_2(SO_4)_3$, ~ 12 → 6 NH_3 ~ 20° bis ~ 160°, → 4 NH_3 193—198°, → ~ 2 NH_3 ~ 200° bis ~ 300° Die Farbe war nach Aufnahme von 3 Moll. NH_3 hellbraun, mit ca. 9 Moll. zimtbraun u. wurde mit weiterer NH_3-Aufnahme heller, schließlich rehbraun. Wasserfreies $Fe_2(SO_4)_3$ verändert sich in fl. NH_3 (16 Stdn.) nicht. Die Farbe bleibt bis 350° braun

wird oberhalb dieser Temp. wieder hell u. schließlich fast weiß. Der abgebaute Körper ist im Gegensatz zum Ausgangsprod. sll. in W. mit brauner Farbe. Die Lsg. gibt beim Kochen kein NH_3, aber nach Zugabe von NaOH; der Nd. mit NaOH ist schwarz (B. von Ferrosalz). — Kein NH_3 addieren die Sulfate von Ba, Sr, Ca, Pb, Na, K, Rb, Cs, einw. Tl; erst bei recht tiefen Tempp. addieren die Sulfate von Mg, Al u. Li. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1219—31. Bern, Univ.) Busch.

Rudolf Ruer und **Johann Kuschmann**, *Über die Mischbarkeit von Kupfer und von Zinn mit Eisen in geschmolzenem Zustande.* Die Struktur der erstarrten Legierungen Cu-Fe u. Sn-Fe, welche bei geeigneten Konzz. Schichtenbildung mit scharfer Trennungsfläche zeigen, wurde mkr. ermittelt u. gefunden, daß in fl. Zustand eine beschränkte Mischbarkeit vorhanden ist. In den Schichten finden sich Tropfen der andern Komponente des Systems eingelagert. Erwiderung auf die Kritik von Wever u. Reinecken (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **151**. 349; C. **1926**. I. 2895). (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 260—62. Aachen, Techn. Hochschule.) Enszlin.

William Pugh und **John Smeath Thomas**, *Germanium.* II. *Germaniumtetrachlorid und seine Ammoniakverbindungen.* (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London **125**. 816; C. **1924**. II. 168.) *$GeCl_4$* wird leicht durch Einw. von $COCl_2$ oder eines Gemisches von $CO + Cl_2$ auf zur Rotglut erhitztes GeO_2 erhalten. Die beste Methode zur Darst. von $GeCl_4$ ist folgende: 10 g GeO_2 werden mit 100 ccm konz. HCl in einem Destillationskolben unter langsamem Durchleiten von HCl-Gas auf 90° erhitzt, das in 5 ccm konz. H_2SO_4 aufgefangene, in einer Kältemischung gekühlte Destillat durch einen trocknen Luftstrom von gel. HCl befreit u. dann von der H_2SO_4 abdest., nach einer weiteren Dest. ohne Zusatz von H_2SO_4 erhält man sehr reines $GeCl_4$ (Kp. 85,5°). Verss., $GeCl_4$ durch Einleiten von HCl in eine Suspension von GeO_2 in h. konz. H_2SO_4 oder durch Überleiten von Cl_2 über ein stark erhitztes Gemisch von *GeO_2* u. C zu gewinnen, gaben keine befriedigenden Ergebnisse. — Beim Zusammenleiten von NH_3 u. $GeCl_4$-Dampf unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit oder beim Einleiten von NH_3 in die Lsg. von $GeCl_4$ in Ä. unter Kühlung entsteht *$GeCl_4 \cdot 6\,NH_3$*; leichtes, weißes Pulver; ll. in W., unl. in Ä., A., Chlf. u. den gewöhnlichen organ. Lösungsmm. Der NH_3-Druck ist bei gewöhnlicher Temp. sehr klein; beim Erhitzen in trockner Luft sublimiert es vollständig unter Abgabe von etwas NH_3. Die wss. Lsgg. trüben sich allmählich infolge Hydrolyse. An feuchter, CO_2-freier Luft werden 2 Moll. NH_3 durch 4 Moll. W. ersetzt, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$GeCl_4 \cdot 6\,NH_3 + 4\,H_2O = Ge(OH)_4 + 4\,NH_4Cl + 2\,NH_3,$$

Das Rk.-Prod. ist in W. nicht vollständig l., sondern hinterläßt einen in NaOH l., Cl-freien Rückstand. Mit *Mono-*, *Di-* u. *Triäthylamin*, *n-Propylamin* u. *n-Butylamin* bildet $GeCl_4$ gleichfalls Additionsverbb., Darst., Zus. u. Eigenschaften wie die des Hexammins. — $GeCl_4 \cdot 6\,NH_3$ nimmt bei hohen Drucken weiter NH_3 auf u. wird dabei fl. Vf. behandeln das Hexammin bei 0° mit NH_3 von 3 Atm. bis zu dessen vollständiger Absorption, entfernen dann kleine bekannte NH_3-Mengen u. messen jedesmal den Gleichgewichtsdruck. Es existiert nur ein höheres Ammin *$GeCl_4 \cdot 16\,NH_3$*, dessen Dissoziationsdrucke bei 0° 1040 mm, bei —4° 760 mm Hg beträgt; Fl. Außer der B. des höheren Ammins findet, besonders bei niedrigem Druck noch NH_3-Adsorption durch das sehr poröse $GeCl_4 \cdot 6\,NH_3$ statt. — Die Stabilität des Hexammins widerspricht der Langmuirschen Elektronentheorie der Valenz. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1051—61. Cape Town, Univ.) Krüger.

Clara Di Capua, *Komplexe Molybdate mit organischen Basen. Co-Pyridinmolybdate:* *$MoO_3 \cdot CoO \cdot 4Py$*, aus $^1/_2$-n. *NH_4-Molybdat*, *Co-Nitrat* u. *Pyridin*, pfirsichroter, mikrokrystallin. Nd., ll. in W. u. Säuren. — *$MoO_3 \cdot CoO \cdot 2Py \cdot 2H_2O$*, aus vorst. Verb. beim Waschen mit A. u. Ä. violette Krystalle. — *$MoO_3 \cdot CoO \cdot Py \cdot 2H_2O$*, aus $MoO_3 \cdot CoO \cdot 4Py$ mit Pyridin u. durch Trocknen an der Luft dunkelviolette Krystalle. — *$MoO_3 \cdot CoO \cdot {}^1/_2Py$* aus dem rosafarbenen Salz mit A. u. Ä. u. durch Trocknen im Exsiccator, hell-

violettes Salz. Die drei letzten Salze leiten sich aus der Verb. mit 4Py durch Abspaltung von Pyridin oder Substitution des Pyridins durch H_2O ab. — *Co-Urotropinmolybdate*: $MoO_3 \cdot CoO \cdot Ur \cdot 2H_2O$, aus $^1/_2$-n. NH_4-Molybdat, Co-Nitrat mit gesätt. Urotropinlsg. violette Nadeln. — $5\text{-}MoO_3 \cdot 2CoO \cdot 2Ur \cdot 12H_2O$, aus den Lsgg. der Komponenten bei 0° dunkelrote Krystalle. — $3MoO_3 \cdot CoO \cdot Ur \cdot 6H_2O$, rote Krystalle aus den Mutterlaugen der vorst. Verb. — $6MoO \cdot 3CoO \cdot 2Ur \cdot 12H_2O$, aus den Lsgg. der Komponenten bei 25°, hellroter Nd. ll. in W. — $3MoO_3 \cdot CoO \cdot Ur \cdot 9H_2O$, aus den Mutterlaugen der vorst. Verb., rosafarbene Krystalle. — $3MoO_3 \cdot CoO \cdot Ur \cdot 6H_2O$, aus Lsgg. der vorst. Verbb. bei 0°, hellrote Krystalle. — *Co-Guanidinmolybdate*, $12MoO_3 \cdot 12CoO \cdot Gu \cdot 22H_2O$, aus $^1/_2$-n. *Co-Nitrat*, 2-n. *NH_4-Molybdat* u. *Guanidin* bei 30—35°, hellviolettes Salz. — $7MoO_3 \cdot 7CoO \cdot 2Gu \cdot 18H_2O$, aus der doppelten Menge Molybdat u. Guanidin bei 25—30°, dunkelviolettes Salz. — $2MoO_3 \cdot CoO \cdot 2Gu \cdot 4H_2O$, aus den Mutterlaugen der vorst. Verb., karmesinrotes Salz. — *Ni-Pyridinmolybdat*, $MoO_3 \cdot NiO \cdot 5Py \cdot H_2O$, aus $NiCO_3$, MoO_3 u. *Pyridin* im Überschuß, himmelblaues Salz, seidenglänzend, l. in W., unl. in A. — *Ni-Urotropinmolybdat*, $8MoO_3 \cdot 3NiO \cdot 2Ur \cdot 36H_2O$, aus den Lsgg. der Komponenten bei 45°, langsam bei Zimmertemp. — $8MoO_3 \cdot 2NiO \cdot 3Ur \cdot 16H_2O$, aus den Mutterlaugen der vorst. Verb., türkisblau. — $6MoO_3 \cdot 3NiO \cdot 2Ur \cdot 16H_2O$, aus den Lsgg. von $8MoO_3 \cdot 3NiO \cdot 3Ur \cdot 36H_2O$ im Überschuß von Ni- oder Ur-Lsg., apfelgrüne Verb. — *Ni-Guanidinmolybdat*, $6MoO_3 \cdot NiO \cdot 5Gu \cdot 12H_2O$, aus *Ni-Molybdat* mit Überschuß von *Guanidinmolybdat*, himmelblaue, seidenglänzende Nädelchen. — *Mg-Urotropinmolybdat*, $MoO_3 \cdot MgO \cdot Ur \cdot 10H_2O$, aus Mg-Molybdat u. Urotropin, weiße Krystalle. — $MoO_3 \cdot MgO \cdot 7H_2O$, aus *Mg-Molybdat* mit Überschuß von *Pyridin*. — *Mn-Urotropinmolybdat*, $3MoO_3 \cdot 2MnO \cdot Ur \cdot 5H_2O$, aus 14%ig. *Urotropinlsg.* u. 2-n. Lsgg. von $MnSO_4$ u. *NH_4-Molybdat*, gelbliches Pulver, zers. sich mit W. unter B. von Mn-Oxydhydrat. — *Mn-Guanidinmolybdat*, $12MoO_3 \cdot 12MnO \cdot Gu \cdot 18H_2O$, aus 2-n. $MnSO_4$ u. gesätt. *Guanidinmolybdatlsg.* bei 15—20°, gelbes Pulver, zers. sich mit W. unter B. von Mn-Oxydhydrat. (Gazz. chim. ital. **55**. 909—16. 1925. Florenz, Univ.) Lehmann.

Leo Nowack, *Über den Einfluß geringer Bleizusätze auf Gold.* Um festzustellen, wie hoch der *Pb*-Gehalt von reinem *Au* sein darf, ohne sich störend bemerkbar zu machen, untersuchte Vf. 3 Legierungen mit Gehalten von 0,7% Pb, 0,06% Pb u. 0,005% Pb. In den beiden ersten ließ sich noch die Verb. Au_2Pb mkr. nachweisen; sie ließen sich demnach nicht verarbeiten, auch dann nicht, wenn sie längere Zeit in H_2 oder in Luft ausgeglüht wurden. Die Grenze des unschädlichen Pb-Gehaltes liegt demnach zwischen 0,005 u. 0,06%. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 395—98. Pforzheim.) Lüder.

W. Truthe, *Über das Verhalten der Platinmetalle zu Silber und Gold in Treibhitzen von 1100—1200°.* Die Verss. erstreckten sich auf die dokimast. Proben von Legierungen des *Ag* u. des *Au* mit *Pt, Pd, Ir, Rh, Ru* u. *Os*. Zur Abtreibung gelangten Proben aus 3 g Pb, 0,5 g Ag (bezw. 0,25 g Au) mit beliebigen Mengen der Pt-Metalle bei 1100 bis 1200°. Die resultierenden Edelmetallkörner erleiden durchweg eine Gewichtszu- oder -abnahme, die abgesehen von der Treibtemp. u. der angewandten Pb-Menge auch von den Gehalten an Pt-Metallen stark abhängt. Die Resultate wurden graph. u. tabellar. zusammengestellt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 413—28. Frankfurt a. M.) Lüder.

Schi'ichi Aoyama, *Untersuchungen über Rutheniumtetrachlorid.* (Vgl. The science reports of the Tohoku imp. univ. **14**. 1; C. **1925**. II. 909.) *Rutheniumtetrachlorid* wird durch Einw. konz. HCl auf Tetrachloroxyruthensäure, $H_2RuO_2Cl_4 \cdot 3H_2O$, erhalten. Leitete man in die verdunstende Lsg. Cl_2 ein, so krystallisierte Rutheniumtetrachloridpentahydrat, $RuCl_4 \cdot 5H_2O$, in rotbraunen, monosymmetr. Krystallen aus. Das Salz ist außerordentlich hygroskop. In verd. Lsg. tritt schnell Hydrolyse unter B. einer schwarzen kolloidalen Lsg. ein. Durch 40%ig. KNO_2-Lsg. scheiden

sich aus der dunkelroten Lsg. grünbraune Krystalle aus, die filtrierte Lsg. wird grün, u. es bilden sich grüne krystalline Ndd. Mit $NaNO_2$ statt KNO_2 sind keine Krystalle erhalten worden, statt dessen verblaßte die grüne Lsg. in gelb. — Wird in die verd. Lsg. bei Zimmertemp. lange H_2S eingeleitet, so bildet sich eine braune, längere Zeit beständige kolloidale Lsg. Bei Ggw. von HCl bildet sich keine kolloidale Lsg., sondern gelbbraunes Sulfid fällt aus. Beim Kochen ist die Ausfällung vollständig. Dieses *Sulfid*, das der Formel RuS_3 entspricht, versengt Filtrierpapier beim Trocknen auf dem Filter an der Luft, u. es entzündet sich schon, wenn man es etwas erhitzt. — $RuCl_4$ macht aus KJ-Lsg. schnell Jod frei. — Durch gesätt. NH_4Cl- oder KCl-Lsg. wird Ammonium- oder Kaliumhexachlorruthenium aus der konz. Lsg. niedergeschlagen. Mit $Na_2S_2O_3$ u. KCSN gibt es dieselben Rkk. wie die übrigen Ru-Salze. — Bei 35° ist das krystallisierte $RuCl_4 \cdot 5H_2O$ noch beständig, bei 57° hat es $^5/_2$ Moll. Krystallwasser abgegeben, bei 78° 4 Moll. u. bei 100° ungefähr 4,5 Moll. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 246—52. Sendai [Japan], Tohoku Kaiserl. Univ.) Jos.

W. Guertler, *Zur Fortentwicklung der Konstitutionsforschungen bei ternären Systemen.* Vf. bespricht die Konstitutionsverhältnisse ternärer Systeme im festen u. fl. Zustande, gibt besonders für das systemat. Aufsuchen der in einem ternären System auftretenden Krystallarten eine Reihe von Regeln (Klärkreuzmethode). Als Beispiele werden die Arbeitsgänge bei der Erforschung der Systeme *Al—Mg—Zn*, *Ni—Sb—S*, *Cu—Sb—Sn* angeführt, des weiteren einige Fälle aus der Legierungspraxis angeführt, in denen diese Arbeitsweise zum Erfolge geführt hat. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 439—55. Berlin-Charlottenburg.) Lüder.

Walter Denecke, *Über das Dreistoffsystem Eisen-Silicium-Chrom.* Vf. hat den Fe-reichen Teil des ternären Systems Fe-Cr-Si bis zu Gehalten von etwa 30% Si u. 30% Cr therm. u. mkr. untersucht. Die Lage der Erstarrungsflächen u. die Löslichkeitsverhältnisse wurden festgelegt. Die im binären System Fe-Si bei 1015° beobachtete Rk. des gesätt. Fe-Mischkrystalls mit der Verb. FeSi u. B. von Fe_3Si_2 scheint durch Cr-Zusatz beschleunigt zu werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 178—85. Mannheim.) Lüder.

A. von Vegesack, *Die heterogenen Gleichgewichte Liquidus-Solidus in dem ternären System Eisen-Chrom-Kohlenstoff.* Das System Fe-Cr-C wurde therm. u. mkr. untersucht. Die binären Fe-Cr-Legierungen krystallisieren aus dem Schmelzfluß in ununterbrochener Mischkrystallreihe mit einem Minimum von 1490° bei 28% Cr. Der F. des C-freien Cr scheint nicht unterhalb 1700° zu liegen. Im binären System Cr-C wurde der F. des Cr-Cr_5C_2-Eutektikums zu 1543° bestimmt. Im Konzentrationsgebiet (Fe-Fe_3C-Cr_5C_2-Cr) treten folgende festen Phasen auf: 1. Fe-Cr-Mischkrystalle, die einen gewissen Gehalt C aufnehmen können; 2. rhomb. Cementit ohne oder mit nur geringem Cr-Gehalt; 3. Cr_5C_2-Fe_3C-Mischkrystalle, wahrscheinlich hexagonal, die vom reinen Fe_3C durch eine Mischungslücke getrennt sind. Das ternäre Eutektikum liegt bei etwa 8% Cr, 3,6% C, 88,4% Fe erstarrt bei 1090, schm. bei 1150°. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 30—60. Munkfors [Schweden].) Lüder.

Masumi Chikashige, *Beziehungen zwischen der Farbe und dem Feingefüge der Legierungen.* II. Mitt. (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **124**. 335; C. **1923**. I. 496.) Für die Beziehungen zwischen Farbe u. Gefüge von Legierungen gibt Vf. folgende Gesichtspunkte: 1. Die Kurve der Intensität der Reflexion ist hinsichtlich der Struktur der Legierungen lehrreicher als die der Farbe. 2. Bei einem Metallid zeigt die Intensitätskurve gewöhnlich ein Maximum, zuweilen auch ein Minimum. 3. Beim gesätt. Mischkrystall zeigt die Kurve einen Knick, 4. bei einem Eutektikum ein Minimum, das seine Lage zuweilen nach der Seite der schwächeren Komponente verschieben kann. Im System *Cu-Sb* wird das Cu durch Sb-Zusatz gebleicht, die Verb. Cu_3Sb ist die hellste Legierung. Die Intensitätskurve zeigt bei Cu_3Sb ein Maximum, bei 20% Sb ein Minimum, ein zweites bei 50% Sb.

Im System *Cu-Al* liegt die größte Helligkeit bei 40% Al. Die Intensitätskurve zeigt bei Cu_3Al u. $CuAl_2$ Maxima. Im System *Mg-Sn* weist die Intensitätskurve bei Mg_2Sn ein Maximum auf; im System *Cu-Ag* liegt das Minimum gerade beim Eutektikum. Die Intensitätskurve des Systems *Cu-Zn* zeigt 3 Maxima: bei 10, bei 50 u. bei 80% Zn. Im System *Sn-Sb* entspricht den beiden gesätt. Mischkrystallen je ein Minimum der Intensitätskurve. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 333—52. Kyoto [Japan].) Lüder.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Friedrich Rinne, *Beitrag zur Kenntnis von Spannungsdiagrammen.* Es werden die Spannungsdiagramme, welche durch örtliche Temperaturveränderung u. durch mechan. Beanspruchung entstehen, opt. isotroper Körper, wie *Gläser*, besprochen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. **1926**. 121—34. Leipzig, Univ.) Enszlin.

Austin F. Rogers, *Die Krystallographie des 2:1 Natriumsulfat-Carbonats.* Das $2Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$ entsteht beim Versetzen einer konz. Lauge von Searkes Lake mit NaCl bei 50° in rhomb. bipyramidalen, kleinen Krystallen u. Zwillingen mit $a:b:c = 0,579:1:1,213$. Die Lichtbrechung beträgt $\alpha = 1,463 \pm 0,001$, $\beta = 1,469 \pm 0,001$ u. $\gamma = 1,480 \pm 0,001$ für die *D*-Linie. (Amer. Journ. Science, Silliman [5] **11**. 473 bis 76.) Enszlin.

T. L. Walker und **A. L. Parsons**, *Axinit von The Moneta Mine, Timmins, Ontario.* Der *Axinit* ist gelbgrau u. hat die Zus. SiO_2 42,34, Al_2O_3 19,68, Fe_2O_3 1,90, FeO 5,28, MnO 3,38, CaO 20,27, MgO 1,24, H_2O 1,23, B_2O_3 5,16. D. 3,274. (Contrib. to Canad. Miner. **1925**. Geol. Ser. Nr. 20. 20—21. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. I. 245. Ref. A. Brauns.) Enszlin.

G. Aminoff, *Über eine Assoziation mit Barylit und Hedyphan bei Langban. Barylit* kommt in farblosen Krystallen eingebettet in Baryt vor. Dieselben sind rhomb. mit a : b : c = 0,8025 : 1 : 0,8376. Die Zus. ist $Be_2BaSi_2O_7$. D. 4,027. Der *Hedyphan* hat das Achsenverhältnis c : a = 0,7063. (Geol. För. Förhandl. **45**. 124—43. 1923. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. I. 243. Ref. G. Aminoff.) Enszlin.

K. Iwanow und **P. Tschirwinsky**, *Quantitative mineralogische Zusammensetzung von Beerbachit aus dem Odenwald.* Der Beerbachit enthält in Volum-% (Gewichts-% in Klammer) Labrador 69,28 (62,34) D. 2,69 Augit 22,50 (24,69) D. 3,28, Hornblende 1,23 (1,37) D. 3,34, Magnetit 6,00 (10,45) D. 5,20, Apatit 0,81 (0,85) D. 3,16, Pyrit 0,18 (0,30) D. 5,00. Die Gesamtdichte des Gesteins beträgt 2,989. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A **1926**. 169—71. Nowotscherkassk, Donisches Polytechn.) En.

Earl V. Shannon, *Die Identität des Carrollits mit dem Linneait.* Der Carrolit ist keine eigene Mineralart, sondern als ein Cu-Linneait zu betrachten, wie bereits ältere Vff. vermuteten. (Amer. Journ. Science, Silliman [5] **11**. 489—93. Washington.) En.

Fr. Ulrich, *Über den Datolith von Radotin.* Der *Datolith* kommt zusammen mit Analcim, Calcit u. Válait in einem intrusiven Diabasgang vor. Er hat die Zus. CaO 35,92%, B_2O_3 20,61%, Al_2O_3 0,31%, Fe_2O_3 0,18%, CO_2 1,89%, SiO_2 35,92% u. H_2O 5,38%. Das V. wird durch hydrothermale postvulkan. B. erklärt. (Sborník Khlbu přírodovědeckého v Praze **1921/22**. 1—10. Sep. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. I. 228—30. Ref. Fr. Ulrich.) Enszlin.

E. V. Shannon, *Eine krystallographische Studie über den Datolith von Westfield, Massachusetts.* (Vgl. vorst. Ref.) (Proceed. U. S. Nat. Mus. **59**. 479—539. 1921. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. I. 230—32. Ref. W. Eitel.) Enszlin.

S. G. Gordon, *Krystallographische Bemerkungen über Hodgkinsonit, Datolith und Calciothomsonit, von Franklin, New Jersey.* Der *Calciothomsonit* bildet farblose bis 10 cm lange Krystalle mit $\alpha = 1,530$, $\beta = 1,532$ u. $\gamma = 1,542$ je $\pm 0,001$. D. 2,405. Zus. 36,44 SiO_2, 30,34 Al_2O_3, 15,94 CaO, Spur MgO, 3,50 Na_2O, 0,18 K_2O, 13,26 H_2O (100°), 0,26 H_2O (über 100°). (Proceed. of the Acad. of Nat. Sci. of Philadelphia **75**. 271—74. 1923/24. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. I. 232. Ref. W. Eitel.) Enszlin.

E. L. Bruce und **C. W. Greenland**, *Ein Epidot mit niedrigem Eisengehalt von Porcupine.* Das graugrüne stenglige Mineral hat die D. 3,23, Härte 6,5 u. die Zus. $4RO \cdot 3R_2O_3 \cdot 6SiO_2H_2O$, worin $R^{II} = Ca$, Mg, Fe (0,91) u. $R^{III} = AlFe$ (5,59) ist. (Amer. Mineralogist **9**. 199—201. 1924. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. I. 239. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

B. Gossner, *Die chemische Zusammensetzung in der Gehlenit-Melilithgruppe.* In den natronreichen Gliedern der Gehlenit-Melilith-Gruppe, welcher der Grundkomplex $CaO \cdot SiO_3Ca \cdot SiO_3 \cdot Mg$ zugrunde liegt, befriedigt eine Vertretung $Al_2 = SiMg$, während in den natronfreien Gliedern die in der Pyroxingruppe vorkommenden Vertretungen $Al_2 = SiMg$, $CaMg = AlNa_2$ u. $Ca = Mg$ wirksam sind u. zwar nähert sich die Zus. dem Komplex $2CaO \cdot Si_2O_6$ $MgCa \cdot Si_2O_6AlNa$. (Chemie der Erde **2**. 103—13. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. I. 234—35. Ref. B. GOSSNER.) ENSZLIN.

V. M. Goldschmidt, *Zur Formel des Helvins.* Der *Helvin* hat die Zus. $3Be \cdot 4(MnFe)$ $3\,Si \cdot 12\,O \cdot 1\,S$. Eine Strukturbest., welche über die Strukturformel Auskunft geben kann, ist in Aussicht gestellt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A **1926**. 148—49. Oslo.) ENSZLIN.

R. A. A. Johnston, *Prehnit von Adams Sound, Admiralty Inlet, Baffin Island, Franklin.* Der *Prehnit* enthält 6,58% Fe_2O_3. Es wird für ihn der Name *Ferroprehnit* vorgeschlagen. (Canad. Geol. Surv. Vist. Mem. Mus. Bull. **1**. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. I. 240. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

E. V. Shannon, *Velardenit von einem neuen Fundpunkt in Tulary County, Kalifornien.* Das Mineral kommt als dunkelolivgrüne Aggregate der Zus. $14CaO \cdot 2MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$ mit der Lichtbrechung $\alpha = 1,657$ u. $\gamma = 1,653 \pm 0,002$ vor. Es ist ll. in HCl unter Abscheidung gelatinöser SiO_2. (Proceed. W. S. Nat. Mus. **60**. 1—4. 1922. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. I. 235—36. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

B. Goßner und **F. Mußgnug**, *Die chemische Zusammensetzung von Zunyit.* Der Zunyit von Zuñyi Mine hat die Zus. $2\,SiO_2 \cdot 2\,AlOF \cdot 3\,AlO_2H \cdot Al(OH)_3$. Der Brechungsindex für Na-Licht beträgt 1,595. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A **1926**. 149—55. München.) ENSZLIN.

L. von zur Mühlen, *Die Lagerstätten von Wolfram, Zinn und Molybdän in Rußland.* (Osteuropainstitut in Breslau. Quellen u. Studien, 3. Abt. Bergbau u. Hüttenkunde. Neue Folge, Heft 1. **1924**. 94 p. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. I. 298—99. Ref. ERICH KAISER.) ENSZLIN.

W. A. P. Graham, *Versuche über den Ursprung von Phosphatlagerstätten.* Vf. unterscheidet Verdrängungs- u. Anreicherungslagerstätten. Das beste Lösungsm. f. Phosphate sind Humussäuren, CO_2-haltiges W., löst 1 Teil P_2O_5 auf 100 Teile $CaCO_3$. CO_2-freie Wässer lösen aus P-armen Kalken verhältnismäßig mehr P als $CaCO_3$ aus P-reichen Gesteinen. (Econ. Geol. **20**. 329—34. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. I. 297—98. Ref. H. SCHNEIDERHÖHN.) ENSZLIN.

Georg Fischer, *Über Verbreitung und Entstehung der Titanitfleckengesteine im Bayrischen Wald.* Besprechung des geolog. Baus u. der Verbreitung der Titanitfleckengesteine, welche als in Differentation befindliche magmat. Schlieren angesprochen werden, die von der Erstarrung überrascht im unfertigen Zustand fest wurden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A **1926**. 155—68. München.) ENSZLIN.

H. S. Washington und **Mary G. Keyes**, *Gesteine aus Ost-China.* Es werden die Analysen u. die krystallograph. Zus. von einigen chines. Eruptivgesteinen angegeben. (Journ. Washington Acad. of Sciences **16**. 291—301. Washington, Carnegie Inst.) ENSZ.

John T. Lonsdale, *Ein magmatischer Komplex von Piedmont, Virginia.* (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] **11**. 505—13. Austin, Univ. v. Texas.) ENSZLIN.

A. Nastjukow, *Zur Frage der Entstehung fossiler Kohle.* Vf. weist auf gewisse Ähnlichkeit zwischen der *Steinkohle* u. Vfs. *Desoxinen* (vgl. NASTJUKOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **34**. 231; KOTJUKOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1087;

C. **1902**. I. 1277. **1916**. I. 1071) hin. Wie die Kohle, lieferte Phenyldesoxin bei Dest. Bzl., Toluol, Anthracen usw., mit alkal. $KMnO_4$ Benzoe- bis Trimellitsäure. Vielleicht hat sich wenigstens einer der Bestandteile der Kohle aus Desoxinen entwickelt, die sich aus der dehydratierten (in vitro wird die Dehydratierung durch konz. H_2SO_4 bewirkt) Cellulose u. KW-stoffen der Harze gebildet hatten. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **1**. Nr. 1. 17—22. 1924.) Bikerman.

R. Thiessen, *Ursprung der Boghead Kohlen.* An südaustral. Salzseen wurden grüne Algen gefunden, deren Zellwände nicht aus Cellulose, sondern aus einer ölartigen Substanz bestehen. Die sonstige Struktur ist der der Boghead Kohlen sehr ähnlich, wodurch Vf. zu dem Schluß kommt, daß dieselben aus solchen Algen (Elaeophylon coorongiana) entstanden sind. (U. S. Geol. Survey Prof. Paper **132** J Washington 1925. 121—38. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. I. 283—84. Ref. Hummel.) Enszlin.

W. L. Russell, *Beziehung zwischen Koks, Öl- und Gasproduktion in Kentucky.* (Econ. Geol. **20**. 249—60. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. I. 286—87. Ref. Hummel.) Enszlin.

R. C. Wells, *Beobachtungen über die geringeren Bestandteile des Petroleums.* Der Aschengehalt des Petroleumkokses weist eine große Veränderlichkeit (0—63,9%) auf. V findet sich meistens als Na-Vanadat, doch lassen sich auch Beziehungen zwischen V u. S feststellen. (Econ. Geol. **20**. Nr. 3. 286—88. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. I. 284. Ref. Hummel.) Enszlin.

J. Newton Friend, *Prüfung des Wassers vom Toten Meer auf Ekacäsium und Ekajod.* Dem Vf. erschien das Tote Meer wegen der ungeheuren Salzkonz. seines W. besonders günstig für die Auffindung von *Ekacäsium* u. *Ekajod.* Die Unterss., die sowohl chem., spektroskop., als auch röntgenspektroskop. ausgeführt wurden, hatten jedoch kein positives Ergebnis. Die im Röntgenspektrum der Chloroplatinate auftretende Linie 1,037 könnte zwar die L_α-Linie des Ekacäsiums sein, aber die entsprechende L_β-Linie wurde nicht gefunden. (Nature **117**. 789—90. Birmingham, Municipal Technical School.) Josephy.

R. Nasini, **C. Porlezza** und **A. Donati**, *Chemische und physikochemische Untersuchungen des Wassers der Bäder von Roselle* (*Grosseto*). (Vgl. auch S. 180.) Die eingehenden Unterss. ergaben einen stark emanationshaltigen Säuerling mit reichlichen Mengen Na, Ca u. Mg als Dicarbonate, Chloride u. Sulfate, außerdem enthält das W. Spuren K, Li u. Mn. (Annali Chim. Appl. **16**. 99—126. Pisa.) Grimme.

M. v. Schwarz, *Das Gefüge des Meteoreisens von Unter-Mässing.* Es wird die Struktur des Meteoreisens mit einem Gehalt an Ni von 8,92% beim Ätzen mit alkoh. HNO_3 beschrieben u. abgebildet. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. **1926**. 145—48. München, Techn. Hochschule.) Enszlin.

O. Stutzer, *Kolumbianische Glasmeteorite* (*Tektite*). Es werden verschiedene Gläser beschrieben, welche früher als vulkan. Gläser angesehen wurden, aber die typ. Struktur von Meteoriten zeigen. Beim Erhitzen schäumen sie unter Gasentwicklung auf u. gehen in Bimsstein über. Vf. ist der Ansicht, daß es sich um Tektite kosmischen Ursprungs handelt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A **1926**. 137—46.) Enszlin.

D. Organische Chemie.

P. Lebeau und **A. Damiens**, *Über das Kohlenstofftetrafluorid.* Die Einw. von F_2 auf verschiedene Arten von C wurde untersucht u. dabei festgestellt, daß eine Reihe von Gasen mit dem Kp. —80 bis —150° entstehen. Das am leichtesten flüchtige ist am stärksten vorhanden. Es hat die Zus. CF_4 u. ist von dem von Moissan u. Chabrié mit einem F. von —15°, welches wahrscheinlich die Zus. CF_2Cl_2 gehabt hat, vollkommen verschieden. Seine D. bei 0° u. 760 mm beträgt 3,034, sein Mol.-Gew. 87,38. Es ist

geruchlos, ohne Einw. auf W., wird von wss. KOH nicht angegriffen u. ist unl. in alkoh. KOH. Geschmolzenes KOH reagiert bei 740° nicht mit ihm. Na reagiert von 300° an u. bei 500° sehr heftig unter B. von C u. NaF. Metall. Ca reagiert zwischen 600 u. 700° damit, u. zwar scheinen sich 2 Rkk. zu überlagern:

$$5Ca + 2CF_4 = CaC_2 + 4CaF_2 \quad u. \quad 2Ca + CF_4 = 2CaF_2 + C.$$

Glas wird unterhalb seines F. nicht angegriffen. Beim Erhitzen in einem Quarzglas auf 1100° tritt teilweise Zers. unter B. von SiF_4 ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1340—42.) ENSZLIN.

W. Ismailski und **W. Kolpenski**, *Untersuchungen auf dem Benzidingebiete. I. Über die Erscheinungen der Reduktionspassivität von Zinkstaub bei alkalischer Reduktion von Nitroverbindungen.* (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **1**. Nr. 4. 31—32. 1925. C. **1926**. I. 3595.) BIKERMAN.

Marcel Lépingle, *Beitrag zur Kenntnis der isomeren Brombutene. Über die Äthylenstereoisomerie der 1-Brombutene-(1) und 2-Brombutene-(2).* Die Theorie läßt, wenn man von opt. Isomerie absieht, 9 verschiedene *Brombutene* mit gerader Kette voraussehen, 3 Paare von Stereoisomeren u. 3 Einzelverbb. Vorliegende Unters. beschäftigt sich mit dem *2-Brombuten-(1)*, den *1-Brombutenen-(1)* u. den *2-Brombutenen-(2)*. Die Reindarst. dieser sehr empfindlichen Verbb. wird dadurch wesentlich erleichtert, daß, wie CHAVANNE (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **35**. 299. 333; C. **1924**. II. 612) gefunden hat, Verbb. dieses Typus mit Alkoholen azeotrop. Gemische bilden, in denen sie vor Isomerisierung u. Oxydation geschützt sind.

Versuche. Als Ausgangsmaterial dient der n-Butylalkohol des Handels, der etwas Propyl- u. Isobutylalkohol enthält. Man dehydratisiert ihn über hoch erhitztem Al_2O_3 oder $Al_2(SO_4)_3$, leitet das von W. befreite Gemisch von Buten-(1) u. -(2) in Br, wäscht die Dibrombutane mit Sulfit, Soda u. W., trocknet sie über Na_2CO_3 u. fraktioniert sie wiederholt höchst sorgfältig mit wirksamer Kolonne im Vakuum. Nach 12-maliger Dest. unter 15 mm werden 3 Hauptfraktionen von Kpp. 48,0—48,5, 50,0 bis 51,5 u. 52,8—53,2° erhalten: 1. *Meso-2,3-dibrombutan*, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$, $Kp._{760}$ 157,3°, $Kp._{19}$ 51,4°, F. —34,5°, $D.^{15}{}_4$ 1,7913, $n_D^{15,4} = 1,5132$. 2. *rac. 2,3-Dibrombutan*, $C_4H_8Br_2$, $Kp._{760}$ 160,5°, $Kp._{16}$ 51—52°, $D.^{15}{}_4$ 1,7981, $n_D^{19} = 1,5139$. 3. *1,2-Dibrombutan*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, $Kp._{760}$ 166,3°, $Kp._{13}$ 50,8°, F. —64,45°, $D.^{15}{}_4$ 1,8021, $n_D^{15,6} = 1,5161$. Mit Al_2O_3 entstehen ca. 78% 1,2- u. 22% 2,3-, mit $Al_2(SO_4)_3$ ca. 53% 1,2- u. 47% 2,3-Dibrombutan. Al_2O_3 ist vorzuziehen. — Zur Überführung in die 1- u. 2-Brombutene-(1) wird 1 g-Mol. 1,2-Dibrombutan mit 1 g-Mol. C_6H_5ONa in 600 g absol. A. erhitzt, wobei die Brombutene in Form ihrer azeotrop. Gemische mit C_2H_5OH überdest. Ausbeute 85%. Nach 11-maliger Rektifizierung mit Kolonne unter Ausschluß jeder Spur Feuchtigkeit resultieren 3 Hauptfraktionen von Kpp. 67,4—67,6, 69,6—69,8 u. 72,8—73,0°. Aus diesen durch Zerlegung mit viel W. u. Trocknen über $CaCl_2$ (alles im Dunkeln): 1. *2-Brombuten-(1)*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CBr : CH_2$, $Kp._{760}$ 81,0°, F. —133,4°, $D.^{15}{}_4$ 1,3209, $n_D^{18,7} = 1,4523$. 2. *cis-1-Brombuten-(1)*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CHBr$ (H u. H in cis), $Kp._{760}$ 86,15°, bei tiefer Temp. glasig, $D.^{15}{}_4$ 1,3265, $n_D^{18,5} = 1,4523$. 3. *trans-1-Brombuten-(1)*, C_4H_7Br, $Kp._{760}$ 94,70°, F. —100,3°, $D.^{15}{}_4$ 1,3275, $n_D^{16,2} = 1,4600$. Werte für DE. u. elektr. Mol.-Polarisation vgl. ERRERA u. LÉPINGLE (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] **11**. 150. 154; C. **1925**. II. 897). — Die 3 Brombutene werden von alkoh. KOH (Rohr, 120—125°, 8 Stdn.) quantitativ in *echtes Butin*, $C_2H_5 \cdot C : CH$, übergeführt, gefällt als $C_4H_5Ag, AgNO_3$, dieses mit HCl zerlegt. — An die 3 Brombutene wurde in Chlf.-Lsg. Br addiert, wobei Verb. 2 u. 3 dasselbe, Verb. 1 ein anderes Dibromid liefern. Obige Formulierung der Brombutene wird dadurch bestätigt. *1,2,2-Tribrombutan*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CBr_2 \cdot CH_2Br$, aus 1; $Kp._{760}$ 213,8°, $Kp._{14}$ 90,1°, $D.^{15}{}_4$ 2,1761, $n_D^{16} = 1,5624$. *1,1,2-Tribrombutan*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr_2$, aus 2 u. 3; $Kp._{760}$ 216,2°, $Kp._{14}$ 94,6°, $D.^{15}{}_4$ 2,1913, $n_D^{17,2} = 1,5626$. — Die Konfiguration der beiden 1-Brombutene-(1) wurde mittels der Regel von MICHAEL bestimmt, nach welcher die Abspaltung von

HHal begünstigt ist, wenn H u. Hal in trans zueinander stehen. 2 g jeder Verb. wurde mit 10 ccm alkoh. KOH (2 mg pro l) auf 60° erhitzt; nach 50 Min. hatte sich aus der Verb. vom Kp. 86,15° 8-mal so viel KBr gebildet, wie aus der anderen. — Die Isomerisierung der beiden 1-Brombutene-(1) zu einem Gleichgewicht beider Formen verläuft recht träge u. ist nach 13-std. Sonnenbestrahlung ohne Katalysator kaum zu bemerken, vollzieht sich aber nach Zusatz einer Spur Br. Die Rk. wurde, da die Werte für D. u. n zu wenig voneinander abweichen, durch Messung der Abspaltungsgeschwindigkeit von HBr unter der Einw. von alkoh. KOH (vgl. oben) verfolgt u. war nach 4-tägiger Belichtung beendet. Die Gleichgewichtsmischung besteht aus rund 40% cis- u. 60% trans-Form. Dasselbe Gemisch entsteht aus dem 1,1,2-Tribrombutan mit Zn in absol. A.; das Destillat (azeotrop. Gemisch) liefert mit W. ein Prod. von $D._4^{15}$ 1,3270, n_D^{15} = 1,4590. — Die Unters. der azeotrop. Gemische ergab folgendes: 1. *2-Brombuten-(1)-C_2H_5OH*, Kp. 67,4—67,6°, $D._4^{15}$ 1,1467, n_D^{17} = 1,4209, enthält im Mittel 22,19% C_2H_5OH. 2. *cis-1-Brombuten-(1)-C_2H_5OH*, Kp. 69,6—69,8°, $D._4^{15}$ 1,1186, $n_D^{16,8}$ = 1,4179, enthält im Mittel 27,59% C_2H_5OH. 3. *trans-1-Brombuten-(1)-C_2H_5OH*, Kp. 72,8—73,0°, $D._4^{15}$ 1,0593, n_D^{17} = 1,4092, enthält im Mittel 35,75% C_2H_5OH.

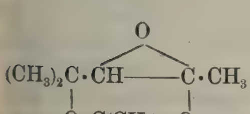
Die 2,3-Dibrombutane (Fraktion vom $Kp._{16}$ 45—50°) liefern, wie oben mit C_6H_5ONa behandelt, ca. 75% an azeotrop. Gemischen u. diese die beiden Hauptfraktionen von Kpp. 69,0—69,2° u. 72,2—72,4°. Daraus mit W.: 1. *trans-2-Brombuten-(2)*, $CH_3 \cdot CH:CBr \cdot CH_3$ (CH_3 u. CH_3 in trans), $Kp._{760}$ 85,55°, F. —114,65°, $D._4^{15}$ 1,3323, $n_D^{16,3}$ = 1,4602. 2. *cis-2-Brombuten-(2)*, C_4H_7Br, $Kp._{760}$ 93,9°, F. —111,15°, $D._4^{15}$ 1,3416, $n_D^{19,2}$ = 1,4631. Werte für DE. u. elektr. Mol.-Polarisation vgl. l. c. Beide Isomeren liefern mit alkoh. KOH *Dimethylacetylen*, mit Br *2,2,3-Tribrombutan*, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot CH_3$, $Kp._{760}$ 206,5°, $Kp._{14}$ 86,0°, F. 1,85°, $D._4^{15}$ 2,1806, n_D^{17} = 1,5628. Konfigurationsbest. (wie oben) ergibt, daß das Isomere vom Kp. 85,55° ca. 4,5-mal schneller HBr abspaltet als das andere, demnach H u. Br in der trans-Stellung enthält. WISLICENUS u. SCHMIDT (LIEBIGS Ann. **313**. 210) waren, da sie cis-Abspaltung als Regel zugrunde legten, zu dem entgegengesetzten Resultat gelangt. — Das Gleichgewicht der beiden Isomeren (vgl. oben) ist hier schon nach 8 Stdn. erreicht. Das Gemisch zeigt $D._4^{15}$ 1,3338, $n_D^{19,5}$ = 1,4592 u. enthält demnach, berechnet nach der Mischungsregel, 17% cis- u. 83% trans-Form (in Übereinstimmung mit WISLICENUS u. SCHMIDT). Dasselbe Gemisch entsteht wieder aus 2,2,3-Tribrombutan u. Zn. — Behandelt man obiges reine Meso-2,3-dibrombutan (Kp. 157,3°) mit alkoh. C_6H_5ONa-Lsg. im diffusen Licht, so bildet sich nur das azeotrop. Gemisch vom Kp. 72,0—72,4° u. daraus reines cis-2-Brombuten-(2). Dagegen erhält man reines trans-2-Brombuten-(2), wenn man Dimethylacetylen (dargestellt durch Dest. des Gemisches der Brombuten-C_2H_5OH-Verbb. mit KOH) in HBr von 0° einleitet. Außerdem entsteht hierbei infolge Anlagerung eines weiteren Mol. HBr wahrscheinlich *2,2-Dibrombutan*, Kp. 140—145°. — Die Unters. der azeotrop. Gemische ergab: 1. *trans-2-Brombuten-(2)-C_2H_5OH*, Kp. 69,0 bis 69,2°, $D._4^{15}$ 1,1264, $n_D^{16,4}$ = 1,4194, enthält im Mittel 26,69% C_2H_5OH. 2. *cis-2-Brombuten-(2)-C_2H_5OH*, Kp. 72,2—72,4°, $D._4^{15}$ 1,0702, $n_D^{16,6}$ = 1,4120, enthält im Mittel 33,58% C_2H_5OH.

Die Unterss. haben gezeigt, daß kein Glied der verschiedenen Paare von Stereoisomeren bei gewöhnlicher Temp. stabil ist, sondern sich in das Isomere umlagert, bis ein bestimmtes Gleichgewicht erreicht ist. — Zwischen Konfiguration u. physikal. Eigenschaften bestehen enge Beziehungen. Die Regel von CHAVANNE (l. c.), daß diejenigen Formen, bei denen die beiden elektronegativsten Elemente oder Radikale die trans-Stellung zueinander einnehmen, das stärkste Brechungsvermögen besitzen, findet sich bestätigt u. gilt ebenfalls für die Werte der DE. u. elektr. Mol.-Polarisation (ERRERA u. LÉPINGLE, l. c.) sowie für die Absorption im Ultraviolett (vgl. ERRERA u. HENRI, C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 548; C. **1926**. I. 1962). (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 741—62. Brüssel, Univ.) LINDENBAUM.

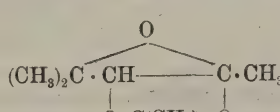
J. Böeseken und **A. Julius**, *Über die Konfiguration des Inosits u. Quercits.* Die Verminderung der elektr. Leitfähigkeit der Borsäure durch cis-Cyclohexandiol-(1,2) hat gezeigt, daß ein Sechsring biegsam ist, so daß die OH-Gruppen ihrer abstoßenden Wrkg. aufeinander nachgeben u. in eine ungünstige Lage kommen können. Andererseits wirken Polyalkohole mit offener Kette u. mehreren benachbarten OH-Gruppen um so positiver auf die Leitfähigkeit der Borsäure, je größer die Zahl der OH-Gruppen ist. Es erhob sich daher die Frage, wie sich hexacycl. Polyalkohole verhalten, ob *Quercit* u. *Inosit* dieselbe positive Wrkg. ausüben würden wie Xylit u. Mannit. Dies war nicht zu erwarten, da den Atomen der cycl. Verb. trotz der Biegsamkeit des Ringes die freie Beweglichkeit fehlt, besonders wenn man annimmt, daß der Valenzwinkel ca. 109° 28′ bleibt. Inosit erhöht die Leitfähigkeit der Borsäure nicht u. gibt auch keine Acetonverb. Dieses Verh. wäre verständlich, wenn sich die OH-Gruppen 1,3,5 auf der einen u. 2,4,6 auf der anderen Seite des Ringes befänden. Das Verh. des d-Quercits stellt dies jedoch stark in Frage. d-Quercit muß wegen seiner Aktivität mindestens 2 cis-ständige benachbarte OH-Gruppen enthalten (vgl. Karrer, Helv. chim. Acta **9**. 116; C. **1926**. I. 2450) u. sollte daher eine Acetonverb. geben. Dies ist nicht der Fall, auch verhält es sich negativ gegen Borsäure. Daraus folgt, daß die fraglichen beiden OH-Gruppen nicht nur ziemlich weit voneinander entfernt sind (Borsäure), sondern auch ungünstig stehen (Aceton). Eine Erklärung ist um so schwieriger, als sich Chinasäurederivv. mit Aceton verbinden (vgl. Karrer, Widmer u. Riso, Helv. chim. Acta **8**. 195; C. **1925**. I. 2217). (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 489—90.) Lindenbaum.

J. Böeseken, *Über die Einwirkung von Dimethylacetyl-α-glykol oder Trimethylglycerose auf Borsäure und Aceton mit Bezug auf die Konfiguration der Zucker.* (Unter Mitarbeit von **M. J. P. Dommisse**.) Um die Wrkg. einer neben den OH-Gruppen eines α-Glykols stehenden CO-Gruppe (für die Zucker charakterist. Gruppierung) auf das Verh. gegen Borsäure u. Aceton kennen zu lernen, hat Vf. die leicht zugängliche *Trimethylglycerose*, $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_3$, untersucht. Überraschenderweise erhöht eine 0,5-molare Lsg. derselben die Leitfähigkeit einer 0,5-molaren Borsäurelsg. bei 25° um fast $200\cdot 10^{-6}$ K.H.-Einheiten. Der leicht erhältliche *Acetonäther* der Triose reagiert nicht mit C_6H_5NCO, C_6H_5COCl-Chinolin u. Ketonreagenzien, enthält also weder OH noch CO. Es kommt ihm daher Formel I. oder II. zu. Bedenkt man, daß α-Glykole mit Aceton viel leichter reagieren als β-Glykole, u. daß der Trimethylenoxydring stabiler ist als der Äthylenoxydring, so ist II. weitaus wahrscheinlicher als I. Der Acetonzucker stellt also die Kombination eines Fünf- u. eines Vierrings mit einem Winkel von ca. 109° 28′ dar. — Auch die Triose selbst enthält wahrscheinlich einen Vierring, an dem wegen der starken Wrkg. auf Borsäure 2 OH-Gruppen besonders günstig zueinander stehen müssen. Dem entspricht Formel III. Doch muß man — wie bei den Tetrosen u. Homologen — annehmen, daß in wss. Lsg. verschiedene Modifikationen mit vorherrschender cis-Form miteinander ein Gleichgewicht bilden. — Aus der leichten Ringbildung schon bei einer Triose folgt, daß die höheren Zucker in wss. Lsg. ein kompliziertes Gemisch von cycl. Moll. darstellen müssen, da jedes neue OH die Zahl der cycl. Isomeren erhöht.

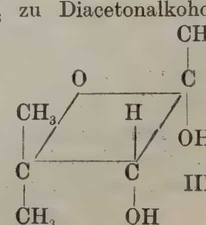
V e r s u c h e. *Mesityloxyd.* Aceton wird mit $Ba(OH)_2$ zu Diacetonalkohol



I.



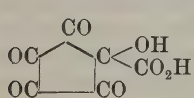
II.



III.

kondensiert u. dieser mit etwas J dest. (HIBBERT, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1748 [1915]). Kp.$_{760}$ 130—131°, D.$^{21}{}_{21}$ 0,859, $n_D{}^{21}$ = 1,4428 (Exaltation 0,81). — *Oxyd des Mesityloxyds*, $(CH_3)_2C\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3$ (O-Brücke zwischen C und CH). Voriges in Aceton + 4-n. NaOH lösen, unter Eiskühlung 15%ig. H_2O_2 einrühren (Temp. 10—12°), mit W. verd., mit Ä. extrahieren. Bewegliche, campherartig riechende Fl., Kp.$_{15}$ 44—46°, D.$^{21}{}_{21}$ 0,952, $n_D{}^{21}$ = 1,4221 (Exaltation 1,07). — *Trimethylglycerose*, $C_6H_{12}O_3$ (III.). Aus dem vorigen mit $^1/_5$-n. H_2SO_4 (Zimmertemp., 1 Woche), mit K_2CO_3 neutralisieren, mit Chlf. extrahieren. Dickes, hellgelbes, nach verbranntem Zucker riechendes Öl, Kp.$_{19}$ 109°, D.$^{21}{}_{21}$ 1,082, $n_D{}^{21}$ = 1,4442 (Depression 0,51, jedoch n. unter der Annahme, daß der Vierring nicht exaltierend wirkt). Reduziert k. Fehlingsche u. ammoniakal. Ag-Lsg., kondensiert sich mit Phenylhydrazin. Die Leitfähigkeit der wss. Lsg. steigt mit der Zeit. — *Acetonäther der Trimethylglycerose*, $C_9H_{16}O_3$ (II.). Mit 1% HCl enthaltendem Aceton (einige Tage), mit festem K_2CO_3 bis zu schwach alkal. Rk. rühren. Bewegliche, flüchtige, stark nach Campher riechende Fl., Kp.$_8$ 55°, D.$^{21}{}_{21}$ 0,989, $n_D{}^{21}$ = 1,4200 (Exaltation 0,66). (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 491—95.) LB.

J. Böeseken und **J. C. Meuwissen**, *Über den Einfluß des Hexaoxybenzols, Tetraoxy-p-chinons und Trichinoyls auf die elektrische Leitfähigkeit der Borsäure.* Daß Diacetyl die Leitfähigkeit der Borsäure erhöht — wahrscheinlich infolge Addition von W. an die CO-Gruppen —, ist nach den Unterss. von HERMANS nicht mehr zweifelhaft. — *Trichinoyl*, $C_6O_6 + 8\,H_2O$, nach Umkrystallisieren aus verd. HNO_3, dann gesätt. NaCl-Lsg. von 45° u. Behandeln mit W. von 0° weiß, F. 96°. Wegen seiner Farblosigkeit muß ihm die Formel $C_6(OH)_{12} + 2\,H_2O$ erteilt werden. Damit stimmt die stark positive Wrkg. auf die Leitfähigkeit der Borsäure überein (vgl. Tabelle). Die eigene Leitfähigkeit ist bemerkenswert u. übertrifft die starker organ. Säuren. Es ist möglich, daß in der wss. Lsg. nebenst. Oxysäure vorliegt. Der starke



Abfall der Leitfähigkeit mit der Verdünnung würde anzeigen, daß eine allmähliche Dehydratisierung dieser Säure eintritt. Auch Diacetyl zeigt diese Erscheinung. — *Hexaoxybenzol* übertrifft in seiner positiven Wrkg. auf Borsäure das Brenzcatechin um das Mehrfache, was wegen der

Substanz	Molare Konz.	Leitfähigkeit × 10^6	Δ*)	Substanz	Molare Konz.	Leitfähigkeit × 10^6	Δ*)
Trichinoyl . . .	0,01	1394	2982	Tetraoxy-p-chinon	0,01	420	59
	0,005	821	662		0,005	303	39
	0,0025	540	220		0,0025	216	0
Hexaoxybenzol .	0,01	224	1546				
	0,005	165	806				
	0,0025	110	409				

*) Δ = Erhöhung der Leitfähigkeit in Einheiten × 10^6 auf Zusatz von 0,5-molarer H_3BO_3 (Leitfähigkeit = 30 × 10^{-6}).

günstigen Lage aller OH-Gruppen vorauszusehen war. Die Wrkg. ist der Konz. proportional. Nach der Formel $HB(O_2C_6H_4)_2$ für die Brenzcatechinborsäure ist es schwer, sich den Bau des Hexaoxybenzolkomplexes vorzustellen. — Das *Tetraoxy-p-chinon* scheint eine ziemlich starke Säure zu sein. Die positive Wrkg. auf Borsäure ist nicht bedeutend, aber normalerweise stärker als die des Brenzcatechins. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 496—98. Delft, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Hans Lecher und **Werner Siefken**, *Nitrosylderivate des zweiwertigen Schwefels. I. Das Nitrosyläthylmercaptid.* Äthylmercaptan reagiert mit Äthylnitrit bei niederer Temp. unter B. von Äthylthionitrit nach der Gleichung:

$$C_2H_5O\cdot N:O + C_2H_5S\cdot H = C_2H_5S\cdot N:O + C_2H_5OH$$

Eine solche Umesterung wurde beobachtet zwischen *Äthyl-*, *Amyl-* u. *Benzylnitrit* einerseits u. *Äthylmercaptan*, *Thiophenol*, *p-Thiokresol*, *o-Nitrothiophenol* u. *β-Thionaphthol* andrerseits. Für die Darst. der einfachen Nitrosylmercaptide ist diese Umesterung der Umsetzung von NOCl mit Mercaptanen oder Mercaptiden überlegen, da die Alkylnitrite auf Mercaptane nur nitrosierend u. nicht dehydrierend wirken. Das Äthylthionitrit, $C_2H_5S \cdot N:O$, ist empfindlich gegen Luftsauerstoff, bei Luftabschluß dagegen ziemlich haltbar; es ist widerstandsfähig gegen den verseifenden Einfluß von wss. Säuren u. Basen, wird durch Äthylen oder Amylen nicht entfärbt. Die therm. Dissoziation in $C_2H_5S \cdot SC_2H_5$ u. NO verläuft bei gewöhnlicher Temp. langsam, die Autoxydation jedoch rascher unter B. von Diäthyldisulfid u. N_2O_4:

$$2C_2H_5S \cdot N:O + O_2 = C_2H_5S \cdot SC_2H_5 + N_2O_4$$

Mit O_2 reagiert das Äthylthionitrit lebhaft unter B. von Äthansulfonsäure. — Vff. glauben nicht an den heteropolaren Charakter der tertiären Thionitrite, wie er von RHEINBOLDT (vgl. S. 373) formuliert wird. Sie halten es auch nicht für zweckmäßig, beide Typen in der Nomenklatur als „Nitrosylmercaptide" u. „Alkylthionitrite" zu scheiden, da sicher Übergangsformen existieren u. man dem eingebürgerten Namen „Äthylnitrit" wohl die Bezeichnung „Äthylthionitrit" zur Seite stellen darf.

Versuche. Die Darst. des *Äthylthionitrits* erfolgt unter Anwendung eines Überschusses an Mercaptan. Die Umsetzung mit Äthylnitrit wird bei —35° vorgenommen zur Vermeidung der Autoxydation. Bei der Dest. (in CO_2) geht das Nitrosyläthylmercaptid bei 95 mm zwischen 19 u. 20° über; Fl., erstarrt nicht bis —80°, intensiver rot gefärbt als NOCl, unl. in W., mischbar mit organ. Lösungsmm., auffallend resistent gegenüber wss. verseifenden Mitteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1314—21. Freiburg.) SIEBERT.

M. Abdul Hamid, **Kirpal Singh** und **Horace Barratt Dunnicliff**, *Äthylschwefelsäure.* II. (I. vgl. DUNNICLIFF u. BUTLER, Journ. Chem. Soc. London **119**. 1384; C. **1922**. II. 112.) Verss., reine *Äthylschwefelsäure* herzustellen, schlugen fehl, der Ester scheint mit zunehmender Konz. instabiler zu werden. Unterss. der Löslichkeit des Esters in Ä. bei Ggw. geringer Mengen H_2SO_4 bei 30° zeigen, daß die Konzz. der Äthylschwefelsäure mit steigender H_2SO_4-Konz. zurückgehen. Durch Extrapolation ergibt sich eine Löslichkeit von ca. 1,27 g Ester in 100 ccm trockenem Ä. von 30°. Bestimmungen der Geschwindigkeitskoeffizienten der Rk. zwischen H_2SO_4 u. A. bei 0° u. H_2SO_4-Konzz. von 60—75% sprechen für eine Rk. erster Ordnung. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1098—1102. Lahore, Indien, Panjab Univ.) TAUBE.

Alicja Dorabialska, *Thermochemische Untersuchungen über Oxime.* IV. *Acetaldoxim.* (III. vgl. DORABIALSKA, Roczniki Chemji **4**. 265; C. **1925**. II. 391.) Zur Unters. der Stereoisomerisationserscheinungen des *Acetaldoxims* wurde die thermochem. Methode angewandt. Sie beruht auf der Messung der Reaktionswärme von Acetaldoxim mit NaOH. Acetaldoxim bildet in wss. Lsg. ein Gemisch von Stereoisomeren. Das α-Stereoisomere entwickelt mit NaOH 4,56 cal., die β-Form 3,63 cal. Die Zus. des Gemisches ist unbeständig u. ändert sich selbst während des Versuchs. Die Stereoisomerisation ist von einer Wärmeentw. von ca. 2 cal. begleitet, die beim Übergang von β- in α-Form positiv, bei der umgekehrten Rk. negativ ist. (Roczniki Chemji **5**. 386—94. 1925. Warschau. Physik.-Chem. Inst. Techn. Hochschule.) SCH.

Théo Hannotte, *Beitrag zur Kenntnis der azeotropischen Eigenschaften der Ameisen- und Essigsäureester gesättigter acyclischer Alkohole.* (Vgl. WUYTS, Bull. Soc. Chim. Belgique **33**. 167; C. **1924**. II. 932.) Vf. hat die *binären* u. *ternären azeotrop. Gemische* einiger *Ameisen-* u. *Essigsäureester* mit W. u. den entsprechenden Alkoholen untersucht. Sämtliche Ester-W.-Gemische sind heterogen, die Ester-Alkohol-Gemische homogen. *Ameisensäuremethyl-* u. *-äthylester* geben keine azeotrop. Gemische; die des Essigsäureäthylesters sind schon bekannt. Sämtliche Kpp. beziehen sich auf 760 mm, die Zahlen in Klammern bedeuten %. — 1. *Propylalkohol*, Kp. 97,16°,

D.$^0{}_4$ 0,8192. — *Ameisensäurepropylester*, Kp. 80,9°, D.$^{20}{}_4$ 0,9071, $n_D{}^{20} = 1{,}37789$. — *Ester* (97,7) *-W.* (2,3), Kp. 71,6°. — *Ester* (90,2) *-Alkohol* (9,8), Kp. 80,6°. — *Ester* (82) *-Alkohol* (5) *-W.* (13), Kp. 70,8°. — 2. *Isobutylalkohol*, Kp. 108°, D.$^0{}_0$ 0,8171. — *Ameisensäureisobutylester*, Kp. 98,4°, D.$^{20}{}_4$ 0,8755, $n_D{}^{20} = 1{,}38564$. — *Ester* (92,3) *-W.* (7,7), Kp. 80,4°. — *Ester* (79,4) *-Alkohol* (20,6), Kp. 97,8°. — *Ester* (76) *-Alkohol* (6,7) *-W.* (17,3), Kp. 80,2°. — 3. *n-Butylalkohol*, Kp. 117,8°, D.$^0{}_0$ 0,8244. — *Ameisensäure-n-butylester*, Kp. 106,6°, D.$^{20}{}_4$ 0,8885, $n_D{}^{20} = 1{,}38940$. — *Ester* (83,5) *-W.* (16,5), Kp. 83,8°. — *Ester* (76,4) *-Alkohol* (23,6), Kp. 105,8°. — *Ester* (68,7) *-Alkohol* (10) *-W.* (21,3), Kp. 83,6°. — 4. *Isoamylalkohol*, Kp. 131,5°, D.$^0{}_0$ 0,8255. — *Ameisensäureisoamylester*, Kp. 124,2°, D.$^{20}{}_4$ 0,8820, $n_D{}^{20} = 1{,}39756$. — *Ester* (78,9) *-W.* (21,1), Kp. 90,2°. — *Ester* (74,5) *-Alkohol* (25,5), Kp. 123,6°. — *Ester* (48) *-Alkohol* (19,7) *-W.* (32,3), Kp. 89,8°. — 5. *n-Amylalkohol*, Kp. 137,8°, D.$^0{}_0$ 0,8297. — *Ameisensäure-n-amylester*, Kp. 132°, D.$^{20}{}_4$ 0,8853, $n_D{}^{20} = 1{,}39916$. — *Alkohol* (45,6) *-W.* (54,4), Kp. 95,8°. — *Ester* (71,6) *-W.* (28,4), Kp. 91,6°. — *Ester* (57) *-Alkohol* (43), Kp. 131,4°. — *Ester* (41) *-Alkohol* (21,5) *-W.* (37,5), Kp. 91,4°. — 6. *Essigsäuremethylester*, Kp. 57°, D.$^{20}{}_4$ 0,9274, $n_D{}^{20} = 1{,}36170$. — Ein System Ester-W. existiert nicht. — *Ester* (81,5) *-CH_3OH* (18,5), Kp. 54°. — Ein System Ester-CH_3OH-W. existiert nicht. — 7. *Essigsäure-n-propylester*, Kp. 101,6°, D.$^{20}{}_4$ 0,8834, $n_D{}^{20} = 1{,}38468$. — *Ester* (86) *-W.* (14), Kp. 82,4°. — *Ester* (60) *-Alkohol* (40), Kp. 94,2°. — *Ester* (59,5) *-Alkohol* (19,5) *-W.* (21), Kp. 82,2°. — 8. *Essigsäureisobutylester*, Kp. 117,2°, D.$^{20}{}_4$ 0,8747, $n_D{}^{20} = 1{,}39008$. — *Ester* (83,4) *-W.* (16,6), Kp. 87,4°. — *Ester* (45) *-Alkohol* (55), Kp. 107,4°. — *Ester* (46,5) *-Alkohol* (23,1) *-W.* (30,4), Kp. 86,8°. — 9. *Essigsäure-n-butylester*, Kp. 126,2°, D.$^0{}_4$ 0,9015, $n_D{}^{15} = 1{,}39614$. — *Ester* (71,3) *-W.* (28,7), Kp. 90,2°. — *Ester* (53) *-Alkohol* (47), Kp. 117,2°. — *Ester* (35,3) *-Alkohol* (27,4) *-W.* (37,3), Kp. 89,4°. — 10. *Essigsäureisoamylester*, Kp. 142°, D.$^{20}{}_4$ 0,8674, $n_D{}^{20} = 1{,}40034$. — *Ester* (63,7) *-W.* (36,3), Kp. 93,8°. — Ein System Ester-Alkohol existiert nicht. — *Ester* (24) *-Alkohol* (31,2) *-W.* (44,8), Kp. 93,6° (heterogen). — 11. *Essigsäure-n-amylester*, Kp. 148,8°, D.$^{20}{}_4$ 0,8756, $n_D{}^{20} = 1{,}40306$. — *Ester* (59) *-W.* (41), Kp. 95,2°. — Ein System Ester-Alkohol existiert nicht. — *Ester* (10,5) *-Alkohol* (33,3) *-W.* (56,2), Kp. 94,8°. — Die azeotrop. Gemische können in mehreren Fällen zur bequemen Darst. der Ester benutzt werden. (Bull. Soc. Chim. Belgique **35**. 85—109. Brüssel, Univ.) Lindenbaum.

P. E. Verkade, *Untersuchungen über Salze organischer Säuren. II. Über Quecksilberderivate der Glutaconsäure.* Im allgemeinen geben die trans-Formen α,β-ungesätt. Säuren mit Mercurisalzen gewöhnliche Hg-Salze, dagegen die cis-Formen komplexe Verbb. mit der Gruppierung I. Auch bilden sich öfters Komplexe mit der Gruppierung II. Wie sich die *Glutaconsäure* verhalten würde, war durchaus nicht vorauszusehen, da über ihre Konst. bekanntlich verschiedene Ansichten bestehen. Nach Feist besitzt sie Formel III. (trans-Form mit oscillierendem H), nach Thorpe Formel IV. mit freien Valenzen („normale" Säure). Daß sie auch in der cis-Form reagieren kann, beweist die B. eines inneren Anhydrids u. die Addition von Br_2 (Verkade u. Coops, Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**. 586; C. **1921**. I. 991), welch letztere Rk. typ. ist für cis-Di- u. Trialkylglutaconsäuren. Tatsächlich liefert Glutaconsäure mit Hg^{II}-Acetat ein Gemisch der beiden Verbb. V. u. VI., die zwar jede für sich nicht rein isoliert, deren Konst. aber einwandfrei ermittelt wurde. Das Mischungsverhältnis hängt von den Versuchsbedingungen ab. Im Original sind 3 Gemische angegeben: 1. Gemisch A mit 65,6% Hg (= 49% VI.); 5 g Glutaconsäure in 50 ccm W. tropfen zu 50 g Hg-Acetat in 100 ccm W. bei 70°. 2. Gemisch B mit 63,0% Hg (=32% VI.); dieselbe Säurelsg. tropfen zu 25 g Hg-Acetat in 200 ccm W. bei Zimmertemp. 3. Gemisch C mit 61,1% Hg (= 20% VI.); wie bei 2, nur Lsgg. umgekehrt vermischen. Nach Waschen mit schwach essigsaurem W., A., Ä. über P_2O_5 im Vakuum trocknen. Die Verbb. sind in W. unl. u. zers. sich bei 100—105° unter Gelbfärbung u. Gewichtsverlust, indem sich Mercuroverbb. bilden. Das Krystallwasser kann daher nicht

bestimmt werden. Daß aber wenigstens V. solches enthalten muß, folgt daraus, daß sich für wasserfreies V. 61,03% Hg berechnen u. Gemisch C mit 61,1% Hg noch reichlich VI. enthält. — V. ist durch Mercurierung in der CH_2-Gruppe der Formel III. entstanden, d. h. III. reagiert zunächst wie Malonester u. ähnliche Verbb. Daß Glutaconsäure selbst ein reaktionsfähiges CH_2 enthält, ist zwar noch nicht sicher bewiesen, aber wahrscheinlich. Ein zweites Mol. Hg-Acetat addiert sich dann an die Doppelbindung von V. unter B. von VI. (entsprechend II.). Daraus folgt (vgl. das eingangs Gesagte), daß die Glutaconsäure in der cis-Form reagiert haben muß. — An Stelle von V. wäre a priori auch VII. denkbar, entstanden durch Addition des Hg-Acetats an die Doppelbindung der Glutaconsäure. VII. ist jedoch aus folgendem Grunde auszuschließen: VII. u. VI. müßten mit anorgan. Sulfiden ausschließlich *β-Oxyglutarsäure*, V. dagegen Glutaconsäure liefern. In Wirklichkeit entstehen, wenn man die alkal. Lsg. der Gemische mit H_2S sättigt u. dann schwach ansäuert, beide Säuren, u. zwar, wie zu erwarten, aus A am meisten, aus C am wenigsten β-Oxyglutarsäure.

I. $-\underset{|}{\overset{\text{OH}}{\overset{|}{C}}}-\underset{|}{\overset{\text{HgX}}{\overset{|}{C}}}\cdot CO_2H$ II. $-\underset{|}{\overset{\text{OH}}{\overset{|}{C}}}-\underset{|}{\overset{\text{Hg—O}}{\overset{|}{C}}}-\overset{|}{C}O$

III. $CO_2H\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$

IV. $CO_2H\cdot\underset{|}{CH}\cdot CH_2\cdot\underset{|}{CH}\cdot CO_2H$

V. $\overset{\text{O—Hg}}{\overset{|\quad\;\;|}{CO-CH}}\cdot CH:CH\cdot CO_2H + H_2O$

VI. $\overset{\text{O—Hg}}{\overset{|\quad\;\;|}{CO-CH}}\cdot CH(OH)\cdot\overset{\text{Hg—O}}{\overset{|\quad\;\;|}{CH-CO}}$

VII. $\overset{\text{O—Hg}}{\overset{|\quad\;\;|}{CO-CH}}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$

VIII. $-CH(Hg\cdot OH)\cdot CO_2K$

IX. $-CH(HgHal)\cdot CO_2K$

V. ist trotz des CO_2H eine sehr schwache Säure, andernfalls müßte sich bei der Darst. ein Hg-Salz bilden. Mit verd. Laugen u. Alkalicarbonaten färben sich die Gemische A—C erst gelb u. lösen sich sodann farblos, u. zwar um so leichter, je niedriger der Hg-Gehalt ist. Die Lsgg. verändern sich beim Kochen nicht, ein Beweis, daß sämtliches Hg an C gebunden ist. Offenbar werden die Vierringe geöffnet unter B. zunächst der Gruppierung VIII. (gelb, unl. in W.), dann von ll. u. farblosen Mercuraten. — Die Gemische A—C sind ll. in verd. KCl- u. KBr-Lsg., u. zwar ohne Sprengung der C-Hg-Bindung, da sonst HgO gefällt werden müßte. Zweifellos gehen die Vierringe in die Gruppierung IX. über. Die Lsgg. reagieren infolge des CO_2H in V. gegen Phenolphthalein sehr schwach sauer, u. zwar verbrauchte je 1 g A, B u. C 0,90, 2,05 u. 6,25 ccm $^1/_{10}$-n. $Ba(OH)_2$. Der Farbumschlag ist allerdings unscharf. — Komplizierter verläuft die Rk. mit KJ. Zunächst färben sich die farblosen Gemische A—C rot (Gruppierung IX.), dann lösen sie sich farblos oder gelblich, zweifellos infolge B. komplexer Verbb. mit überschüssigem KJ. Denn nur Alkalihalogenid oder -cyanid, nicht aber -sulfat oder -nitrat bewirkt Lsg. der Ndd. Folgende Rkk. vollziehen sich nun weiter:

$$CO_2K\cdot CH(HgJ)\cdot CH:CH\cdot CO_2H + KJ + H_2O =$$
$$CO_2K\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H + HgJ_2 + KOH$$
$$\text{u. } CO_2K\cdot CH(HgJ)\cdot CH(OH)\cdot CH(HgJ)\cdot CO_2K + 2\,KJ + 2\,H_2O =$$
$$CO_2K\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2K + 2\,HgJ_2 + 2\,KOH.$$

Das KJ sprengt demnach die C-Hg-Bindung. Dabei tritt bald ein Gleichgewicht ein. Entfernt man aber das gebildete KOH durch verd. H_2SO_4, so kann man, besonders wenn man zum Kochen erhitzt, die Rkk. quantitativ zu Ende führen. Da das nach der ersten Gleichung gebildete KOH von dem freien CO_2H gebunden wird, so läßt sich aus dem Säureverbrauch der Gehalt der Gemische A—C an VI. berechnen. Man erhält Zahlen, welche mit den aus dem Hg-Gehalt ermittelten gut übereinstimmen. Daraus folgt auch, daß tatsächlich beide Ringe in VI. durch KJ geöffnet werden. — Wie andere Verbb. vom Typus I. u. II. werden auch V. u. VI. von verd. Mineralsäuren unter Abspaltung des Hg u. Wiederherstellung der Doppelbindung zerlegt, d. h. unter

Rückbildung von Glutaconsäure. Es ist jedoch nicht angängig, deswegen diese Hg Verbb. einfach als Molekülverbb. aufzufassen, wie von anderer Seite geschehen. – Vorliegende Unterss. können die Frage nach der Konst. der Glutaconsäure nicht end gültig lösen. Immerhin hat Formel IV. an Wahrscheinlichkeit verloren, da sich Hg Acetat ebensowenig in α,γ addiert wie Br (l. c.). Damit soll nicht gesagt sein, da Formel III. den besonderen Eigenschaften der Säure völlig gerecht wird. (Rec. trav chim. Pays-Bas **45**. 475—88. Rotterdam, Handelshochsch.) Lindenbaum.

Erich Schmidt und **Fritz Vocke**, *Zur Kenntnis der Polyglykuronsäuren*. I. Di schon früher (Schmidt, Haag u. Sperling, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 1397 C. **1925**. II. 1766; Schwalbe u. Feldtmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 1534 C. **1925**. II. 2280; Baumbach, Diss. Berlin 1923) als Bindung zwischen Cellulose u Hemicellulosen in den Skelettsubstanzen diverser Pflanzen erkannte polymere An hydroglykuronsäure läßt sich aus Braunalgen, speziell Fucus serratus in beliebige Menge leicht darstellen. Die Polyglykuronsäure kommt in einer leicht hydrolysier baren Form *b* u. einer sehr beständigen Form *a* vor. Bei Hydrolyse des Rohprod wird also *a* von *b* getrennt. Die aus letzterer entstandene *Glykuronsäure* wurde al Cinchoninsalz (F. 204°) identifiziert. Die Vff. zweifeln nicht daran, daß auch de Säure *a* Glykuronsäure als Baustein zugrunde liegt. — Die Polyglykuronsäuren sind in Alkalien u. Natriumsulfit l., das Gemisch $a + b$ liefert, mit HCl nach Lefèvre behandelt, Furfurol (CO_2-Abspaltung) u. zeigt die Naphthoresorcinrk. Der Alkali verbrauch von *a* bezw. $a + b$ stimmt mit dem Titrationswert der Digalakturonsäure (vgl. Ehrlich u. v. Sommerfeld, Biochem. Ztschr. **168**. 266; C. **1926**. I. 2367; Ehrlich, Dtsch. Zuckerind. **49**. 1046; C. **1924**. II. 2797) überein, doch sind die Poly glykuronsäuren linksdrehend.

Versuche: Aus 125 g lufttrockener Fucus serratus nach Maceration mit 0,5%ig. HCl, Bleichen mit 1%ig. ClO_2-Lsg. u. Reinigung des noch etwas kohlehydrat haltigen Nd. mit wasserfreier Ameisensäure (48 Stdn. bei 30°) ca. 18 g Polyglykuron säuren $a + b$. In der berechneten Menge $^1/_5$-n. KOH gel. ist $[\alpha]_D$ des Gemisches —140,4° Die Hydrolyse erfolgt mit dem ca. gleichen Gewicht 80%ig. H_2SO_4 (48 Stdn.), die auf 4—5% H_2SO_4 verd. Lsg. wird noch 3 Stdn. gekocht. Ausbeute an *a* ca. 40% $[\alpha]_D$ der Lsg. in der berechneten Menge $^1/_5$-n. KOH: —147,8° (Kylin, Ztschr. f. physiol Ch. **94**. 411; C. **1915**. II. 1198; Odén, Internat. Ztschr. f. phys.-chem. Biol. **1917** 844 für das Na-Salz der Alginsäure $[\alpha]_D = -136°$, für das der Fucinsäure $[\alpha]_D =$ —120°). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1585—88. München, Bayer. Akad. d. Wiss.) Ha

Paul Pascal, *Über die Konstitution der Brenztraubensäure*. (Vgl. C. r. d. l'Acad des sciences **182**. 215; C. **1926**. I. 2885.) Die molare magnet. Suszeptibilität ψ der Verb. $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$ berechnet sich zu $-359{,}2 \cdot 10^{-7}$, die der Verb. CH_2: C(OH) COOH zu $-408{,}5 \cdot 10^{-7}$. Die ψ von wasserfreier Brenztraubensäure beträgt bei 18 $-370 \cdot 10^{-7}$, von 90%ig. Brenztraubensäure $-379 \cdot 10^{-7}$. Die erstere enthält also, wen man die Mischungsregel als gültig voraussetzt, 20%, die letztere 38% Enolform. Di Verschiebung des Gleichgewichtes nach der Enolform zu bei Verdünnung bestätig den Befund von Henri u. Fromageot (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 846 C. **1926**. I. 18). Die Säure in ihrem *Blei-* u. *Ag-Salz* hat $\psi = -360$ bezw. $-364 \cdot 10^{-7}$ stellt also prakt. reine Ketoform dar. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 396—98 Lille, Univ.) Bikerman.

Hans Pringsheim und **Sonja Kolodny**, *Über eine stabile γ-Glucose*. Zu den Referat nach Naturwissenschaften (C. **1926**. I. 3027) sind die Versuche nachzutragen 2 g reines Lävoglucosan (F. 179°) wurden in 1 ccm konz. HCl gel. u. der gebildet Sirup 2 Stdn. stehen gelassen. Nach Entfernung der HCl u. Vergärung der Glucos wurde die als Sirup erhaltene *γ-Glucose*, $C_6H_{12}O_6$, durch A.-Zusatz in ein weiße Pulver verwandelt. $[\alpha]_D^{20} = +85{,}2°$ (W.; $c = 0{,}904$). 5%ig. HCl wandelt di γ-Glucose innerhalb 2 Stdn. auf dem W.-Bad in Glucose (1·5) um. — Das au

γ-Glucose, Acetanhydrid u. Pyridin bei 37° gebildete *γ-Glucose-(1·6)-pentaacetat*, $C_6H_7O_6(COCH_3)_5$, wird aus einer Chlf.-Lsg. mit PAe. ausgefällt. $[\alpha]_D^{20} = 88,0°$ (Chlf.; $c = 0,784$). — Die Methylierung des Zuckers mit Dimethylsulfat u. NaOH ergab *Trimethyl-γ-glucose* (1·6), $C_6H_9O_6(OCH_3)_3$, als Sirup, der sich beim Verreiben mit PAe. in ein weißes Pulver umwandelt. $[\alpha]_D^{20} = 88,1°$ (W.; 0,704). Der Methoxylgehalt konnte durch Nachmethylierung nicht erhöht werden. — Die Behandlung des methylierten Zuckers mit 8%ig. HCl ergab nach 5-std. Erhitzen der sauren Lsg. auf dem W.-Bad 2,3,4-Trimethylglucose (1·5) von $[\alpha]_D^{20} = 74°$. (W.; $c = 1,050$.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1135 bis 1140. Berlin, Univ.) Berend.

see errata P. 3439

J. M. Nelson und **C. Irwin Post**, *Die Hydrolyse des Rohrzuckers durch Invertase in Gegenwart von α-Methylglykosid*. II. (I. vgl. Journ. Biol. Chem. **63**. 365; C. **1925**. II. 540.) Es ergab sich, daß die hemmende Wrkg. von α-Methylglykosid u. Invertzucker sich aufheben u. die Hydrolyse durch Hefeinvertase bei einer Konz. der beiden Substanzen im Verhältnis von 0,125 : 6% so verläuft, als ob beide Substanzen fehlten u. nur die Enzymmenge verringert sei. Der Aufhebungsmechanismus der beiden Hemmungsvorgänge beruht in der entgegengesetzten Einw. auf die Hydrolysengeschwindigkeit u. Zuckerkonz. Die Hemmungen selbst sind vollkommen unabhängig von der $[H^{\cdot}]$. (Journ. Biol. Chem. **68**. 265—75. New York, Columbia Univ.) Oppenheimer.

H. Wenzl, *Bemerkung zu dem Aufsatz von H. Urban: „Zur Kenntnis des Fichtenholzes“*. Die von Urban (S. 45) beschriebene Methode der Isolierung des *Lignins* aus Fichtenholz durch Behandlung mit einem Gemisch von HCl u. H_3PO_4 ist vom Vf. seit längerer Zeit angewendet u. bereits früher (Papierfabr. **22**. 101; C. **1924**. I. 2757) mitgeteilt worden. Die Erfahrungen des Vfs. über das geeignetste Konzentrationsverhältnis u. über die Brauchbarkeit eines Gemisches von HCl u. $ZnCl_2$ stimmen mit denjenigen von Urban überein. (Cellulosechemie **7**. 88. Beil. zu Papierfabr. **24**. Frankfurt a. M.) Krüger.

Helmut Urban, *Bemerkung zur obigen Notiz von H. Wenzl*. (Vgl. vorst. Ref.) Das vom Vf. angewandte HCl-H_3PO_4-Gemisch hat höheren W.-Gehalt als dasjenige von Wenzl, dürfte also gelinder wirken. Die frühere Mitt. von Wenzl war Vf. nicht bekannt. (Cellulosechemie **7**. 89. Beil. zu Papierfabr. **24**.) Krüger.

P. H. Hermans, *Notiz über das Cetylxanthogenat*. Da das Xanthogensäureion zu den stark hydratisierenden, hydrophilen Ionen gerechnet werden muß, war zu erwarten, daß auch das *Cetylxanthogenat* eine seifenähnliche Substanz sein würde. Das ist tatsächlich der Fall. Darst.: In 7 g geschm. Cetylalkohol 1,7 g festes KOH lösen, erstarrte u. pulverisierte M. erst mit 4, nach $^1/_4$ Stde. mit noch 1 ccm CS_2 versetzen, in Ä. aufschlämmen, filtrieren, mit Ä. waschen. Stimmt auf $C_{17}H_{33}OS_2K$, quillt in w. W. zu Gelklümpchen auf, die sich langsam lösen, zl. in sd. W., A., verd. NaOH. Beim Abkühlen der wss. Lsg. erst fadenziehende, dann wieder bewegliche Fl., bei weiterem Abkühlen u. Rühren Schlierenbildung, was auf krystallin. Beschaffenheit hindeutet. Aus konz. Lsgg. bisweilen mkr. Nadelrosetten, doppelbrechend. Auch Verzögerungserscheinungen werden beobachtet: $^1/_2$%ig. h. Lsg. zeigte bei langsamem Abkühlen erst bei 20° Trübung, nach Wiedererwärmen bei 42° typ. Schlierenbildung, u. Mkr. deutliche krystallin. Aggregate, bei 53° völlige Lsg. Schon sehr verd. Lsgg. schäumen beim Schütteln. Mit Schwermetallsalzen gelartige Ndd. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 499—500. Breda, Holl. Kunstseideind.) Lindenbaum.

L. Vecchiotti, *Einwirkung von Mercuriacetat auf m-Chloranilin*. (Vgl. Gazz. chim. ital. **56**. 147; C. **1926**. I. 3141.) Bei der Einw. von *Mercuriacetat* auf *m-Chloranilin* entsteht das *2,4,6-Trimercuriacetat-3-chloranilin*. Abweichend vom p- u. o-Chloranilin wurde die B. einer Mono- oder Dimercuriacetatverb. weder bei wiederholten Verss. noch unter geänderten Reaktionsbedingungen beobachtet. Die Stellung der drei $HgC_2H_3O_2$-Gruppen im Benzolkern konnte durch Acetylieren u. Chlorieren

ermittelt werden, wobei *2,3,4,6-Tetrachloranilin* entstand, das durch sein Acetylderiv. charakterisiert u. von dem 2,3,4,5-Isomeren unterschieden wurde.

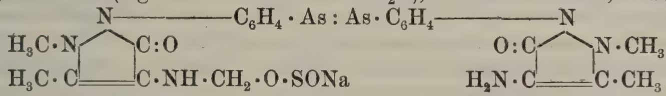
Versuche. *2,4,6-Trimercuriacetat-3-chloranilin*, $C_{12}H_{12}O_6NClHg_3$, aus äquimol. Mengen beider Komponenten in wss. Lsg. unter leichtem Erwärmen, nach 3-maligem Lösen in Eg. u. Fällen mit W. mkr. kleine, weiße Plättchen, F. 210°, swl. in A., Chlf., Bzl., unl. in Ä. u. anderen organ. Lösungsmm., l. in h. Eg. u. Ammoniak. — *2,4,6-Trihydroxymercuri-3-chloranilin*, $C_6H_6O_3NClHg_3$, Zers. bei 225°, aus vorigem durch Alkali. — *Chlorid*, $C_6H_3NCl_4Hg_3$, aus dem Acetat durch HCl, kleine Warzen, die sich bei 205° zers. — *Acetylderiv. des 2,4,6-Trimercuriacetat-3-chloranilins*, $C_{14}H_{14}O_7NClHg_3$, Zers. bei 240°, weiße M., wl. in A. u. in Ä., unl. in Chlf., Bzl. u. a. — *2,3,4,6-Tetrachloranilin*, $C_6H_3NCl_4$, F. 89°, aus dem Acetylderiv. des Trimercuriacetat-m-chloranilins durch Chlorieren in Eg.-Lsg. nach Zugabe von $CaCl_2$ in A. Die klare Reaktionsfl. wird mit W. verd. u. ausgesalzen; weiße Nädelchen aus A. — *2,3,4,6-Tetrachloracetanilid*, $C_8H_5ONCl_4$, F. 174°, aus vorigem durch 12-std. Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr auf 100—125°, Nadeln aus A. (Gazz. chim. ital. **56**. 216—24. Bologna, Univ.) Siebert.

Erich Krause und **Herbert Polack**, *Eine Additionsverbindung von Natriummetall an Aluminiumtriphenyl.* (Vorl. Mitt.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 777; C. **1926**. I. 3140.) *Aluminiumtriphenyl* vereinigt sich mit Alkalimetallen in ähnlicher Weise, wenn auch etwas träger, wie Bortriphenyl. Bei Verwendung der für das Umkrystallisieren des Bortriphenyls angegebenen Apparatur u. unter gleichen Versuchsbedingungen färbt sich der Na-Draht rötlich, der Ä. nimmt eine rotbraune Farbe an; beim Einengen mikrokryst. braunes Pulver, in reinem Ä. sl. Die Lsgg. des neuen Körpers werden an der Luft rasch entfärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1428. Berlin, Techn. Hochsch.) Siebert.

Ernst Maschmann, *Über das Verhalten verschiedener Arsenobenzole gegen molekularen Sauerstoff.* I. u. II. Mitt. I. Die Arsenobenzole wurden in fester Form auf ihr Verh. gegen reinen molekularen O_2 u. verdünnten (Luft) bei Zimmertemp. geprüft. Außer dem *Arsenobenzol*, das sich unter Explosionserscheinungen mit dem O_2 vereinigte, reagierten *Salvarsan* u. seine Derivv. sehr träge u. nur in geringem Maße; auch hatten das Alter der Präparate u. die Konzentration des O_2 keinen Einfluß auf die O_2-Aufnahme. Beim Salvarsan bewirkte erhöhte Temp. (56°) eine verminderte Aufnahme gegenüber der Zimmertemp. Vf. schließt aus diesem Verh., daß nicht die Arsenogruppe durch den O_2 oxydiert wird, sondern daß die O_2-Aufnahme lediglich durch Adsorption durch die kolloiden Arsenobenzole erfolgt. Der Arsengehalt war vor u. nach der Behandlung derselbe; auch zeigten die mit O_2 behandelten Präparate keine Erhöhung der Dosis toxica bei weißen Mäusen. Vf. kommt zu dem Schluß, daß das Schwanken des Giftwertes normal behandelter Salvarsanpräparate nicht von durch Luft-O_2 entstehenden Arsinoxyden herrührt. Im folgenden ist die O_2-Aufnahme in ccm (0°, 760 mm) für 6 g Substanz nach 7-tägigem Schütteln angegeben. — *Arsenobenzol*, Vereinigung unter Explosion. — *Arsenophenylglycin* (Na-Salz), $[NaO\cdot OC\cdot CH_2\cdot HN\cdot C_6H_4As=]_2$, 33,3 ccm. — *Salvarsan*, 12,4 bezw. 15,5 ccm. — *Salvarsannatrium*, 19,7 bezw. 23,5 ccm. — *Salvarsanglycid*, 18,5 bezw. 13,0 ccm. — *Neosalvarsan*, 21,4 bezw. 22,6. — *Sulfoxylsalvarsan*, 16,0 bezw. 17,5. — *Arsalyt* (*3,5,3',5'-Tetraamino-4,4'-bismethylaminoarsenobenzoltetrachlorhydrat*), 9,0 bezw. 10,0. — *Silbersalvarsannatrium*, 17,2 bezw. 19,5. — *Neosilbersalvarsan*, 21,4 bezw. 19,8 ccm.

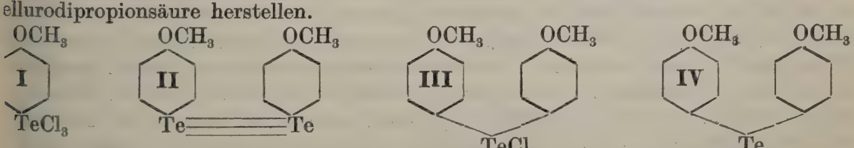
II. Die Arsenobenzole nehmen in wss. Lsg. mehr O_2 auf als in fester Form. Aber auch hier kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Arsenogruppe entgegen der bisherigen Annahme nicht die Ursache dieser Empfindlichkeit ist. Diese ist vielmehr in der Hauptsache bedingt durch die Substituenten im aromatischen Kern. Um diese Ansicht, daß die Oxydierbarkeit der Arsenobenzole in erster Linie auf das Vorhandensein der o-Aminooxygruppe zurückzuführen ist, zu prüfen, untersucht Vf. noch andre

aromat. Substanzen mit dieser Gruppierung. Er findet auch bei diesen in bezug auf Farbänderungen u. auftretende Niederschläge das gleiche Verh. Auch bei ihnen ist wie bei den Salvarsanpräparaten der O_2-Verbrauch in alkal. Lsg. bedeutend größer als in der Lsg. der Chlorhydrate. Im folgenden ist die O_2-Aufnahme in ccm (0°, 760 mm) gegeben. — *Salvarsan* (3 g in 30 bezw. 50 ccm H_2O) verbrauchen unter Zunahme der Viscosität der Lsg. 34.5 bezw 38,8 ccm. — *Arsalyt* (3 g in 40 ccm H_2O), 65,8 ccm. — *Neosalvarsan* (3 g in 30 bezw. 50 ccm H_2O), 165,5 bezw. 173 ccm; die ursprünglich gelbe Lsg. nimmt unter Abscheidung eines schwarzbraunen Nd. dieselbe Färbung an. — *Sulfitsalvarsan* (3 g in 30 ccm H_2O), 57 ccm unter Farbänderung nach braunrot. — *Sulfoxylsalvarsan* (3 g in 30 bezw. 50 ccm H_2O), 59 bezw. 67 ccm; Farbänderung



in rotbraun. — *Salvarsanbase* (6 g Salvarsan in 40 ccm H_2O u. 14 ccm 2-n. NaOH), 148 ccm; Farbumschlag in schwarzbraun. — *Salvarsandinatrium* (3 g Salvarsan in 16 bezw. 36 ccm H_2O u. je 14 ccm 2-n. NaOH) 325 ccm bezw. 351 ccm; Farbänderung in braunrot. — *Salvarsanmononatrium* (3 g Salvarsan in 23 ccm H_2O u. 10,5 ccm 2-n. NaOH), 265 ccm; braunrote Farbe. 3 g alkalisiertes Salvarsan verbrauchen in 50%ig. Glucoselsg. 340 ccm, in 75%ig. 357 ccm. — *Arsalytdicarbaminat* (3 g Arsalyt in 50 ccm H_2O u. 3,2 g $NaHCO_3$), 138,4 ccm; braunrote Farbe. — *Silbersalvarsannatrium* (4,5 g in 30 bezw. 50 ccm H_2O), 153 bezw. 162 ccm. — *Neosilbersalvarsan* (3 g in 40 ccm H_2O), 181 ccm. — *o-Aminophenol* (3 g in 3 ccm HCl u. 27 ccm H_2O), 21 ccm. (1,5 g in 30 ccm H_2O), 51 ccm. (1,5 g in 23 ccm H_2O u. 7,5 ccm 2-n. NaOH) 540 ccm; Farbänderung in braunrot. — *3-Amino-4-oxybenzoesäure* (2 g in 28 ccm H_2O u. 2 ccm HCl), 16 ccm. (2 g in wss. Suspension) 32 ccm. (2 g in 20 ccm H_2O u. 15 ccm 2-n. NaOH) 379 ccm. — *3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure* (2,9 g in H_2O) 38 ccm; (2,9 g in 50 ccm H_2O u. 2 ccm HCl), 19 ccm; (2,9 g in 10 ccm H_2O u. 20 ccm 2-n. NaOH) 375 ccm; Farbumschlag in braunrot. Beim alkalisierten Salvarsan konnte 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure als Oxydationsprod. nachgewiesen werden. Die Konz. hat innerhalb geringer Grenzen keinen Einfluß auf die O_2-Aufnahme. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1142—48. 1148—59. Frankfurt a. M., Chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses.) RAECKE.

Gilbert T. Morgan und **Richard Eatough Kellett**, *Die Reaktion zwischen Tellurtetrachlorid und Arylalkyläthern.* II. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 2307. 2625; C. **1926**. I. 1147. 1659.) Die von RUST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 2828 [1897]) als Dichlortellurobisanisol aufgefaßte Verb. ist als *p-Anisyltelluritrichlorid* (I) anzusprechen u. sein gefärbtes Reduktionsprod., welches ROHRBAECH (LIEBIGs Ann. **315**. 9 [1901]) als Bisanisyltellurid beschrieben hat, ist als *Bis-p-anisylditellurid* (II) aufzufassen. Durch Erhitzen von $TeCl_4$ mit überschüssigem Anisol auf 150—180° entsteht das richtige *Bis-p-anisyltelluridichlorid* (III), welches mit Zn-Staub *Bis-p-anisyltellurid* (IV) liefert. Ferner *2-Methoxytolyl-5-telluritrichlorid* u. *Bis-2-methoxy-5-tolylditellurid.* Ähnlich wie MORGAN u. DEW Kondensationen von $TeCl_4$ mit Essigsäureanhydrid ausgeführt haben, lassen sich auch *Trichlortelluripropionsäure* u. *Ditellurodipropionsäure* herstellen.



V e r s u c h e. $TeCl_4$ u. Anisol geben in trockenem Chlf. erhitzt *p-Anisyltelluritrichlorid*, $C_7H_7OCl_3Te$ (I), aus Chlf. oder A., F. 190°, wl. in k. Chlf., Bzl. u. PAe. Mit K-Metabisulfit *Bis-p-anisylditellurid*, $C_{14}H_{14}O_2Te_2$ (II), aus Bzl. grüne

Krystalle, mit Br p-Anisyltelluritribromid, F. 187,5°. $TeCl_4$ liefert mit Anisol 24 Stdn. auf 150—180° erhitzt *Di-p-anisyltelluridichlorid*, $C_{14}H_{14}O_2Cl_2Te$ (III), aus Bzl. + PAe., F. 181—182°, unl. in W., vollkommene Verseifung mit wss. Alkali. Mit Zn-Staub *Bis-p-anisyltellurid*, $C_{14}H_{14}O_2Te$ (IV), aus verd. A., F. 53—54°, mit Br Di-p-anisyltelluridibromid, F. 190°. Wie oben mit o-Tolylmethyläther *2-Methoxytolyl-5-telluritrichlorid*, $C_8H_9OCl_3Te$, F. 232—233°, l. in Aceton. Mit K-Metabisulfit *Bis-2-methoxy-m-tolylditellurid*, $C_{16}H_{18}O_2Te_2$, aus PAe., F. 77—78°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton u. Ä., wl. in A. u. PAe. Mit Br das entsprechende *Tribromid*. Wie oben *4-Methoxytolyl-3-telluritrichlorid*, $C_8H_9OCl_3Te$, F. 135° u. *3-Methoxytolyl-4-(6)-telluritrichlorid*, F. 154°. Ferner mit p-Bromanisol ein n. *Trichlorid* vom F. 184° u. durch Red. u. Bromierung ein *Tribromid*, F. 153°. $TeCl_4$ u. Propionsäureanhydrid geben 4 Stdn. in Chlf. erhitzt *Trichlortelluripropionsäure*, $C_3H_5O_2Cl_3Te$, F. 145—150°. Mit K-Metabisulfit *Ditellurodipropionsäure, Ag-Cu-* u. *K-Salze*. Hieraus mit Br in Chlf. *Tribromtelluripropionsäure*, $C_3H_5O_2Br_3Te$, F. 139—141°, ll. in Ä., Aceton u. Chlf. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1080—88. Edgbaston, Univ. Birmingham.) Taube.

S. C. J. Olivier, *Über die Hydrolyse der substituierten Benzylchloride und die Theorie der sterischen Hinderung.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**. 775; C. **1924**. I. 1768 u. frühere Arbeiten.) Die Hydrolyse substituierter *Benzylhalogenide* ist inzwischen auch von engl. Forschern untersucht u. auf die Theorie der induzierten abwechselnden Polaritäten zurückgeführt worden (vgl. dazu nachst. Ref.). Die Rk. ist wegen ihres n. Verlaufs, der Unempfindlichkeit gegen $H^{\cdot}$ u. der auftretenden Regelmäßigkeiten sehr geeignet zur Prüfung der Frage, ob für sie die Theorie der ster. Hinderung gilt. Z. B. sollte man annehmen, daß die hindernde Wrkg. eines zur Gruppe CH_2Cl o-ständigen Halogens mit steigender Größe des letzteren zunehmen müsse, also in der Reihenfolge Cl, Br, J. Berechnet man jedoch aus den Geschwindigkeitskonstanten für o- u. p-ständiges Halogen den Quotienten $k_0 : k_p$, so findet man für alle drei Halogene prakt. den gleichen Wert, nämlich annähernd 0,60, u. zwar sowohl für 83° wie für 30°. Für die Hydrolyse monohalogenierter Benzylchloride ist also der Einfluß eines ster. Hindernisses nicht zu erkennen. — Noch deutlicher müßte sich bei zwei Substituenten eine etwaige ster. Hinderung bemerkbar machen. Vf. hat die *2,4-, 2,6-* u. *3,5-Dibrombenzylchloride* in der früheren Weise mit 95,4%ig. A. + W. (1 : 1 Vol.) hydrolysiert u. nebenst. Geschwindigkeitskonstanten gefunden. Von ster. Hinderung durch zwei o-Substituenten kann danach nicht die Rede sein. Vielmehr ist die gemeinsame Wrkg. zweier Substituenten auf die Geschwindigkeitskonstante des unsubstituierten Benzylchlorids annähernd gleich dem Prod. aus den Wrkgg. der einzelnen Substituenten.

	83°	30°
2,4	0,00289	0,0000109
2,6	0,00187	0,0000071
3,5	0,00084	0,0000032

V e r s u c h e. *2,4-Dibromtoluol.* Aus 5-Amino-2,4-dibromtoluol (Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**. 1109; C. **1926**. I. 2457) durch Diazork. $Kp._{761}$ 243,5—244,5°. Direkte Einführung von Cl in das CH_3 gelang nicht. — *2,4-Dibrombenzylbromid*, $C_7H_5Br_3$. Zum sd. vorigen läßt man Br tropfen, kühlt stark u. saugt auf Tonplatte ab. Krystalle, F. 40—41°, ll. außer in W. — *2,4-Dibrombenzylalkohol*, $C_7H_6OBr_2$. Aus dem vorigen durch längeres Kochen mit 15%ig. KOH. Ausbeute nur ca. 30%. Es scheint sich viel $(C_6H_3Br_2\cdot CH_2)_2O$ zu bilden, denn bei der Vakuumdest. des Rohprod. erhält man Dibromtoluol u. (wahrscheinlich) Dibrombenzaldehyd, also die Spaltprodd. genannten Äthers. Nach Dampfdest. u. Reinigung mit Bisulfit Nadeln aus viel W., dann CS_2, F. 81—81,5°, ll. in A., Ä., wl. in W., CS_2. Wird von CrO_3 u. verd. H_2SO_4 zu 2,4-Dibrombenzoesäure (F. 172,5—173,5°) oxydiert (Konst.-Beweis). — *2,4-Dibrombenzylchlorid*, $C_7H_5ClBr_2$. Aus dem vorigen wie üblich. Nach Vakuumdest. u. Abkühlen in Ä.-CO_2 F. 33,5—34°, ll. in Ä., Chlf., zl. in A. — *2,6-Dibromtoluol.* Aus 3-Amino-2,6-dibromtoluol. $Kp._{753}$ 242,5—243,5°. — *2,6-Dibrombenzylbromid*, $C_7H_5Br_3$, F. 80°.

Reizt die Schleimhäute. — *2,6-Dibrombenzylalkohol*, $C_7H_6OBr_2$, Nadeln aus CS_2, F. 110—110,5°, ll. in Ä., wl. in CS_2, swl. in W. Wird zu 2,6-Dibrombenzoesäure (F. 150—151°) oxydiert. — *2,6-Dibrombenzylchlorid*, $C_7H_5ClBr_2$, nach Vakuumdest. Nadeln aus verd. A., F. 65—66°, ll. in Ä., CS_2, Chlf., Bzl., Aceton, zl. in A. Reizt die Schleimhäute äußerst stark. — *3,5-Dibromtoluol*. Aus Dibrom-p-toluidin (F. 73,5 bis 74,5°) oder Dibrom-o-toluidin (Darst. durch Bromierung der Amine in Eg. bei 30—40°). — *3,5-Dibrombenzylbromid*. Die Bromierung des vorigen verläuft in Quarzkolben bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht etwas schneller. Aus A., F. 95,5 bis 96°. — *3,5-Dibrombenzylalkohol*, $C_7H_6OBr_2$, Nadeln aus W. oder CS_2, F. 107—107,5°, ll. in Ä., Aceton, zl. in A., Bzl., Chlf., wl. in CS_2, swl. in W. — *3,5-Dibrombenzylchlorid*, $C_7H_5ClBr_2$, Nadeln, F. 50—50,5°, ll. in Ä., Aceton, Bzl., CS_2, wl. in A. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 296—306.) LINDENBAUM.

S. C. J. Olivier und **G. Berger**, *Über die Hydrolyse der substituierten Benzylchloride und die Theorie der induzierten abwechselnden Polaritäten.* (Vgl. vorst. Ref.) Es ist l. c. gezeigt worden, daß für die Hydrolyse halogensubstituierter *Benzylchloride* der Einfluß ster. Hinderung nicht erkennbar ist. Es könnte angenommen werden, daß ein solcher Einfluß doch vorhanden ist, aber durch die Wrkg. der abwechselnden Polaritäten kompensiert wird. Vff. zeigen, daß diese Annahme unhaltbar ist, u. daß eine Reihe von Tatsachen, die sich aus der Hydrolyse substituierter Benzylchloride ergeben haben, mit der Theorie der abwechselnden Polaritäten nicht vereinbar ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 452—57. Wageningen, Agronom. Inst.) LB.

Theodor Curtius und **Erwin Kenngott**, *Das normale Hydrazid und Azid der Phenylpropiolsäure.* Durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Phenylpropiolsäureester bei tiefer Temp. wurde *Phenylpropiolsäurehydrazid* erhalten, dessen F. mit dem Umwandlungspunkt in 3-Phenyl-5-pyrazolon zusammenfällt, das aus obigen Komponenten entsteht, wenn keine besondere Vorsicht angewandt wird. Das Chlorhydrat u. das Pikrat des Hydrazids wurden dargestellt. Sie lagern sich beim Erhitzen über ihren F. in die entsprechenden Pyrazolonderivv. um. Die Kondensationsprodd. des Hydrazids mit Aldehyden u. Ketonen sind beständig. Durch Diazotieren verwandelt sich das Hydrazid in das *Azid*, aus dem *Säureanilide* u. *Urethane* gewonnen werden. Durch Feuchtigkeit geht das Azid in das *Nitril der Phenylpropiolsäure* über, ebenso durch Verkochen in Ä., CCl_4, Bzl. Die Hydrolyse der Urethane ergibt *Phenylessigsäure*.

Versuche. *Phenylpropiolsäureäthylester*, Kp.$_{21}$ 152—153°. — *Hydrazid der Phenylpropiolsäure*, $C_9H_8ON_2 = C_6H_5C \vdots C \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Bei —20° Nadeln aus gekühltem A., F. 114°. (Darauf Erstarren, Schmelzen bei 235°, dem F. von *3-Phenyl-5-pyrazolon*), l. in A., NaOH, verd. Mineralsäure, fast unl. in Ä. u. Chlf. Wird von ammoniakal. Ag-Lsg. reduziert. — *Chlorhydrat*, $C_9H_8ON_2 \cdot HCl$, F. 138—139° (Sintern bei 132°), Erstarren, abermaliges Schmelzen bei 200°. Hygroskop., l. in w. A., unl. in Ä. — *Benzalverb.*, $C_{16}H_{12}ON_2$, Nadeln aus verd. A., F. 150°, ll. in Chlf. u. A., unl. in W. u. Ä. Spaltung durch Mineralsäuren. — *Acetonylverb.* $C_{12}H_{12}ON_2$, Prismen aus Aceton, F. 121—122°, aus Ä., F. 127—128°. L. in Ä., A., Aceton, unl. in W., — *Verb. mit Anisaldehyd*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$. Nadeln aus verd. A., F. 151°. — *Pikrat des Phenylpropiolsäurehydrazids*, $C_{15}H_{11}O_8N_5 + H_2O$. Gelbe Täfelchen. F. zwischen 105—110°. L. in verd. u. absol. A. ,Ä., w. W. — *Additionsprod. von Pikrinsäure an Phenylpyrazolon.* Anisotrope gelbe Nadeln, F. 192°. L. in h. W., wl. in A., unl. in Ä. — *Phenylpropiolsäureazid*, $C_9H_5ON_3$. Nadeln aus Ä., F. 55°. Bei 65° Verpuffen, sll. in Ä., A., CCl_4, Bzl., Chlf., unl. in W. In der Mutterlauge findet sich manchmal *3-Phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon*. Das unbeständige Azid geht über in *Phenylessigsäurenitril*, das auch durch Verkochen mit Ä. u. Abdest. des Ä. erhalten wird. Durch Erwärmen mit W. wird *Phenylessigsäure* aus dem Azid gebildet. Verkochen mit Bzl. ergibt Körper vom F. 140° bei Ä. Extraktion des Rückstandes. — *Anilid der Phenylpropiolsäure*, $C_{15}H_{11}ON$. Aus dem Azid u. Anilin. Nadeln aus A., F. 126°. — *p-Toluidid der Phenylpropiol-*

säure, $C_{16}H_{13}ON$. Aus A. Tafeln, F. 142°. — *Äthylurethan der Phenylpropiolsäure*, $C_{11}H_{11}O_2N$. Aus dem Azid u. A. Nadeln u. Blättchen aus W., F. 111°. Aus A. anisotrope Prismen. F. 112°. L. in Ä., A., Chlf., h. W. — *Methylurethan der Phenylpropiolsäure*, $C_{10}H_9O_2N$. Anisotrope prismat. Tafeln aus CH_3OH. F. 156°. L. in Ä., A., CH_3OH, h. W. — Durch Hydrolyse der Urethane mit konz. HCl entsteht *Phenylessigsäure*, $C_8H_8O_2$. Aus h. W. F. 75°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **112**. 314—30. Heidelberg, Univ.) SCHUSTER.

Remo de Fazi, *Synthesen in der organischen Chemie mit Hilfe strahlender Energie. I. Über die Photosynthese der α-Phenyl-β-diphenylmilchsäure.* (Gazz. chim. ital. **56**. 186—91. — C. **1926**. I. 869.) SIEBERT.

O. Keller und **G. Schulze**, *Über einige Abkömmlinge der Anthranil- und Methylanthranilsäure (Ester und Sulfosäuren).* Vff. untersuchen das Verh. von Estern der *Anthranilsäure* u. substituierter Anthranilsäuren hinsichtlich ihrer Verseifbarkeit. Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von Estern der Anthranilsäure u. der *Methylanthranilsäure* dargestellt, von denen einige schon bekannt sind, andere jedoch zum ersten Male hergestellt wurden. — *Anthranilsäuremethylester*, F. 24°, Kp. 256°, Darst. wie die aller anderen Ester aus der Säure u. dem entsprechenden Alkohol (+ HCl). — *Hydrochlorid*, F. 178°. — Der Ester ist gegen W. sehr beständig, ebenso in Ggw. überschüssiger HCl. — *Anthranilsäureäthylester*, Kp. 264°. — *Hydrochlorid*, farblose Nadeln oder Blättchen, F. 168°. — *Anthranilsäure-n-propylester*, Kp. 270°, wurde nicht krystallisiert erhalten, Geruch des freien Esters angenehm, doch nicht mehr so aromat. wie beim Äthylester. — *Hydrochlorid*, F. gegen 160°, weiße, glänzende Nadeln. — Der freie Propylester ist gegen W. beständig. — *Methylanthranilsäuremethylester*, F. ca. 22°, Kp. 255°, aus Methylanthranilsäure u. Methylalkohol (+ HCl), Trennung von dem in reichlicher Menge entstandenen Methylanthranilsäurehydrochlorid durch natronalkal. Lsg. — *Hydrochlorid*, F. 137°. — Der Ester ist gegen W. beständig. — *Methylanthranilsäureäthylester*, Kp. 266°, analog dem Methylester, gegen k. W. beständig. — *Hydrochlorid*, F. 127°, farblose tafelförmige Krystalle. — Verss., nach dem gleichen Verf. die Isopropyl-, Amyl- u. Benzylester der Anthranilsäure herzustellen, führten nicht zum Ziele. — Zusammenfassend stellen Vff. fest: 1. Die B. der Ester mit niedrig mol. aliphat. Alkoholen ohne verzweigte Kohlenstoffkette erfolgt glatt. 2. Die Darst. der höher mol. Ester gelingt nach diesem Verf. nur schwierig. Seitenketten erschweren die Esterbildung. 3. Die Trennung der Ester von den Säuren gelingt bei der Anthranilsäure mit Na_2CO_3 u. Ä. im Gegensatz zur Methylanthranilsäure, die aus Na_2CO_3-alkal. Lsg. glatt ausschüttelbar ist. 4. Die Hydrochloride der dargestellten Ester sind gut krystallisierbar u. trocken beständig. 5. Alle Esterhydrochloride sind durch W. leicht hydrolysierbar. 6. Durch W. werden die Ester der Anthranil- u. Methylanthranilsäure weder in der Kälte noch beim Kochen verseift, ebensowenig in HCl-Lsg. — Durch den Eintritt einer Methoxygruppe in den Kern der Anthranilsäure wird die Stabilität der Ester u. Hydrochloride stark beeinflußt. So sind die Hydrochloride des *Damascenins* (Methoxymethylanthranilsäuremethylester) u. des *Damascenins-S* (Methoxymethylanthranilsäure) (vgl. KELLER, Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **246**. 24; C. **1908**. I. 1289) ohne Hydrolyse in W. löslich; dagegen wird der freie Ester (Damascenin) schon beim Umkrystallisieren verseift. — Bei der Einw. von Methyljodid auf Anthranilsäure in alkal. Lsg. wurde nur die Monomethylverb. erhalten, dagegen keine *Dimethylanthranilsäure* (vgl. dagegen LAUTH, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **9**. 970 [1893]). Ebensowenig gelang es, das *Trimethylanthranilsäurejodid* von LAUTH darzustellen; die erhaltene Verb., die sich als ident. mit der von LAUTH beschriebenen erwies, war *N-Dimethylanthranilsäurehydrojodid*.

Sulfonsäuren der Anthranilsäure. 25 g Anthranilsäure wurden mit 75 g eines Gemisches gleicher Teile von rauchender u. konz. H_2SO_4 3 Stdn. lang

im Paraffinbad auf 180° erhitzt u. die Lsg. nach dem Erkalten in W. eingegossen, wobei sich zunächst Säure A abschied; aus dem Filtrat krystallisierte Säure B. — Säure A, Nadeln aus W., die wss. Lsg. ist gelb gefärbt u. zeigt deutliche blaue Fluorescenz. — Säure B, Rhomboeder, zeigt keine Fluorescenz, entsteht auch aus Säure A beim Erhitzen mit W., erwies sich als *Sulfanilsäure*, die aus Säure A durch Abspaltung von CO_2 entstanden war. Der Säure A kommt demnach die Konst. der *2-Amino-5-sulfobenzoesäure* zu. — *2-Amino-4-sulfobenzoesäure.* Nachprüfung der Angaben von HART (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**. 1046 [1877]). Die Nitrierung der p-Toluolsulfonsäure u. die Red. der o-Nitrotoluol-p-sulfonsäure zur o-Aminotoluol-p-sulfonsäure geht glatt vor sich, dagegen nicht die Oxydation der letzteren oder der Nitrosäure mit $KMnO_4$; die gesuchte Säure entsteht höchstens in ganz geringen Mengen. — *2-Amino-3-sulfobenzoesäure*, Nachprüfung der Angaben von FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 3803 [1891]). *o-Brombenzoesäure* ergab bei der Sulfurierung nach FISCHER *2-Brom-5-sulfobenzoesäure*; das Bromatom ließ sich nicht gegen NH_2 austauschen, als Hauptreaktionsprodd. entstehen hierbei Anthranil- u. Sulfanilsäure. — Als bekannt können demnach bisher nur zwei Sulfonsäuren der Anthranilsäure angesehen werden: die 2-Amino-4-sulfobenzoesäure u. die 2-Amino-5-sulfobenzoesäure. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **263**. 481—502. 1925. Jena, Univ.) ZANDER.

K. von Auwers, *Bemerkungen über Refraktometrie.* Vf. erwidert auf die Arbeit von VAN WOERDEN (S. 195). — Für die Ansicht, daß die deprimierende Wrkg. von Alkylen mit deren Größe wächst, sind die wenigen von VAN WOERDEN angeführten Zahlen keine genügende Stütze. Es ist aber bei den verschiedensten Körpergruppen festgestellt worden, daß die häufiger vorkommenden Alkyle — mit Ausnahme von CH_3 — sich in ihrer spektrochem. Wrkg. nur ganz unbedeutend unterscheiden. Weitere Arbeiten darüber dürften kaum etwas Neues bringen. — Die Unterschiede in den Refraktionen u. Dispersionen von 1,2- u. 1,4-Isomeren sind bei den hydroaromat. Verbb. verhältnismäßig gering, können jedoch bei den entsprechenden aromat. Verbb. recht beträchtlich sein. Daß diese Unterschiede durch die besonderen Bindungsverhältnisse bei den aromat. Verbb. bedingt sein müssen, ist klar. — Vf. erörtert sodann die Vorzüge der Brühlschen Refraktometrie. Wenn auch ihre Grundlage, nämlich die Annahme konstanter Atomrefraktionen für C u. H, willkürlich ist, so ist doch ihr hoher prakt. Wert für Konstitutionsfragen unbestreitbar. Es scheint, als ob das theoret. bedeutsame Eykmansche Verf. für die prakt. Darst. von Forschungsergebnissen weniger gut geeignet sei. — Obwohl die Eykmansche Formel gegen Änderungen der Temp. weniger empfindlich ist als die anderen, verdient die theoret. begründete Lorentz-Lorenzsche Formel den Vorzug. Es wäre daher wünschenswert, wenn die Anhänger der Eykmanschen Formel ihre Resultate auch in der Lorentz-Lorenzschen Formel wiedergeben wollten. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 307—13. Marburg, Univ.) LINDENBAUM.

Marcel Delépine und **Ange Adida**, *Über die Einwirkung von Pikrinsäure auf d-α-Pinen und l-β-Pinen* (*Nopinen*). Im Anschluß an die Unterss. von DELÉPINE (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 1463; C. **1925**. I. 495) über die Einw. von Carbonsäuren auf α- u. *β-Pinen* haben Vff. die Einw. von *Pikrinsäure* untersucht. Die Literaturangaben darüber sind nicht eindeutig (eine neuere Arbeit vgl. MURAYAMA u. OTSUKA, Journ. Pharm. Soc. Japan **1924**. No. 513. 1; C. **1925**. I. 841). — 300 g *d-α-Pinen*, 60 g Pikrinsäure u. 90 g Bzl. werden unter Rühren in einem Bad von 120° erhitzt, bis eine homogene Fl. entstanden ist ($^1/_2$ Stde.). Daraus zuerst 40—45 g Krystalle (A), nach Entfernung des Bzl. im Vakuum weitere 40—43 g (B) erhalten. Aus der Mutterlauge werden $^2/_3$ abdest. (Destillat D); der Rest liefert noch 5 g Krystalle (C). Die Krystalle werden durch Umkrystallisieren aus A. gereinigt. — A enthält reichlich Pikrinsäure u. liefert fast reines *d-Bornylpikrat*, hellgelbe Blättchen,

die sich am Licht orangerot färben, F. 134°, $[\alpha]_D = +78,8°$ (in Chlf.), unl. in W., zl. in A., Aceton, Eg., PAe., CS_2, sll. in Ä., Chlf., Bzl. Gibt bei der Verseifung mit NaOH ein Borneol vom F. 204°, $[\alpha]_D = 34,25°$ (in A.), u. dieses einen Campher vom F. 174°, $[\alpha]_D = 39,8°$ (in A.). Danach enthält das Pikrat ca. 8% *rac. Bornylpikrat* u. sehr wenig *Isobornylpikrat.* Beim Erhitzen des Pikrats auf 175° dest. ein d-Camphen vom F. 51°, $[\alpha]_D = 24,8°$, über. — B enthält noch reichlich d-Bornylpikrat. Trennung durch unzureichende Mengen sd. A. Man erhält schließlich ein noch nicht einheitliches, aber an *Fenchylpikrat* reiches Prod., mkr. Nadeln, F. 103°, $[\alpha]_D = +22°$. — C liefert hellgelbe Nadeln, F. 110°, $[\alpha]_D = -11,9°$, zweifellos im wesentlichen ein *l-Fenchylpikrat.* Verseifung von B u. C gibt fl. Alkohole von sehr schwacher Drehung, diese fl. Ketone von ca. +50° Drehung (durch Campher verunreinigtes Fenchon). Das l-Pikrat enthält demnach etwas d-Bornyl- oder Isobornylpikrat. — Destillat D besteht hauptsächlich aus d-Pinen, enthält aber auch *d-Camphen, d-Limonen* u. *Dipenten.* — *l-β-Pinen,* ebenso mit Pikrinsäure behandelt, lieferte 27 g A, 67 g B, 4 g C. Aus A: *l-Bornylpikrat* (verunreinigt durch *rac. Bornylpikrat* u. *Isobornylpikrat*), F. 134°, $[\alpha]_D = -77,6°$ (in Chlf.). Daraus ein Borneol von $[\alpha]_D = -34,7°$ (in A.) u. ein Campher von $[\alpha]_D = -41,1°$ (in A.). Aus B: Nadeln, F. 107°, $[\alpha]_D = -4,5°$; daraus ein Alkohol von $[\alpha]_D = -8,22°$ u. ein Keton von $[\alpha]_D = -53°$ (Oxim, $[\alpha]_D = -124,5°$, also β-Fenchonoxim + wenig d-Campheroxim). Aus C: Krystalle, F. 106°, $[\alpha]_D = +4°$; daraus ein rechtsdrehender Alkohol. Die Pikrate aus B u. C enthalten hauptsächlich *d-Fenchylpikrat* u. mehr oder weniger l-Bornylpikrat. — Das Destillat enthält reichlich *l-α-Pinen,* entstanden durch Umlagerung des β-Pinens, von dem jedoch kleine Mengen unverändert geblieben sind, ferner *l-Camphen* u. *l-Limonen.* — Im ganzen entsprechen die Verss. mit Pikrinsäure völlig denen mit Carbonsäuren. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 782—88.) LINDENBAUM.

Marcel Delépine und **Marcelle Grandperrin**, *Über die Konstitution des sogenannten Kaliumsalzes des Bornylpikrats.* Das aus Pinen u. Pikrinsäure entstehende *Bornylpikrat* (vorst. Ref.) gibt mit alkoh. KOH ein lebhaft rotes Salz, welches ältere Autoren als einfaches K-Salz angesehen haben. Diese Auffassung ist jedoch mit der Esternatur des Bornylpikrats unvereinbar. Vff. haben festgestellt, daß das Salz den besonders von JACKSON untersuchten Verbb. aus Pikrinsäureestern u. Alkalialkoholaten von der allgemeinen Formel I. (o- oder p-chinoid) entspricht u. also nach II. zu formulieren ist. Man erhält das Salz ganz rein, wenn man eine h. Lsg. von d-Bornylpikrat in absol. A. (1 : 30) mit alkoh. KOH (1 : 10) versetzt; es erscheint u. Mkr. in Form von

I. $\genfrac{}{}{0pt}{}{RO}{R'O}{>}C_6H_2(NO_2)_2{=}N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{OMe}$ II. $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_{17}O}{C_2H_5O}{>}C_6H_2(NO_2)_2{=}N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{OK}$

Parallelogrammen. Dest. man es mit verd. H_2SO_4, so läßt sich im Destillat A. nachweisen. Analog wurden das *Rb-* u. *Cs-Salz* dargestellt, die dem K-Salz sehr ähnlich sind. — *Fenchylpikrat* (vorst. Ref.) liefert ebenfalls ein *K-Salz* der Formel II., lebhaft rote Blättchen aus A. + Ä. — Bornylpikrat erhält man auch aus Pikrylchlorid u. Borneolnatrium, dagegen bilden sich aus Bornyljodid u. Ag-Pikrat in sd. A. AgJ, Pikrinsäure u. akt. Camphen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 788—90. Paris, Faculté de Pharm.) LINDENBAUM.

Paul Levy, *Zur Kenntnis des amerikanischen Kolophoniums.* Im Gegensatz zu der Vermutung von WIENHAUS (Ztschr. f. angew. Ch. **34**. 256) hat Vf. früher (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **81**. 146; C. **1913**. I. 2122 u. a.) zu seinen Verss. nicht *Silvinsäure,* d. i. durch Mineralsäuren isomerisierte Abietinsäure, sondern unveränderte *Abietinsäure* in Form des Na-Salzes verwendet (vgl. D. R. P. 221 889; C. **1910**. I. 1906). Die von WIENHAUS vorgeschlagene, neue Nomenklatur *Tetrahydroxysilvinsäure* muß also zugunsten der früheren Bezeichnungsweise *Tetrahydroxyabietinsäure* wieder verschwinden (vgl. Diplomarbeit BRUNOTTE, Aachen 1924/25; RAALF, Aachen 1925). — Die Entstehung von *Dihydroabietinsäure* (vgl. WIENHAUS, l. c. u. a.) in dem

einen u. *Tetrahydroabietinsäure* (vgl. RUZICKA u. a., Helv. chim. Acta **6**. 670; C. **1923**. III. 1269) in dem anderen Falle ist wohl auf verschiedene Hydrierungsmethoden zurückzuführen. — Die Frage nach der Zahl der in der Abietinsäure vorkommenden Äthylenbindungen wird zugunsten der vom Vf. geäußerten Ansicht (Ber. Dtsch. Chem. Ges **42**. 4305; C. **1910**. I. 31), daß sie zweifach ungesätt. sei, entschieden, da Vf. mit **H. Raalf** unter Vermeidung von Hitze u. Mineralsäuren die durch Oxydation von Natriumabietinat mit $KMnO_4$ darstellbare *Tetrahydroxyabietinsäure* auch unter den Rk.-Prodd. von $KMnO_4$ auf gewöhnliches amerikan. *Kolophonium* nachgewiesen hat. — Weiter wurde bei Einw. von $KMnO_4$ auf die alkal. Lsg. von rohem amerikan. Kolophonium eine isomere Verb. $C_{20}H_{34}O_6$ aufgefunden, wonach in demselben mindestens 2 verschiedene *Harzsäuren* $C_{20}H_{30}O_2$ mit zwei doppelten Bindungen enthalten sind.

Versuche (nach **H. Raalf**). Rohes amerikan. *Kolophonium* (von HERBIG-HAARHAUS, A.-G. Köln-Bickendorf) zeigte $[\alpha]_D^{15} = +21,99^0$ (in absol. A.); 100 g Rohharz wurden mit 18 g KOH in 2 l W. versetzt, mit 6 l 3%ig. $KMnO_4$-Lsg. oxydiert u. das Filtrat mit CO_2 gesätt. Aus dem sich abscheidenden weißen Nd. hat RUZICKA (Helv. chim. Acta **6**. 1102; C. **1924**. I. 1922) *Dioxyabietinsäure* gewonnen. In dem Filtrat sind nach dem Ansäuern mit Mineralsäuren mit W.-Dampf flüchtige (A) u. nicht flüchtige (B) Bestandteile vorhanden. In A sind *Ameisen-*, *Essig-*, *Propion-* u. *Isobuttersäure* vorhanden. — Aus den nicht mit W.-Dämpfen flüchtigen Oxydationsprodd., (B), deren Aufarbeitung aus dem Original zu ersehen ist, wurde *Tetrahydroxyabietinsäure*, $C_{20}H_{34}O_6$, aus Aceton u. verd. A., F. 251—252°; $[\alpha]_D^{15} = -41,64^0$ u. eine mit dieser isomeren, opt. inakt. *Säure* $C_{20}H_{34}O_6$ erhalten; diese zeigt, aus Aceton u. wss. A., F. 207,5—209°. Die höher schm. Tetrahydroxysäure schied sich aus den Acetonlsgg. erst aus, wenn die Fällungen an niedriger schm. Säure aufgehört hatten. — Die Tetrahydroxyabietinsäure ist bestimmt einheitlich u. besteht nicht aus Mischkrystallen; die aus einer absol. neutralen, wss. Lsg. von Kaliumtetrahydroxyabietinat erfolgenden Ausfällungen durch Einleiten von CO_2, Versetzen mit Eg. u. Zugabe von HCl erwiesen sich als ident. — Die durch Oxydation von *Pinabietinsäure* entstehende *Tetrahydroxypinabietinsäure*, die ASCHAN u. VIRTANEN (LIEBIGS Ann. **424**. 202; C. **1921**. III. 1419) vergeblich darzustellen versuchten, ist ident. mit Tetrahydroxyabietinsäure. Die Annahme von ASCHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2959; C. **1923**. I. 309), daß seine Pinabietinsäure mit der Abietinsäure des Vf. ident. ist, ist also richtig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1302—10. Aachen, Techn. Hochsch.) BUSCH.

E. Spitalski und **W. Lukaschewitsch**, *Über die Darstellung von Phenolphthalein aus Phenol und Phthalsäureanhydrid mittels Zinnchlorid.* Bei Darst. des Phenolphthaleins aus Phenol u. Phthalsäureanhydrid in Ggw. von $SnCl_4$ soll die Temp. zwischen 114—116° bleiben u. keineswegs über 120° steigen. — Phenolphthalein entsteht auch in 75%ig. Ausbeute bei 5-std. Erhitzen (115—120°) von 16,8 Teilen *Phthalsäure*, 20 Teilen Phenol u. 25 Teilen $SnCl_4$; der F. des Prod. beträgt 245—252°. — Man reinigt das Rohprod. am besten durch Auswaschen mit k. u. dann Auskrystallisieren aus h. CH_3OH. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **1**. Nr. 4. 26—28. 1925.) BIKERMAN.

Frederick Daniel Chattaway und **Edward Auty Coulson**, *Die Nitrierung des Benzils.* Die Nitrierung des Benzils liefert bekannterweise ein Dinitroderiv. vom F. 107—109°, welches Vff. als ein Gemisch von drei Isomeren erkannt haben. Das bei ca. 107° schm. Rohprod. enthält: 70% *m,m'-Dinitrobenzil*, F. 132°; 20% *o,m'-Dinitrobenzil*, F. 149° u. 10% *oo'-Dinitrobenzil*, F. 208°. Die Angaben von KLINGER u. MARTINOFF (LIEBIGS Ann. **389**. 232; C. **1912**. II. 33), welche m,m'-Dinitrobenzil vom F. 108,5—109° durch Nitrierung des Benzils erhalten haben wollen, beruhen demnach auf einem Irrtum.

V e r s u c h e. Das Rohprod. der Nitrierung des Benzils mit HNO_3 ($d = 1{,}52$) liefert aus Aceton fraktioniert krystallisiert *m,m'-Dinitrobenzil*, $C_{14}H_8O_6N_2$, F. 132°, ll. in Eg., Bzl., Chlf. u. Aceton, wl. in A.; *o,m'-Dinitrobenzil*, F. 149°, wl. in Eg., Chlf., Bzl. u. Aceton; *o,o'-Dinitrobenzil*, F. 208°, swl. in A., l. in Aceton, Eg. u. Chlf. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1070—73. Oxford, Queens Coll.) TAUBE.

N. Maxim, *Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf einige N-dialkylierte aromatische Amide.* Im allgemeinen reagieren *N-dialkylierte Säureamide* mit Organomagnesiumverbb. nach Rk. I., doch ist in gewissen Fällen auch Rk. II. beobachtet worden:

$$R \cdot CO \cdot NR'_2 + R''MgX \longrightarrow R \cdot CO \cdot R'' + NHR'_2 \quad (I.)$$

$$R \cdot CO \cdot NR_2' + 2\,R''MgX \longrightarrow R \cdot CR_2'' \cdot NR_2' + MgO + MgX_2 \quad (II.)$$

Vf. hat eine Anzahl N-diäthylierter aromat. Säureamide nach dieser Richtung untersucht u. bei keinem einzigen die Rk. II. feststellen können. Entweder sie reagieren nach I. oder gar nicht. In sd. Bzl. oder Toluol sind die Ausbeuten an Ketonen höher als in sd. Ä. Primäre Amide reagieren besser als dialkylierte. C_6H_5MgBr ist reaktionsfähiger als die aliphat. Verbb. — *N-Diäthylbenzamid.* Mit C_2H_5MgBr: *Phenyläthylketon.* Mit Benzyl-MgCl: *Desoxybenzoin.* — *N-Diäthylphenylacetamid.* Reagiert nicht mit C_2H_5MgX. Mit C_6H_5MgBr: *Desoxybenzoin.* — *Primäres Phenylacetamid.* Mit C_2H_5MgBr: *Benzyläthylketon.* — *N-Diäthylphenylpropionamid,* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. Aus dem Säurechlorid u. $NH(C_2H_5)_2$. Kp.$_{11}$ 170°. Mit C_2H_5MgBr: *1-Phenylpentanon-(3); Semicarbazon,* F. 131—132°. Mit C_6H_5MgBr: *ω-Benzylacetophenon; Semicarbazon,* F. 140°. — *N-Diäthyldiphenylacetamid,* $(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. Darst. analog. F. 64—65°. Reagiert weder mit C_2H_5MgBr noch mit C_6H_5MgBr. — *Primäres Diphenylacetamid.* Mit C_2H_5MgBr: *1,1-Diphenylbutanon-(2),* $(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot C_2H_5$, Kp.$_{14}$ 186°; *Semicarbazon,* F. 189—190°. — *N-Diäthyldibenzylacetamid,* $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, F. 56°, Kp.$_{13}$ 225°. Reagiert weder mit C_2H_5MgBr noch mit C_6H_5MgBr. — *Primäres Dibenzylacetamid.* Mit C_2H_5MgBr: *1,1-Dibenzylbutanon-(2),* $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO \cdot C_2H_5$, Kp.$_{17}$ 205°; *Semicarbazon,* F. 160—161°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1393—95.) LINDENBAUM.

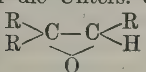
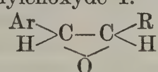
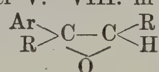
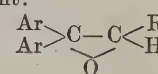
Kurt Brass, *Über die Molekulargröße von Truxen und seinen Verwandten.* Durch die Feststellung, daß Diindonylen mit Truxenchinon u. Diindenylen mit Truxen ident. ist u. den weiteren Ergebnissen der auf S. 406 referierten Arbeit sind direkte Beweise für die dimolekularen Konstst. von *Truxenchinon* u. von *Truxen* erbracht, u. damit ist endgültig entschieden, daß *Tribenzoylenbenzol* oder *Truxenchinon* (*Diindonylen*) als *Dibenzoylentetren* u. *Truxen* (*Diindenylen*) als *Dibenzylentetren* aufzufassen sind. — Danach muß auch *Truxon* dimolekular sein. — Vff. befinden sich damit in Übereinstimmung mit dem Beweis von STOERMER u. FOERSTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1255; C. **1919**. III. 565) u. mit der Annahme von LIEBERMANN u. BERGAMI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 786), daß die dimolekulare *α-Truxillsäure,* $(C_9H_8O_2)_2$, mit konz. H_2SO_4 in Truxon, $(C_9H_6O)_2$, übergeht u. man aus letzterem durch Red. zu Truxen, $(C_9H_6)_2$, gelangt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1278—79. Stuttgart-Reutlingen, Dtsch. Forscn.-Inst. für Textil-Ind.) BUSCH.

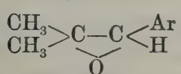
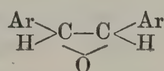
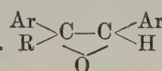
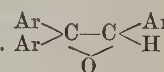
M. Tiffeneau und **Jeanne Lévy**, *Über die Isomerisierung der Äthylenoxyde. Vergleichende Untersuchung des Affinitätsgehalts und der Wanderungsfähigkeit einiger cyclischer und acyclischer Radikale.* Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. **1925**. I. 381. **1926**. I. 2339. Nachzutragen ist: Die Isomerisierung der *Äthylenoxyde* bei hohen Tempp. gestattet einen Vergleich der verschiedenen Radikale nicht nur bzgl. ihres Affinitätsgehalts, sondern auch bzgl. ihrer Wanderungsfähigkeit. — A. A f f i n i t ä t s g e h a l t. Monosubstituierte u. asymm. disubstituierte Äthylenoxyde liefern Aldehyde der Formel $R \cdot CH_2 \cdot CHO$ u. $RR'CH \cdot CHO$, d. h. der Affinitätsgehalt von Radikalen ist immer größer als der des H. — Symm. mit je einem CH_3 u. Aryl disubstituierte Äthylenoxyde lagern sich immer in die Ketone $Ar \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$

um, d. h. der Affinitätsgehalt eines Aryls übertrifft den eines CH_3. — *Stilbenoxyd* zerfällt bei der Dest. unter at-Druck nach der Gleichung:

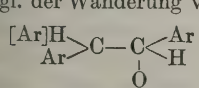
$$2\,C_6H_5\cdot\underbrace{CH{-}CH}_{O}\cdot C_6H_5 = 2\,C_6H_5\cdot CHO + C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_5\ .$$

Über *p-Methoxystilbenoxyd* vgl. l. c. — Über rein aliphat. trisubstituierte Äthylenoxyde ist wenig bekannt. *Trimethyläthylenoxyd* liefert *Methylisopropylketon.* — Über Äthylenoxyde mit einem Aryl gegenüber zwei CH_3- bezw. $CH_2\cdot C_6H_5$-Gruppen vgl. l. c. Neuere Verss. haben gezeigt, daß, wenn an Stelle des extrem starken CH_3 bezw. des extrem schwachen Benzyls ein Alkyl mit mittlerem Affinitätsgehalt tritt, der Bruch der C—O-Bindung bald in dem einen, bald in dem anderen Sinne erfolgt. — Über tetrasubstituierte Äthylenoxyde ist bisher noch nichts bekannt. — *B.* Wanderungsfähigkeit. Die zu vergleichenden Radikale (bezw. H) müssen natürlich an dem C stehen, welches bei der Isomerisierung mit dem O verbunden bleibt. Der direkte Vergleich zweier Radikale könnte nur mittels tetrasubstituierter Äthylenoxyde erfolgen, welche noch nicht zur Verfügung stehen. Man stellt daher das betreffende Radikal einem H gegenüber. Je nachdem das Radikal acycl. (R) oder cycl. (Ar) ist, kommen für die Unters. die Äthylenoxyde I.—IV. oder V.—VIII. in Betracht:

I.  II.  III.  IV. 

V.  VI.  VII.  VIII. 

Im Falle $R{=}CH_3$ haben bisher bekannt gewordene Beispiele vom Typus I., II. u. IV. gezeigt, daß ausschließlich H wandert. Das Ergebnis ist in allen Fällen das gleiche wie bei der Dehydratisierung der entsprechenden α-Glykole, ist aber theoret. ungleich wertvoller, weil letzterer Vorgang auch einfach als Vinyldehydratisierung aufgefaßt werden kann. Ein Beispiel vom Typus IV. mit $R{=}C_2H_5$ (LÉVY u. LAGRAVE, C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1032; C. **1925**. II. 1427) hat ergeben, daß auch hier hauptsächlich H, zu einem geringen Anteil jedoch auch C_2H_5 wandert. Im allgemeinen ist demnach H wanderungsfähiger als Alkyl. — Bzgl. der Wanderungsfähigkeit von Ar gegenüber H hat die Dehydratisierung von α-Glykolen bezw. die Abspaltung von HJ aus den entsprechenden Jodhydrinen die ausschließliche Wanderung von C_6H_5 ergeben. Die Isomerisierung der Äthylenoxyde liefert je nach dem angewandten Typus verschiedene Resultate. Bei solchen vom Typus V. wandert Ar (kurzes Ref.), bei solchen vom Typus VI. (*p-Methoxystilbenoxyd,* kurzes Ref.) u. Typus VIII. (*Triphenyläthylenoxyd,* noch nicht veröffentlicht) wandert H. Die Wanderungsfähigkeit von Ar u. H wechselt also mit dem Gesamtcharakter des Mol. Je nachdem sich an dem anderen C Alkyle oder Aryle befinden, scheint Ar oder H zu wandern. — Besonders bemerkenswert ist, daß die Isomerisierung der Äthylenoxyde u. die Dehydratisierung der α-Glykole in gewissen Fällen (Typus VI. u. VIII.) in entgegengesetztem Sinne bzgl. der Wanderung von Ar u. H verlaufen können, so daß es fraglich ist, ob man für beide Arten von Rkk. ein u. dasselbe hypothet. Zwischenprod. (nebenst.) annehmen darf, wie bisher geschehen. Wertvoll wäre es für die Lsg. dieser Frage, wenn man die Dehydratisierung der α-Glykole ebenfalls durch Erhitzen (anstatt durch H_2SO_4) bewirken könnte.



Versuche. *2-Methyl-1-phenylpropen-(1)-oxyd,* $C_{10}H_{12}O$. Aus 2-Methyl-1-phenylpropen-(1) (TIFFENEAU u. ORÉCHOW, Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 809; C. **1921**. III. 1464) u. Benzopersäure in Chlf. unter Kühlung (LÉVY u. LAGRAVE, Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1597; C. **1926**. I. 1977), mit verd. NaOH neutralisieren. Kp. 196—197°, D. 0,948. Isomerisierung zum *Phenyldimethylacetaldehyd* (Kp. 206—210°)

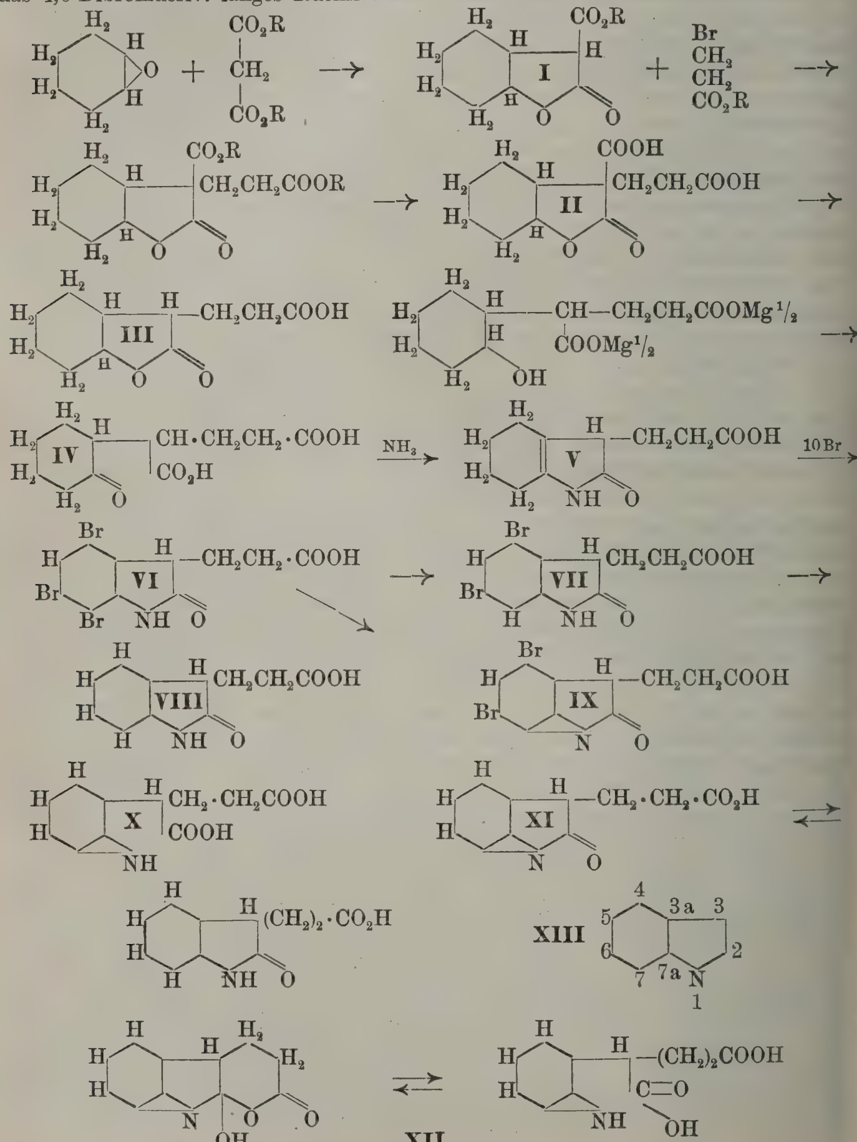
durch Erhitzen mit Infusorienerde (15 Min.). — *Oxyd des Phenyldimethylglykols*, $C_{20}H_{24}O_2$ (Formel vgl. Lévy, Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 878; C. **1922**. I. 745). Aus Phenyldimethylglykol, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$, u. verd. H_2SO_4. Gibt mit Bimsstein-H_2SO_4 oder durch Dest. für sich ebenfalls Phenyldimethylacetaldehyd. — *2-Methyl-1-anisylpropanol-(1)*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$. Aus Anisaldehyd u. Isopropyl-MgBr. Auch im Vakuum nicht unzers. destillierbar. — *2-Methyl-1-anisylpropen-(1)*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3)_2$. Durch Dest. des vorigen. Kp.$_{760}$ 230—232°. Gibt ein öliges *Dibromid* u. ein *Nitrosit*, F. 157—159°. — *Anisyldimethylacetaldehyd*, anisartig riechendes Öl, Kp. 260—265°. — *Anisyldimethylglykol*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$. Aus Anisylglykolsäureäthylester u. CH_3MgJ. Kp.$_{20}$ 180—190°. Gibt mit sd. 50%ig. H_2SO_4 oder bei Dest. unter at-Druck ebenfalls Anisyldimethylacetaldehyd. — *Anisylisopropylketon*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. Aus 2-Methyl-1-anisylpropanol-(1) mit CrO_3 in Eg. Kp. 270—280°. Gibt ein öliges Oxim. — *Anisyldimethylglykoljodhydrin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHJ \cdot C(OH)(CH_3)_2$. Zu 2-Methyl-1-anisylpropen-(1) u. HgO in feuchtem Ä. gibt man nach u. nach J, wäscht schließlich mit KJ u. Bisulfit. — *2-Anisylbutanon-(3)*. Zur äth. Lsg. des vorigen gibt man festes KOH u. läßt 48 Stdn. stehen. Anisartig riechendes Öl, Kp.$_{20}$ 140—150°. — *1,3-Diphenyl-2-benzylpropanol-(1)*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. Aus Dibenzylacetaldehyd u. C_6H_5MgBr. Viscose Fl., Kp.$_{30}$ 230—240°. — *1,3-Diphenyl-2-benzylpropen-(1)* oder *1-Phenyl-2,2-dibenzyläthylen*. Aus dem vorigen oder auch aus Tribenzylcarbinol u. CH_3COCl. Kp.$_{20}$ 241—245°. — *Stilbenoxyd*. Aus Stilben u. Benzopersäure (Überschuß) in wenig Chlf. Aus A., F. 69—70°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 763—82. Paris, Fac. des Sciences.) Lindenbaum.

Gustav Heller und **Hellmuth Lauth**, *Neue Isomerien in der Isatinreihe*. VII. Mitt. (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **110**. 283; C. **1925**. II. 1431.) Vff. bestätigen Hantzschs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 2110; C. **1923**. III. 1412) Feststellung, daß „*Dimethylisatin II*“ dimolar u. als *α-Tetramethylisatoid* anzusehen sei, erhalten aus diesem die von Hantzsch bestrittene isomere Verb. („*Dimethylisatin III*“), die durch einen Methyläther charakterisiert ist, aus dem das α-Tetramethylisatoid wieder gewonnen werden kann. Die früher als „*Dimethylisatin IV*“ bezeichnete Substanz erweist sich als *Anhydrodimethylindoxyl-α-dimethylanthranilid*, entstanden durch Abspaltung von CO_2 aus dem Methylisatoid durch Behandlung mit Eg. u. HBr. Bei der Einw. von CrO_3 geht sie in *Tetramethylanhydroisatin-α-anthranilid* über, das auch aus 5,7-Dimethylisatin-O-methyläther u. α-Aminomesitylensäure hergestellt wurde. Das Indoxylderiv. liegt in einem unbeständigen Zwischenprod. (F. 267°) u. in der beständigen Verb. vom F. 315° vor.

Versuche. *α-Tetramethylisatoid* (*Dimethylisatin II*), $C_{20}H_{18}O_4N_2$. Aus 5,7-Dimethylisatinsilber u. Benzoylchlorid in h. Bzl. Reinigung mit k. Essigester. Daneben entsteht Dimethylisatin, Anhydrodimethylindoxyl-α-dimethylanthranilid, *N-Benzoyldimethylisatin*, $C_{17}H_{13}O_3N$. Orangegelbe Nadeln aus Aceton + W., F. 180—181°. Wird durch Kochen mit starker Essigsäure hydrolysiert u. übergeführt in N-Benzoyldimethylisatinsäure (Zers. 208°). — *β-Tetramethylisatoid* (*Dimethylisatin III*). Durch Behandlung der α-Verb. mit verd. NaOH. — *Anhydrodimethylindoxyl-α-dimethylanthranilid* (*Dimethylisatin IV*), $C_{19}H_{18}O_2N_2$. Durch Lösen der β-Verb. in h. Eg. Braunrote Nadeln. Aus Essigester F. 315° (Gasentw.). Kleine Mengen eines Zwischenprod. (F. 267°). Mol.-gew. gef. 354, 365. Gelbes Salz mit HCl, das sich in mehr Säure kirschrot löst. — *Anhydrodimethylindoxyl-α-dimethyl-N-methyl-anthranilid* (*Dimethylisatin-IV-methyläther*), $C_{20}H_{20}O_2N_2$. — *Anhydrodimethylisatin-α-dimethylanthranilid*, $C_{19}H_{16}O_2N_2$. Durch Oxydation der Indoxylverb. mit CrO_3; aus 5,7-Dimethylisatin-O-methyläther u. α-Aminomesitylensäure über ein Zwischenprod. von saurem Charakter (Rhomboeder aus Bzl, F. 175°). Gelbe Nadeln aus Eg., F. 245°. Ll. in Bzl., wl. in Ä., A., Lg., l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **112**. 331—38. Leipzig, Univ.) Schuster.

Edward C. Kendall, Arnold E. Osterberg und **Bernard F. MacKenzie**, *Die Darstellung von 2-Oxodioxy- und 2-Oxohexahydroindol-3-propionsäure und einiger ihrer Halogenderivate. Untersuchungen über thyroide Wirksamkeit.* V. Durch Kondensation von Cyclohexenoxyd mit Malonester wurde *2-Oxooctohydrobenzofuran-3-carbonsäureester* (I) erhalten, der mit β-Brompropionsäure umgesetzt wurde. Die tricarboxylierte Rk.-Verb. ging nach dem Ansäuern ihres Na-Salzes in das dicarboxylierte Lacton (II) über, das beim Erhitzen unter CO_2-Abspaltung *2-Oxooctohydrobenzofuran-3-propionsäure* (III) lieferte. Der Sauerstoff kann indessen nicht durch N ersetzt werden, u. die direkte Lactambildung gelang nicht. Wurde jedoch die wss. Lsg. ihres Mg-Salzes in Ggw. von $Mg(OH)_2$ mit Br oxydiert, so wurde mit 85⁰/₀ Ausbeute *2-Ketocyclohexan-α-glutarsäure* (IV) erhalten, die durch Sättigen ihrer alkoh. Lsg. mit NH_3 fast quantitativ in *2-Oxo-2,3,4,5,6,7-hexahydroindol-3-propionsäure* (V) überging. Wird dieses Lactam mit wss. NaOH gekocht, so wird *2-Ketocyclohexan-α-glutarsäure* regeneriert. Die Bromierung verläuft je nach den Vers.-Bedingungen sehr verschieden. In Eg.-Lsg. werden 4 H-Atome wegoxydiert u. 3 substituiert zu *4,6,7-Tribrom-2-oxodihydroindol-3-propionsäure* (VI). In Eg.-Lsg. mit Zn-Staub reduziert, gibt VI: *4,6-Dibrom-2-oxodihydroindol-3-propionsäure* (VII). Deren Na-Salz in wss. Lsg. wird durch Na-Amalgam entbromt unter B. von *2-Oxodihydroindol-3-propionsäure* (VIII). Die Verb. ist in sd. W. sll., in k. W. ganz unl., also leicht rein zu erhalten. Bromierung in Eg. führt wieder zu 4,6,7-Tribromderiv. Die Gründe für die Zuschreibung der 4,6-Position sollen später veröffentlicht werden. Für die 7-Stellung sprechen folgende Gründe: Im Gegensatz zu 4 u. 6 wird das 3-Br-Atom durch k. 0,1-n. alkoh. NaOH, mit Zn-Staub in k. Essigsäure, mit w. HJ u. beim Rückflußkochen mit Eg. entfernt. Diese Eigenschaften vertragen sich nur mit N-, 3- oder 7-Stellung. Die 3-Verb. ist genau bekannt u. hat andere Eigenschaften. Am N kann Br nicht sitzen, da es durch k. HJ nicht reduziert wird u. Alkali es nicht als Hyprobromit herausnimmt. Außerdem würde unter den Darst.-Bedingungen (Eg. + HBr!) das an die Iminogruppe fixierte Br an ein C-Atom wandern. Es bleibt also nur 7-Stellung übrig. (Wegen Numerierung des Ringes s. XIII.) — Wird 4,6,7-Tribrom-2-oxodihydroindol-3-propionsäure in Eg.-Lsg. mit Na-Acetat versetzt, so wird HBr abgespalten, u. es entsteht unter B. einer neuen Stickstoffbindung zum C-Atom 7 *4,6-Dibrom-2,3-dihydro-2-oxotricycloindol-3-propionsäure* (IX). Die Verb. existiert mit offenem oder geschlossenem Pyrrolidonring. Die halogenfreie *2,3-Dihydro-2-oxotricycloindol-3-propionsäure* (XI) wird bei Behandlung von 2-Oxodihydroindol-3-propionsäure in essigsaurer Lsg. mit J u. HJO_3 erhalten. J substituiert dann in 6- u. zuletzt in 4-Stellung. Brom addiert sich nicht an die Stickstoffbindung in diesem Molekül, aber HJ löst die Bindung auf u. bildet *4,6-Dijod-2-oxodihydroindol-3-propionsäure.* — Eine um 2 H-Atome ärmere, offene Verb. entsteht auf Zusatz von Jod zu einer Lsg. von 2-Oxodihydroindol-3-propionsäure (VIII) in überschüssiger NaOH. Es ist α-*(2,3-Iminophenyl)-glutarsäure* (X). Unter Benutzung von Phenolsulfonphthalein als Indicator wird nur ein COOH titriert. Wird die Verb. geschm., so resultiert unter Verlust von einem H_2O *2,3-Dihydro-2-oxotricycloindol-3-propionsäure* (XI). Das Carboxyl übt auf Phenolsulfonphthalein in wss. u. alkoh. Lsg. keine Wrkg. aus. Beim Kochen mit Alkali wird die offene Form der *2-Oxodihydroindol-3-propionsäure* mit der Bindung vom C-Atom 7 zum Stickstoff (X) regeneriert. Die Stickstoffbindung wird durch HJ leicht gelöst unter Freiwerden von 2 Äquivalenten Jod (quantitativ!), u. 2-Oxodihydroindol-3-propionsäure wird zurückerhalten. Oxydation u. Red. sind umkehrbar. — Alle Derivv. des 2-Oxo- u. Hexahydroindols, die ein in 7 substituiertes Halogenatom oder eine Stickstoffbindung enthalten, lassen eine COOH-Gruppe titrieren, wenn der Pyrrolidonring offen ist. Die sauren Eigenschaften verschwinden jedoch mit dem Schluß des Pyrrolidonrings, was durch B. eines Additionsprod. zwischen COOH u. der CO-Gruppe an 2 erklärt werden muß (XII). Dieser Sechsring ist gegenüber sd. W. u.

Säuren stabil, wird aber durch verd. Alkali leicht geöffnet. — Auch die Addition von Br u. J an 4 u. 6 ändert die Acidität. Die Dibrom- u. Dijodderivv. zeigen nach dem Kochen mit überschüssigem Alkali einen etwas größeren Gehalt an COOH als die nicht halogenierten Verbb. Das Carboxyl, das den Pyrrolidinring bildet, kann also bei der Titration mit nur einem kleinen Prozentsatz seiner Gesamtacidität reagieren. Weiterhin beeinflußt die Addition von Halogen auch die Reduktionsmöglichkeit der N-Bindung. Während die Red. des halogenfreien Moleküls mit HJ in sd. Essigsäure sehr leicht erfolgt, verlangsamt schon ein Br in 6-Stellung die Auflösung, während das 4,6-Dibromderiv. langes Rückflußkochen erfordert.



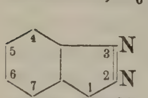
Versuche: Für *o-Chlorcyclohexanol* wird eine neue Darst.-Vorschrift gegeben. Ausbeute 70%. Bei der Darst. des *cyclo-Hexenoxyds* ist zu beachten, daß der App. nach Abdestillieren der 1. Fraktion (—129°) zu trocknen ist, da die Verss. ein absolut W.-freies Material erfordern. — *2-Oxooctohydrobenzofuran-3-propionsäure* (III). F. 81°. Ausbeute 70—80%. — Lacton $C_{12}H_{16}O_6$ (II), Krystalle aus Toluol. F. 199° (Zers.). — *2-Oxooctohydrobenzofuran-3-carbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{16}O_4$ (I). $Kp._{30}$ 199°. — *2-Oxooctohydrobenzofuran-3-carbonsäure*, $C_9H_{12}O_4$. F. 120° (Zers.). — *Lacton der o-Ketocyclohexan-α-glutarsäure* durch Erhitzen der rohen Säure auf 200° im Vakuum. Krystalle aus sd. Bzl. Ausbeute ca. 80%. F. 100°. Die Öffnung durch 0,1% NaOH war erst in $4^1/_4$ Stdn. vollständig geworden. — Durch H_2SO_4 in absol. A. ließ sich Öffnung des Lactons nicht erreichen. Es resultierte der *Monoäthylester*, $Kp._8$ 195 bis 200°, Ausbeute 84%. — *o-Ketocyclohexan-α-glutarsäure* durch Öffnung des Lactons mit 5-n. NaOH. Krystalle aus W. F. 131°. *Diäthylester* durch Rückflußkochen mit abs. A. + H_2SO_4, ohne Lactonbildung. *Phenylhydrazon*, Krystalle aus Bzl. F. 146°. Es lassen sich zwei COOH titrieren. *Pyridazinon*, F. 126°, durch Kochen des Phenylhydrazons mit Xylol oder durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf 45°. Krystalle aus Xylol. Läßt ein COOH titrieren. — *Hydrazon des o-Ketocyclohexan-α-glutarsäurediäthylesters*, leicht zers. u. l. Krystalle. F. 110°. — *2-Oxo-2,3,4,5,6,7-hexahydroindol-3-propionsäure*, $C_{11}H_{15}O_3N$ (V), Krystalle aus W. F. 173°. Bei Verwendung reiner Ketosäure ist die Ausbeute fast quantitativ. — *4,6,7-Tribrom-2-oxodihydroindol-3-propionsäure*, $C_{11}H_8O_3NBr_3$ (im Original Br) (VI), Krystalle aus Eg. F. 189°. Aus 84 g 2-Oxohexahydroindol-3-propionsäure 90 g. Beim Kochen mit Eg. bezw. bei Behandlung in k. alkoh. Lsg. mit 0,1-n. NaOH wird 1 HBr quantitativ entzogen. Die „*Oxydationskraft*“ (oxidizing power) wurde durch 5 Min. Rückflußkochen mit KJ u. HCl in Eg. von 100 mg Material bestimmt u. in ccm $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$ ausgedrückt. In reinster Form wird die Verb. durch Wiederbromierung von 4,6-Dibrom-2-oxodihydroindol-3-propionsäure (s. u.) in Eg. erhalten. — *4,6-Dibrom-2-oxodihydroindol-3-propionsäure*, $C_{11}H_9O_3NBr_2$ (VII), aus vorst. Verb. mit Zn-Staub in Essigsäure, wird durch Fällen des Mononatriumsalzes der offenen Pyrrolidonringform (aus dem Rohprod. mit Na_2CO_3), nach dem Lösen in 5-n. NaOH mit HCl rein erhalten. F. 245°. Aus 90 g des Tribromderiv. 55 g. — *4,6-Dibrom-2,3-dihydro-2-oxotricycloindol-3-propionsäure*, $C_{11}H_7O_3NBr_2$ (IX). Krystalle aus Eg. F. 219°. — *α-(4,6-Dibrom-2,3-iminophenyl)-glutarsäure*, $C_{11}H_9O_4NBr_2$, durch Kochen vorst. Verb. mit wss. NaOH (3 Min.). Krystalle. F. 199°, darauf wieder Krystallisation u. Schmelzen bei 219°. — *2-Oxodihydroindol-3-propionsäure*, $C_{11}H_{11}O_3N$ (VIII), lange dicke Nadeln aus W. Ausbeute 95%. F. 174°. Löslichkeit: 67 g/l W. bei 100°, 1,2 g/l bei 25°. — *α-(2,3-Iminophenyl)-glutarsäure*, $C_{11}H_{11}O_4N$ (X). Darst. s. o. Intermediär bildet sich eine blaue Verb., vermutlich ein Additionsprod. von J an die in 7 substituierte Monojodverb. des Lactams. Sie verschwindet, wenn alles Alkali zugesetzt u. das J gel. ist. Ausbeute 80—90%. Krystalle aus W. F. 199°. Die „Oxydationskraft“ ist 9,0 ccm. 2 J werden freigemacht. — *2,3-Dihydro-2-oxotricycloindol-3-propionsäure* (XI). Der Ringschluß wird am besten durch Erhitzen vorst. Verb. mit Essigsäureanhydrid erzielt. Durch Kochen mit W. oder verd. Säure tritt kein Ringschluß ein. Ebensowenig läßt sich der geschlossene Ring dadurch öffnen. Krystalle aus W. mit $^1/_2$ H_2O: $C_{11}H_{10}O_{3,5}N$, F. 90°. Nach dem Trocknen bei 100°: $C_{11}H_9O_3N$, F. 116°. — *α-(4-Jod-2,3-iminophenyl)-glutarsäure*, $C_{11}H_{10}O_4NJ$. Krystalle aus W. F. 162°. Die Schmelze erstarrt wieder u. zers. sich bei 250°. — *6-Jod-2,3-dihydro-2-oxotricycloindol-3-propionsäure*, $C_{11}H_8O_3NJ$, durch Kochen der wss. Lsg. der offenen Pyrrolidonringform. Haarfeine Nadeln, wl. in W. F. 251°. — *6-Jod-2-oxodihydroindol-3-propionsäure* aus beiden vorst. Verbb. durch Kochen der Eg.-Lsg. mit KJ, HCl u. gelbem P. Tafeln oder Nadeln, F. 172°. — *α-(4,6-Dijod-2,3-iminophenyl)-glutarsäure*, $C_{11}H_9O_4NJ_2$, flache Krystallblätter, F. 252°. — Einige als Nebenprod. bei der Darst. der Monojodverb.

erhaltene Krystalle mit 36,8% J u. auffallend hoher „Oxydationskraft" (9 ccm statt 6 waren vielleicht ein Jodosoderiv. Die Konstitution wurde nicht näher untersucht. — *4,6-Dijod-2,3-dihydro-2-oxotricycloindol-3-propionsäure*, $C_{11}H_7O_3NJ_2$, aus vorst. Verb. durch kurzes Kochen in Eg.-Lsg. + etwas konz. H_2SO_4 (10 Min.). Lange Krystalle, F. 242°. — *4,6-Dijod-2-oxo-2,3-dihydroindol-3-propionsäure*, $C_{11}H_9O_3NJ_2$, aus vorst. Verb. durch Kochen mit KJ, HCl u. gelbem P in Eg. Ovale Tafeln. F. 244°. Obwohl die Stickstoffbindungsform des 4,6-Dijodderiv. mit offenem Pyrrolidonring existieren kann, fällt dies Deriv. nach Öffnung der Stickstoffbindung beim Ansäuern der Na-Salzlsg. mit geschlossenem Pyrrolidonring aus. Die Verb. bildet ein wl. *Na-Salz* bei Zusatz zu Na_2CO_3-Lsg. u. Erhitzen. Nach dem Erkalten krystallisiert das Mono-Na-Salz der offenen Pyrrolidonringform aus. Es verhält sich gegenüber Phenolsulfonphthalein neutral. — Die Ergebnisse der Carboxyltitration der 2-Oxodihydroindol-3-propionsäure u. ihrer Derivv. werden in einer Tabelle, direkt u. zurücktitriert, zusammengestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1384—1401. Rochester [Minnesota], The Mayo Foundation). Harms.

Winifred Maude Collar und **Sydney Glenn Preston Plant**, *Derivate des Tetrahydrocarbazols. V. Carbonsäuren.* (IV. vgl. Journ. Chem. Soc. London **125**. 1503; C. **1924**. II. 1347.) Vff. beschreiben die vier isomeren Carbonsäuren des Tetrahydrocarbazols, welche das Carboxyl am Benzolkern tragen. Die aus cyclo-Hexanon mit o- u. p-Hydrazinbenzoesäure entstehenden Hydrazone verlieren NH_3 u. liefern *Tetrahydrocarbazol-8-* u. *-6-carbonsäuren*, während das Hydrazon der m-Hydrazinbenzoesäure, analog zur Rk. gebracht, ein Gemisch der *5-* u. *7-Carbonsäuren* bildet. Die Konst. der vier Säuren folgt aus der Tatsache, daß sie bei der Dest. mit Natronkalk leicht Tetrahydrocarbazol geben.

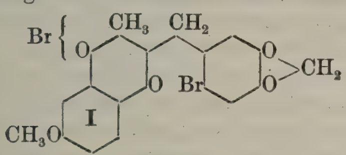
Versuche. p-Hydrazinbenzoesäure gibt mit cyclo-Hexanon *cyclo-Hexanon-p-carboxyphenylhydrazon*, $C_{13}H_{16}O_2N_2$, aus Eg., F. 236° (Zers.). Beim Erwärmen mit H_2SO_4 hieraus *Tetrahydrocarbazol-6-carbonsäure*, $C_{13}H_{13}O_2N$, aus verd. A., F. 282°, *Methylester*, $C_{14}H_{15}O_2N$, aus verd. Eg., F. 158°, *Äthylester*, aus verd. A., F. 119°. Wie oben aus o-Hydrazinbenzoesäure *cyclo-Hexanon-o-carboxyphenylhydrazon*, $C_{13}H_{16}O_2N_2$, aus Bzl., F. 162° u. weiter *Tetrahydrocarbazol-8-carbonsäure*, $C_{13}H_{13}O_2N$, aus Bzl., F. 203°, *Methylester*, $C_{14}H_{15}O_2N$, aus Methylalkohol, F. 124°, *Äthylester*, aus verd. A., F. 76°. Ferner aus m-Hydrazinbenzoesäure *cyclo-Hexanon-m-carboxyphenylhydrazon*, $C_{13}H_{16}O_2N_2$, aus verd. A., F. 176° (Zers.). Hieraus ein Gemisch der *Tetrahydrocarbazol-5-* u. *7-carbonsäuren*, welche sich durch fraktionierte Krystallisation trennen lassen. Säure I, $C_{13}H_{13}O_2N$, aus Eg., F. 287°, *Methylester*, aus Methylalkohol, F. 155°, *Äthylester*, aus verd. A., F. 146° u. Säure II, aus Eg., F. 210°, *Methylester*, aus verd. A., F. 93°. Säure I bildet das Hauptprod. der Rk. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 808—10. Oxford, Dyson Perrins Lab.) Taube.

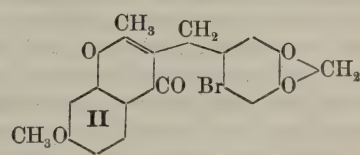
J. Booy und **J. W. Dienske**, *Über 6-Chlor(Brom)-benzazimidol. 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol.* 1,4-Dichlorbenzol bei 0° in 5 Teilen konz. HNO_3 lösen, eine Stde. bei Zimmertemp. stehen lassen. Aus A., F. 53°. — *6-Chlorbenzazimidol* oder *6-Chlor-1-oxy-1,2,3-benztriazol*, $C_6H_4ON_3Cl$ (nach nebenst. Formel). Aus dem vorigen mit 3 Moll. N_2H_4-

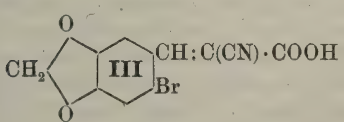


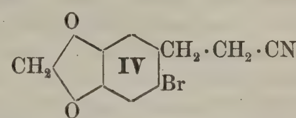
Hydrat in absol. A. (Rohr, 100°, 6 Stdn), gebildetes Hydrazinsalz (Nadeln) mit verd. H_2SO_4 zerlegen. Nadeln aus verd. A., F. 195° (Zers.), explodiert beim Erhitzen auf Porzellan, wl. in k., zl. in h. W., ll. in A., Ä., wl. in CS_2, Bzl., Chlf., swl. in PAe. Na-, K-, Ba-, Ag-Salz farblos, letzteres wl. in W., explodiert beim Erhitzen, Cu-Salz gelbbraun. — *1,4-Dibrom-2-nitrobenzol.* Wie oben, aber 2 Stdn. kochen. Aus A., F. 84°. — *6-Brombenzazimidol*, $C_6H_4ON_3Br$, fast farbloses Prod. aus verd. A., F. 187° (Zers.), sonst dem Cl-Deriv. gleich. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 449—51. Leiden, Univ.) Lindenbaum.

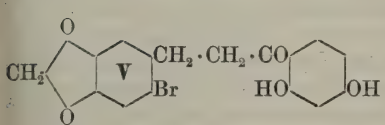
Wilson Baker, *Synthese des 7-Methoxy-3-[6'-bromhomopiperonyl]-2-methyl-1,4-benzopyrons.* BAKER u. ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London **127**. 1424; C. **1925**. II. 2056) haben das Dibromid des 7-Methoxy-3-homopiperonyl-2-methyl-1,4-benzopyrons (I) beschrieben u. gezeigt, daß die Verb. beim Kochen mit A. das 6-Bromhomopiperonylderiv. **II** liefert. Um die hieraus gezogenen Schlüsse zu stützen, hat Vf. **II** synthetisiert. 6-Brompiperonal kondensiert sich leicht mit Cyanessigester bei Ggw. von Piperidin, u. der entstehende Ester gibt bei der Verseifung *6-Brompiperonylidencyanessigsäure* (III). Die Red. mit Na-Amalgam eliminiert jedoch Br u. liefert α-Cyan-β-piperonylpropionsäure. β-Piperonylpropionsäurenitril gibt bromiert das *β,6-Brompiperonylpropionsäurenitril* (IV) u. weiter durch Kondensation mit Resorcin *6'-Bromhomopiperonylresacetophenon* (V), welches durch Acetylierung, Verseifung u. Methylierung das Chromon **II** liefert.











Versuche. 6-Brompiperonal u. Cyanessigester geben in A. mit Piperidin 10 Min. erhitzt u. das Reaktionsprod. mit NaOH verseift *6-Brompiperonylidencyanessigsäure*, $C_{11}H_6O_4NBr$ (III), aus viel A., F. ca. 300° (Zers.). β-Piperonylpropionsäurenitril liefert in Eg. bromiert *β,6-Brompiperonylpropionsäurenitril*, $C_{10}H_8O_2NBr$ (IV), aus A., F. 81°. Bei längerem Stehen der Reaktionslsg. entsteht leicht *β,6-Brompiperonylpropionamid*, $C_{10}H_{10}O_3NBr$, aus A., F. 151°. **IV** bildet mit Resorcin in absol. Ä. mit $ZnCl_2$ u. HCl kondensiert *6'-Bromhomopiperonylresacetophenon*, $C_{16}H_{13}O_5Br$ (V), aus verd. Eg., F. 163°. **V** liefert in Essigsäureanhydrid mit Na-Acetat 36 Stdn. auf 180° erhitzt ein Öl, welches mit Alkali verseift u. mit Dimethylsulfat methyliert *7-Methoxy-3-(6'-homopiperonyl)-2-methyl-1,4-benzopyron* (II) gibt. Aus A., F. 206—207°, keine Depression mit dem früher (l. c.) beschriebenen Prod. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1074—76. Manchester, Univ.) TAUBE.

Leopold Schmid und **Burkhard Becker**, *Kondensation von 2-Aminopyridin mit Thiophosgen.* (Vgl. SCHMID u. BANGLER, S. 426.) Vff. haben versucht, aus *2-Aminopyridin* u. *$CSCl_2$* das 2-Pyridylsenföl darzustellen, erhielten jedoch nur *Di-[2-pyridyl]-thioharnstoff*, $C_{11}H_{10}N_4S$. Man kann die Komponenten in Bzl. aufeinander wirken lassen (Kühlung). Besser überschichtet man die Chlf.-Lsg. des $CSCl_2$ mit der wss. Lsg. von Aminopyridinhydrochlorid, gibt nach u. nach die zur Neutralisation erforderliche Menge verd. NaOH zu u. schüttelt noch 1 Stde. Krystalle aus Bzl. PAe., F. 163°, ident. mit einem aus 2-Aminopyridin u. CS_2 dargestellten Präparat. Wird durch Erhitzen mit H_3PO_4 (D. 1,7) in 2-Aminopyridin, CO_2 u. H_2S zerlegt. — *Di-[2-pyridyl]-harnstoff*. 1. Aus dem vorigen mit HgO in sd. A. 2. Aus 2-Aminopyridin u. Harnstoff (180—185°, 3 Stdn.), in W. gießen. Krystalle aus Bzl.-PAe., F. 175°. — 2-[*Benzolsulfamino*]-*pyridin*, $C_{11}H_{10}O_2N_2S$. Aus 2-Aminopyridin, Benzolsulfochlorid u. 12%ig. KOH, schließlich mit HCl fällen, mit Ä. extrahieren. Krystalle aus Bzl., F. 172,5°, ll. in Alkalien. (Monatshefte f. Chemie **46**. 671—74. 1925.) LINDENBAUM.

Ernst Späth und **Hans Spitzer**, *Zur Kenntnis der Chloride einiger einfacher Pyridin- und Chinolincarbonsäuren.* Die von Meyer (Monatshefte f. Chemie **22**. 109 [1901]) über Pyridincarbonsäurechloride gemachten Angaben konnten fast durchweg nicht bestätigt werden. Die Darst.-Methode wich nur darin ab, daß das von Thionylchlorid befreite Rohprod. im Vakuum dest. oder sublimiert wurde, um Einw. feuchter Luft auszuschalten. Aus *Picolinsäure* wurde bei längerer Einw. ungereinigten Thionylchlorids eine *Monochlorpicolinsäure* erhalten, in der die Stellung des Cl nicht ermittelt wurde. Bei Einw. von durch Dest. über Wachs gereinigtem Thionylchlorid entstand bei Einhaltung bestimmter Bedingungen *Picolinsäurechlorid* vom F. 45—47° unter Grünfärbung (Meyer, l. c., F. 220°). Ein *Chloridchlorhydrat* trat auch bei Änderung der Darst.-Methode nicht auf. *Picolinsäurechlorid* geht beim Erwärmen ziemlich leicht in grüne Rk.-Prodd. über, die z. T. mit überdest. Die bei der Darst. u. Dest. des Picolinsäurechlorids zurückgebliebenen Zers.-Prodd. lösten sich in schwach alkal. W. mit intensiv rotvioletter Farbe auf. Bei Einw. von Thionylchlorid auf *Nicotinsäure* erhielten die Vff. nicht das Meyersche Nicotinsäurechlorid vom F. 245° (Zers.), sondern unzweifelhaft *Nicotinsäurechloridchlorhydrat* vom F. 155,5—156,5°, das sich im Vakuum unzers. dest. ließ. Deshalb ist die Annahme von Meyer wenig wahrscheinlich, daß das Chlorhydrat schon beim Stehenlassen über KOH dissoziiert. In geringer Menge tritt eine fl., leichter flüchtige Verb. auf, von der die Vff. vermuten, daß sie freies *Nicotinsäurechlorid* ist. Auch das *Chlorid der Isonicotinsäure* konnte nur als *Chlorhydrat* (F. 164—65°) erhalten werden. Meyer fand nur Isonicotinsäurechlorid vom F. 245—50°. Auch hier tritt eine geringe Menge fl. Vorlaufs auf, der vielleicht das freie Chlorid ist. — An Stelle des Meyerschen Cinchoninsäurechlorids vom F. 190° erhielten die Vff. nur *Cinchoninsäurechloridchlorhydrat*, $C_{10}H_7ONCl_2$, vom F. 170°. Wird diese Verb. im Vakuum dest., so liefert sie eine fast farblose Fl. vom $Kp._{12}$ 148°, die zu bei 68° schm. Krystallen von *Cinchoninsäurechlorid*, $C_{10}H_6ONCl$, erstarrt. Läßt man das Einw.-Prod. von Thionylchlorid auf Cinchoninsäure mehrere Tage über KOH stehen, so erhält man nicht die Meyersche Verb. vom F. 190°, sondern nur das *Chlorhydrat der Cinchoninsäure* mit spurenweisem Gehalt an Cinchoninsäurechlorid. Auf Grund der beträchtlichen Abweichungen von den Resultaten Meyers nehmen die Vff. an, daß entweder zwei verschiedene Typen dieser Säurechloride vorliegen (vgl. Chinaldinsäurechlorid: Meyer, Monatshefte f. Chemie **25**. 1199 [1904] u. Besthorn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2127 [1905]) oder daß Meyer die Chlorhydrate der Säuren vorgelegen haben. Eventuell könnten auch Polymerisationen eingetreten sein.

Versuche: *Chlorpicolinsäurechlorid* aus der Einw. handelsüblichen Thionylchlorids auf Picolinsäure (2 Stdn. Kochen), fast farblose, eisblumenartige Krystalle, F. 41—42° (ob ganz rein?), $Kp._{12}$ 159—60°. *Chlorpicolinsäure*, $C_6H_4O_2NCl$, Krystalle aus h. W., F. 180° (Zers.) im evakuierten Röhrchen; wl. in W.. *Methylester*, F. 47°, *Amid*, F. 152—53°. *Nicotinsäure*, durch Oxydation von Nicotin mit $KMnO_4$ erhalten, hatte F. 236—37° (korr.). (Weidel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**. 2004 [1879]: 228 bis 29°; Camps, Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **240**. 353 [1902]: 232°). *Isonicotinsäure* nach Pinner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 1227 [1900] erhalten, zeigte F. 315—16° (geschlossene Capillare). *Nitril*, F. 79°. *Platinsalz*, $(C_6H_5O_2N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, letzteres entweicht bei 100° im Vakuum. Orangegelbe, glänzende Krystalle. Bei 230—33° Bläschenbildung, bei 250—55° durchscheinende Schmelze, bei 260—65° Zers. Geschwindigkeit des Erhitzens beeinflußt den Zers.-Punkt merklich; *Amid*: F. 155° aus Bzl. — *Cinchoninsäurechlorid* war nach zweimonatigem Stehen in evakuiertem Gefäß unverändert. Das aus 4-tägigem Stehen von Cinchoninsäurechloridchlorhydrat über KOH im Exsiccator resultierende *Cinchoninsäurechlorhydrat* hatte F. 197 bis 98°, bei 193° Erweichen. (Meyer: 190°.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1477—86. Wien, Univ.) Harms.

Hanns John, *Chinolinderivate.* V. *2-Phenyl-4-aminochinolin.* (IV. vgl. Ber.

Dtsch. Chem. Ges. **59**. 722; C. **1926**. I. 3155.) *2-Phenyl-4-aminochinolin* wurde nach CURTIUS erhalten u. das *Jodmethylat, Jodäthylat, Formyl-, Diacetyl-, Benzoyl-, Methylen-* u. *Benzylidenderiv.* hergestellt.

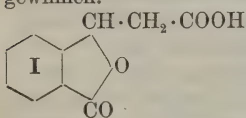
Versuche. (Mitbearbeitet von **Viktor Großmann** u. **Viktor Fischl**.) *2-Phenylchinolin-4-carbonsäurehydrazid*, $C_{16}H_{13}ON_3$, lange Nadeln aus absol. A., F. 222°, ll. in Aceton u. Chlf., wl. in Ä. u. Bzl. Aus 14 g Äthylester 13,1 g. *Chlorhydrat* kurze Nadeln. — *Benzyliden-[2-phenylchinolin-4-carbonsäure]-hydrazid*, $C_{23}H_{17}ON_3$, aus vorst. Verb. mit Benzaldehyd in absol. A. (6 Stdn. Kochen), lange nadelförmige Krystalle aus A., F. 203°, ll. in CH_3OH, Chlf., Bzl.; wl. in CCl_4, unl. in Ä. — *2-Phenyl-4-carbonsäureazid*, $C_6H_5 \cdot C_9H_5N \cdot CON_3$, aus dem Hydrazid u. $^1/_2$-n. $NaNO_2$-Lsg. bei —3°, aus 10 g 9,13 g. Nadeln aus der 100-fachen Menge PAe., F. 87° (Zers.). Gegen W. sehr beständig, in Ä. wl. — *2-Phenyl-4-chinolylurethan*, $C_{18}H_{16}O_2N_2$, aus vorst. Verb. durch Kochen mit A. ($1^1/_2$ Stdn.). Aus 10 g 10 g. Prismen aus 96%ig. A., F. 109°, ll. in Aceton, CCl_4 u. Bzl., schwerer in Ä. *Chlorhydrat*: Nadeln. — *2-Phenyl-4-chinolylisocyansäureester*, $C_{16}H_{10}ON_2$, durch 3-std. Erhitzen des Azids in trockenem Bzl. Aus 10 g 8,2 g. Krystalle aus Bzl., F. 231°. Ll. in Bzl., weniger in Ä. u. Chlf., swl. in CCl_4, unl. in W., CH_3OH u. A. Wird durch Kochen mit W., Kalilauge oder A. nicht verseift. 30%ig. alkoh. Kalilauge verseift (8 Stdn. Kochen) zu *2-Phenyl-4-aminochinolin*. — *N,N'-Bis-(2-phenyl-4-chinolyl)-harnstoff*, $C_{31}H_{22}ON_4$, durch Rückflußkochen des Azids mit 1 : 2 verd. HCl. Aus 2 g 1,3 g. Starke Prismen aus A., F. 273°, l. in h. W. u. Bzl., wl. in Ä., Chlf. u. CCl_4. — *2-Phenyl-4-aminochinolinchlorhydrat*, $C_{15}H_{13}N_2Cl$, durch Rückflußkochen (8 Stdn.) des Urethans mit konz. HCl. Lange Nadeln, F. 272°. — *2-Phenyl-4-aminochinolin*, $C_{15}H_{12}N_2$, Nadeln aus Bzl., F. 168°. Ll. in CH_3OH, A., Amylalkohol, Eg., Aceton, Chlf., Tetrachloräthan, Bzl. u. Toluol, fast unl. in Bzn. u. PAe. Die k. bereitete farblose Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert intensiv violett. Kochen oder Verdünnen läßt die Fluorescenz verschwinden. Zusatz von HNO_2 oder HNO_3 färbt die Lsg. braunrot; mit W. schlägt die Farbe dann in Gelb um. Die nachfolgenden Derivv. fluorescieren unter denselben Bedingungen in der gleichen Weise. *Nitrat*, lange Nadeln, F. 206°, ll. in W., fast unl. in k. verd. HNO_3, *Platinsalz*, $C_{15}H_{15}N_2Cl_6Pt$, lange, schwach gelbe Nadeln, F. > 270°, wl. in verd. HCl, *Jodmethylat*, $C_{16}H_{15}N_2J$, im Einschlußrohr bei 140—50° (12 Stdn.). Rhomb. Krystalle aus absol. Methylalkohol, die bei 274° zu einer roten Fl. schm. Ll. in CH_3OH, wl. in A., unl. in Ä., Chlf., CCl_4 u. Bzl. *Jodäthylat*, $C_{17}H_{17}N_2J$, im Einschlußrohr bei 200—210° (12 Stdn.). Prismen aus absol. A., F. 244°, ll. in CH_3OH, A. u. Chlf., unl. in Ä. u. Bzl. — *2-Phenyl-4-[formylamino]-chinolin*, $C_{16}H_{12}ON_2$, durch Kochen mit 25%ig. Ameisensäure (D. 1,06) (18 Stdn.). Starke nadelförmige Krystalle aus 1 Teil absol. A. + 2 Teilen trocknem Bzl., F. 275° (Zers.), sll. in W., verd. u. konz. CH_3OH u. A., wl. in Aceton, CCl_4 u. Xylol, fast unl. in A., Methyläthylketon, Chlf. u. W. — *2-Phenyl-4-[acetylamino]-chinolin*, $C_{17}H_{14}ON_2$, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (5 Stdn.), Prismen aus 96%ig. A., F. 108°. Ll. in Aceton u. Bzl., weniger in A., Ä., CCl_4, swl. in W. *2-Phenyl-4-[diacetylamino]-chinolin*, $C_{19}H_{16}O_2N_2$, aus vorst. Verb. durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (6 Stdn.). Rhomb. Krystalle aus absol. A., F. 117°. Ll. in Ä., Chlf., Bzl., weniger in A., swl. in W. — *2-Phenyl-4-[benzoylamino]-chinolin*, $C_{22}H_{16}ON_2$, 3 Stdn. Kochen mit C_6H_5COCl in Bzl., Nadeln aus 70%ig. A. u. dann Bzl., F. 182°, ll. in absol. A., Ä., Chlf., Bzl., in CCl_4 wl. — *2-Phenyl-4-[methylenamino]-chinolin*, $C_{16}H_{12}N_2$, durch Kochen mit 40%ig. Formalin (24 Stdn.), sehr große oktaedr. Krystalle, F. 188°. Aus 2,2 g 1,4 g. Ll. in A., wl. in Chlf., unl. in Ä. u. Bzl. — *2-Phenyl-4-[benzylidenamino]-chinolin*, $C_{22}H_{16}N_2$, 12 Stdn. Kochen mit Benzaldehyd in absol. A. Krystalle aus Bzl., F. 266°, aus 2,2 g 0,75 g. Ll. in A. u. Bzl., wl. in Chlf., unl. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1447—52. Prag, Dtsch. Hyg. Inst.) HARMS.

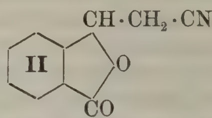
George Alfred Edwards, *Synthetische Arbeiten über die Isochinolinalkaloide. II. Eine Methode zur Ringöffnung cyclischer Ketone.* (I. vgl. S. 428.) Angestrebt wurde

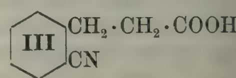
die Synthese von Derivv. der β,o-Cyanphenylpropionsäure u. des o-Carboxyphenylacetonitrils, um von hier aus zu zehngliedrigen Ringen des Kryptopintypus zu gelangen. 1-Nitroso-β-naphthol liefert als Benzol- oder Toluolsulfonylderiv. bei der Hydrolyse mit w. Alkali Benzoesäure u. *o-Cyanzimtsäure* vom F. 137°. Wie aus folgender Gleichung hervorgeht, kann jedoch hierbei auch o-Carboxyzimtsäurenitril entstehen,

R·C(:NOH)·COR′ ⟶ R·CO·NH·COR′ ⟶ a) R·COOH u. R′CN
oder b) RCN u. R′COOH.

Zur Entscheidung der Frage wurde *o-Carboxyzimtsäurenitril* synthetisiert. Phthalylessigsäure liefert elektrolyt. reduziert Phthalidessigsäure (I) u. diese über das Säurechlorid *Phthalidacetamid*, welches in Xylol mit P_2O_5 erhitzt *Phthalidacetonitril* (II) u. weiter durch alkal. Verseifung u. Erhitzen des Na-Salzes im Vakuum o-Carboxyzimtnitril gibt. Werden die Acylderivv. des 1-Nitroso-β-naphthols kurze Zeit auf 140° erhitzt, so entsteht bei obiger Rk. eine o-Cyanzimtsäure vom F. 255—256°. Da beide Isomeren bei der elektrolyt. Red. *β-o-Cyanphenylpropionsäure* (III) liefern, liegt geometr. Isomerie vor. Vf. schlägt für die Säure vom F. 137° den Namen *o-Cyan-allo-zimtsäure* vor. Da in obiger Rk. das Nitrosophenol in der Oximform reagiert, versucht Vf. Verbb. mit der Gruppe —CH_2·C═O über ihre Isonitrosoderivv. mit Säurechloriden analog zur Rk. zu bringen. Hydrindon gibt so *o-Carboxyphenylacetonitril*, die 5,6-Dimethoxy- u. 5,6-Methylendioxyhydrindone die entsprechenden Cyanosäuren. Mit Thionylchlorid lassen sich hieraus die Säurechloride u. weiter die Ester, Amide u. substituierten Amide gewinnen.







V e r s u c h e. Aus 1-Nitroso-β-naphthol u. Benzolsulfochlorid *Benzolsulfonyl-1-nitroso-β-naphthol*, $C_{16}H_{11}O_4NS$, aus wenig Aceton, F. 124—125° (Zers,). über den F. erhitzt entsteht ein Isomeres vom F. 141°. Die Verseifung mit 8% NaOH bei 60° liefert *o-Cyan-allo-zimtsäure*, $C_{10}H_7O_2N$, aus W., F. 137° u. aus dem zweiten Isomeren *o-Cyanzimtsäure*, aus Eg., F. 256°. Aus dem Toluolsulfonylderiv. des Nitrosonaphthols läßt sich ebenfalls die Allosäure gewinnen. Beide Säuren geben 2 Stdn. mit 10% Alkali gekocht *o-Carboxyzimtsäure* vom F. 182°, sowie bei der elektrolyt. Red. in Na_2CO_3-Lsg. *β-o-Cyanphenylpropionsäure*, $C_{10}H_9O_2N$ (III), aus W., F. 127°. Phthalylessigsäure gibt in alkal. Lsg. elektrolyt. reduziert Phthalidessigsäure vom F. 151°, welche mit Thionylchlorid über das Säurechlorid u. nachfolgender Behandlung mit NH_3 *Phthalidacetamid*, $C_{10}H_9O_3N$, aus Chlf., F. 182—183° liefert. Aus dem Amid durch Kochen mit P_2O_5 in Xylol *Phthalidacetonitril* (II), F. 111° u. weiter durch alkal. Verseifung u. Erhitzen des Na-Salzes auf 200° (10 Min.) *o-Carboxyzimtsäurenitril*, $C_{10}H_7O_2N$, aus W., F. 169 bis 172°. Ferner aus 2-i-Nitroso-1-hydrindon *o-Carboxyphenylacetonitril*, aus W., F. 126°, *2-Carboxy-4,5-dimethoxyphenylacetonitril*, F. 166—167° u. *2-Carboxy-4,5-methylendioxyphenylacetonitril*, F. 195°. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 813—17. London, Kings Coll.) Taube.

Frederic Barry Kipping und **William Jackson Pope**, *Herstellung und Auflösung des dl-cis-2,5-Dimethylpiperazins.* Pope u. Read (Journ. Chem. Soc. London **105**. 219; C. **1914**. I. 988) haben das β-2,5-Dimethylpiperazin von Stoehr (Journ. f. prakt. Ch. **47**. 494 [1893] u. **55**. 49 [1897]) als cis-2,6-Dimethylpiperazin angesprochen. Vff. widerlegen diese Auffassung, indem sie die nach Stoehr hergestellte Verb. durch Kondensation mit d-Oxymethylencampher auflösen u. als *dl-cis-2,5-Dimethylpiperazin* identifizieren.

V e r s u c h e. Das nach Stoehr hergestellte Dimethylpiperazin liefert nach Schotten-Baumann benzoyliert *dl-1,4-Dibenzoyl-cis-2,5-dimethylpiperazin*, aus A., F. 145—146°. (Mit dem Dibenzoylderiv. von Pope u. Read [l. c.] Depression auf

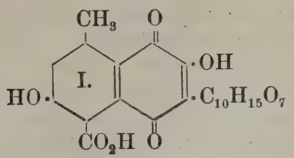
120—130°.) Ferner *1,4-Di-p-toluolsulfonyl-cis-2,5-dimethylpiperazin*, $C_{20}H_{26}O_4N_2S_2$, aus A., F. 146—147° u. *1,4-Di-p-toluolsulfonyl-trans-2,5-dimethylpiperazin*, F. 225° (1,4-Di-p-toluolsulfonyl-cis-2,6-dimethylpiperazin schm. bei 89—90°). Das Hydrochlorid der Base gibt in alkoh. KOH mit d-Oxymethylencampher $^1/_2$ Stde. gekocht *d-cis-2,5-Dimethylpiperazin-d-bismethylencampher*, $C_{28}H_{42}O_2N_2$, aus PAe. mit wenig A., F. 210°, $[\alpha]^{20}{}_{5461} = +747°$ u. *l-cis-2,5-Dimethylpiperazin-d-bismethylencampher*, F. 176—177°, $[\alpha]^{20}{}_{5461} = +635°$. Die akt. Piperazine entstehen hieraus durch Behandeln mit Br als Hydrobromide u. diese liefern benzoyliert *d-* u. *l-1,4-Dibenzoyl-cis-2,5-dimethylpiperazin*, $C_{20}H_{22}O_2N_2$; d-Deriv., F. 164—165°, $[\alpha]_{5461} = +247°$. (Das l-Deriv. konnte nicht analysenrein gewonnen werden.) (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1076—79. Cambridge, Univ.) TAUBE.

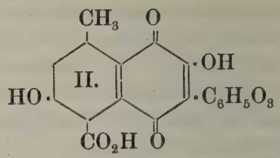
Renato Angeletti, *Einige Notizen über Tropacocainhydrochlorid.* Tropacocainhydrochlorid, $C_{15}H_{19}O_2N \cdot HCl$ bildet weiße Krystallnadeln, F. 271°, sll. in W. Die Lsg. ist farblos, opt. inakt. Das geruchlose, bitter schmeckende Salz erzeugt auf der Zunge Gefühllosigkeit, schwächer u. kürzer dauernd als Cocain, ist l. in den üblichen organ. Solvenzien u. verbrennt ohne Rückstand. Aus der wss. Lsg. fällt KOH die freie Base, $AgNO_3$ einen weißen Nd., l. in überschüssigem NH_3, $HgCl_2$ einen weißen Nd., l. in HCl, J + KJ fällt dunkelbraun, MAYERS Reagens amorph weiß, DRAGENDORFFS Reagens orange, $KMnO_4$ violett, $PtCl_4$ fällt gelbes Salz, VITALIS Reagens gibt schwache Gelbfärbung, dagegen fällen 5%/0 Boraxlsg., Cu, Pb u. Zn nicht. $K_2Cr_2O_7$ erzeugt flockigen Nd., l. in der Wärme, krystall. beim Erkalten, KJ gibt nadelförmiges Jodhydrat. Bei der Sterilisierung darf die Temp. 110—115° nicht überschreiten. Angaben über Anwendungsmöglichkeiten. (Boll. Chim. Farm. **65**. 296—99. Forli.) GRI.

J. Aloy, A. Valdiguié und **R. Aloy**, *Über Umwandlungen unter dem Einfluß des Lichts in Gegenwart von Uranverbindungen. Charakteristische Reaktionen des Strychnins, Morphins, Kodeins und Formaldehyds.* (Vgl. ALOY u. VALDIGUIÉ, Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1135; C. **1926**. I. 589.) Die Unterss. wurden auf einige Alkaloide ausgedehnt. — *Strychnin.* Eine schwefelsaure Lsg. wird von UO_3 oder *Uranylacetat* ohne weiteres nicht verändert, färbt sich aber bei starker Belichtung erst violett, dann kirschrot. Man löst 1 Teil UO_3 oder 2 Teile NH_4-Uranat in 100 Teilen H_2SO_4, fügt zu 2 ccm dieses Reagens das Alkaloid u. setzt dem Sonnenlicht aus. Oder man verdampft 1 Tropfen 1%ig. Uranylacetatlsg. mit 1 Tropfen Strychninlsg., gibt 2—3 Tropfen H_2SO_4 zu u. belichtet. Empfindlichkeit: 0,01 mg. — *Kodein* u. *Morphin.* Die schwefelsauren Lsgg. werden durch UO_3 zunächst nicht, bei Belichtung tiefblau gefärbt. Die Färbung hält sich im Sonnenlicht mehrere Tage, verschwindet auf Zusatz von W. u. ist besonders intensiv mit Kodein. Uranylacetat wirkt schneller als UO_3. Außerdem genügt es schon, die Lsg. des ersteren zu belichten, um ihr die Eigenschaft zur Erzeugung der Farbrk. zu erteilen. Diese überraschende Tatsache beruht auf der B. von Spuren *Formaldehyd.* In der Tat gibt eine unbelichtete Uranylacetatlsg. nach Zusatz von Spuren HCHO ebenfalls die Kodeinrk. Reagens: 100 ccm 1%ig. Uranylacetatlsg. + 1 ccm 1‰ig. HCHO-Lsg. Zu 2 ccm H_2SO_4 gibt man 3—4 Tropfen Reagens, dann das Alkaloid oder ein Salz desselben; Färbung nach einigen Min. Empfindlichkeit: 0,03 mg. *Dionin* gibt dieselbe Rk.; auch mit *Phenanthren* erhält man Blaufärbung. Man kann das Uranylacetat übrigens durch *Fe-Acetat* ersetzen, welches sogar eine noch intensivere Färbung liefert. Belichtete Fe-Acetatlsg. reagiert ohne HCHO. — Umgekehrt kann die Rk. auch zum Nachweis von HCHO dienen. Zu 2 ccm H_2SO_4 gibt man 2—3 Tropfen 1%ig. alkoh. Kodeinlsg. u. 1 Tropfen 1%ig. Uranylacetat oder Fe-Acetatlsg.; nach Zusatz von 1 Tropfen verd. HCHO-Lsg. erscheint sofort die Blaufärbung. Empfindlichkeit: 0,001 mg. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 792—95.) LINDENBAUM.

Ed. Justin-Mueller, *Cochenille und Kermes.* Diese beiden Farbstoffe, welche früher für ident. gehalten wurden, unterscheiden sich insofern, als Färbungen mit

Kermes gegen alkal. Agentien, z. B. ammoniakal. werdenden Schweiß in Ggw. von NaCl, viel weniger empfindlich sind als solche mit *Cochenille,* welche bald blau u. schließlich schwarz werden. Die Formeln der *Carminsäure* (I.) u. der *Kermessäure* (II.) unterscheiden sich nur durch den in Stellung 3 des α-Naphthochinonmol. befindlichen Rest,



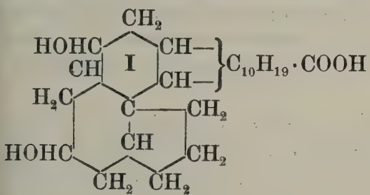


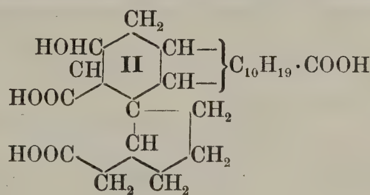
der wahrscheinlich bei I. Polyoxynaphthalin-, bei II. Polyoxybenzolstruktur besitzt. Die verschiedenen färber. Eigenschaften beider Farbstoffe müssen in der Verschiedenheit dieser beiden Reste begründet liegen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 791 bis 792.) LINDENBAUM.

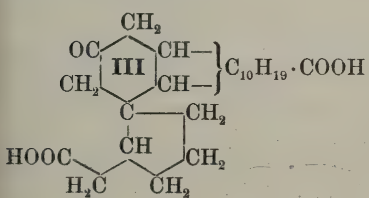
A. Windaus, *Über stereochemische Umlagerungen in der Gruppe des Cholesterins und der Gallensäuren.* Die Isomerie der bei der Red. des Cholesterins $C_{27}H_{46}O$ entstehenden beiden gesätt. Verbb. $C_{27}H_{48}O$, der Dihydrocholesterins u. des Koprosterins, ist im ster. Bau des Kohlenstoffskeletts begründet, denn auch die den beiden Alkoholen entsprechenden Stammkohlenwasserstoffe $C_{27}H_{48}$, das Cholestan u. Koprostan, sind ebenfalls voneinander verschieden. Bei der Oxydation dieser beiden KW-stoffe entstehen zwei isomere Monocarbonsäuren $C_{24}H_{40}O_2$; aus Cholestan die *Allocholansäure,* aus Koprostan die *Cholansäure.* Die bisher bekannten Gallensäuren leiten sich alle von der dem Koprostan zugehörigen Cholansäure ab. Beim Abbau der *Hyodesoxycholsäure* $C_{24}H_{40}O_4$ (I) aus Schweinegalle finden Umlagerungen von der Cholansäurereihe in die Allocholansäurereihe statt. Die Erkenntnis der Hyocholsäure als 3,13-Dioxycholansäure u. die Tatsache, daß solche stereochem. Umlagerungen von einer bestimmten Lokalisation der umlagerungsfähigen Gruppe zwischen Carboxyl u. Carbonyl abhängen, macht es wahrscheinlich, daß die Stereoisomerie zwischen Cholansäure u. Allocholansäure auf der verschiedenen ster. Anordnung der Substituenten am C-Atom 1 beruht u. führt zum Schluß, daß die beiden kondensierten Hydrobenzolringe I u. III in der Cholsäure in der Art des cis-Dekalins, im Cholesterin in der Art des trans-Dekalins miteinander verknüpft sind, u. daß sich der biolog. wichtige Übergang von der einen in die andere Reihe als Umlagerung eines trans-Dekalins in ein cis-Dekalinderiv. darstellt. Der umgekehrte Vorgang, der die cis- in die trans-Form umlagert, findet beim Übergang der α-Hyodehydrodesoxycholsäure in das β-Isomere statt.

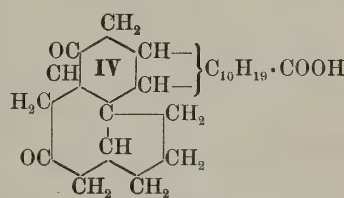
Hyodesoxycholsäure, $C_{24}H_{40}O_4$ (**I**), verwandelt sich über eine *Hyocholadiensäure,* $C_{24}H_{36}O_2$ (**VII**), in Cholansäure, besitzt also dieselbe Struktur wie diese. Mit NaOBr gibt sie eine *Oxylithobiliansäure,* $C_{24}H_{38}O_7$ (**II**), die mit Eg. + HJ in Lithobiliansäure, $C_{24}H_{38}O_6$, übergeht. Oxylithobiliansäure gibt mit CrO_3 Oxolithobiliansäure u. diese unter Abspaltung von CO_2 leicht eine *Ketodicarbonsäure,* $C_{23}H_{36}O_5$ (**III**). Sie ist also eine β-Ketosäure. Hyodesoxycholsäure verwandelt sich mit CrO_3 in *α-Hyodehydrodesoxycholsäure* (**IV**), die sich leicht in die der Alloreihe zugehörige β-Form umlagert. Letztere gibt mit NaOBr eine *Oxostadensäure,* $C_{24}H_{36}O_7$ (**V**). Die Kombination der Beobachtungen an der Oxylithobiliansäure u. Oxostadensäure beweist die 3-Stellung der einen Hydroxylgruppe. Beim Erhitzen der Oxostadensäure auf 250° entsteht eine *Enollactondicarbonsäure,* $C_{24}H_{34}O_6$ (**VI**). — Für die Beteiligung des C-Atoms 1 an der Stereochemie zwischen Cholansäure u. Allocholansäure sprechen folgende Umwandlungen der Hyodesoxycholsäure bezw. ihrer Derivv.: Die durch Abspaltung von 2 Moll. W. aus der Hyodesoxycholsäure entstehende *Hyocholadiensäure* (**VII**) liefert bei der Hydrierung Cholansäure neben wenig Allocholansäure. Bei der Oxydation der Hyo-

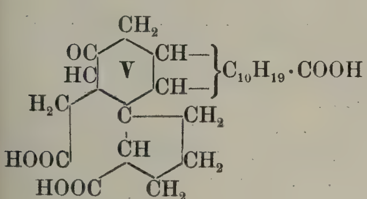
lesoxycholsäure mit CrO_3 entsteht die zu der Cholanreihe gehörende *α-Hyodehydro-lesoxycholsäure*, die sich leicht in die der Allocholansäure zugehörende β-Form um-agert. Der bei der Oxydation von Oxylithobiliansäuretrimethylester (II) entstehende)xolithobiliansäuretrimethylester lagert sich leicht in die Alloform um. Die bei der V.-Abspaltung aus 13-Oxylithobiliansäure hervorgehende Lithobiliensäure liefert ei der Red. Allolithobiliansäure, aus welcher die gleiche Brenzsäure hervorgeht wie us der Lithobiliansäure. Bei der Red. der Oxostadensäure (V) entsteht neben der n die Alloreihe gehörenden Stadensäure als Nebenprod. die in die Cholansäurereihe ehörende *Isolithobiliansäure* (VIII). Die B. von Koprostan neben Cholestan bei der ted. des ψ-Cholestens erklärt sich nach der Ansicht des Vf. am wahrscheinlichsten urch die Annahme, daß sich in letzterem die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff 1

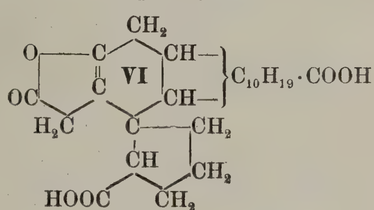


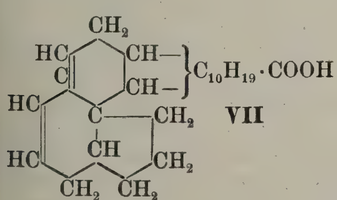




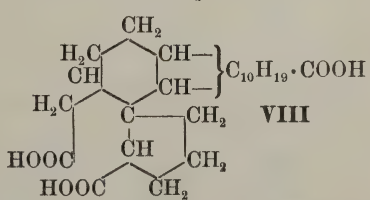




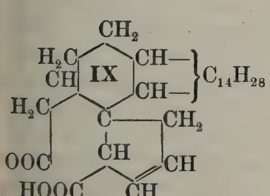




VII



VIII



u. 13 befindet, was eine Umlagerung von Cholestenhydrochlorid (6-Chlorcholestan) in 12- oder 13-Chlorcholestan voraussetzt. Die gleichzeitige B. von Dihydrocholesterin u. Koprosterin (ψ-Koprosterin) bei der Hydrierung des Cholesterins mit Ni bei 190° erklärt sich durch die hohe Temp. u. durch den Einfluß des Katalysators. Die aus dem Cholesterin abgeleitete *Dielssäure* (IX) bezw. Dihydrodielssäure unterscheidet sich von der isomeren Dicarbonsäure as Koprosterin nur durch die Anordnung der Substituenten an C_5. Es muß also eben-

falls eine Umlagerung an C_1-Atom vorausgesetzt werden, die durch eine Ringkettentautomerie (Farmer, Ingold u. Thorpe, Journ. Chem. Soc. London **121**. 128; C. **1922**. III. 491) erklärt werden kann. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math.-Physikal. Kl. **1925**. 159—77.) Guggenheim.

K. Thomas und **J. Kapfhammer**, *Ein Beitrag zur Ermittlung des Aufbaus der Proteine.* Vff. suchen die Anschauung zu stützen, daß das Eiweiß aus einer Reihe kurzer Peptidketten aufgebaut ist, die irgenwie ohne Benutzung der Seitenketten miteinander verknüpft, assoziiert sind, daß es etwa als Molekülverb. von Peptiden aufzufassen ist. Amino- u. Carboxylgruppen lassen sich aber nicht in der Menge nachweisen, die dann, wenn es sich etwa um Tetrapeptide handelt, zu erwarten ist. Es sind Verss. im Gange, die COOH-Gruppe durch Grignardierung zu beseitigen, die endständigen Aminosäuren also in Aminoalkohole überzuführen. Zur Bereitung der für diese Arbeiten in größerer Menge benutzten *Peptide* werden *sulfonierte Peptide* benutzt; deren Sulfogruppe kann mit hochkonz. HJ ohne Lsg. der Peptidbindung abgespalten werden.

Die Aminogruppen lassen sich bekanntlich acylieren u. methylieren. Da aber die Acyl- u. Methylzahlen ebensowenig wie die Best. nach van Slyke eine exakte Berechnung der vorhandenen NH_2-Gruppen gestatten, auch die analyt. Aufarbeitung des Hydrolysats nach der Literatur zu keinen verwertbaren Ergebnissen geführt hat, wurde die präparative Herausarbeitung der veränderten Bausteine versucht. Es wurden verschiedene Proteine acyliert, besonders sulfoniert. Da aber bei den bisherigen Spaltungsverss. Hydrolyse der Acylverbb. nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnte, werden geeignete Bedingungen erst an sulfonierten Peptiden studiert. Die Isolierung der methylierten Bausteine wurde in der Weise versucht, daß das methylierte u. hydrolysierte Eiweiß verfüttert u. der Harn verarbeitet wurde, in dem dann nur Betaine u. Methylaminosäuren auftreten sollten. Bei Verss. mit *Casein* wurden keine Methylaminosäuren gewonnen, aber neben einmal kleinen Mengen δ-Aminovaleriansäure ein Aurat, dessen Zus. derjenigen des *Halbbetain vom Lysin* entspricht, dessen Identifizierung aber der kleinen Menge wegen nur durch Vergleich mit synthet. bereiteten Präparaten möglich scheint. Von solchen bisher unbekannten Halbbetainen konnten vorläufig nur diejenigen vom *Ornithin*, ausgehend von den *Monobenzoylornithinen* (mit **Steib**) hergestellt werden, während von α-Acyllysinen erst das in α sulfonierte gewonnen wurde. — Als fernere Methode zur Festlegung der Aminogruppe in hydrolysebeständiger Form wurde die Überführung in entsprechendes Guanidin mittels Cyanamid in schwach alkal. Lsg. benutzt. Sie erfordert Monate bei leicht erhöhter Temp., wobei die Aufarbeitung störende Racemisierungen auftreten. Bisher ließ sich aus dem Hydrolysesirup nur Arginin herausarbeiten. Um das aus Lysin zu erwartende *homologe Arginin* von Arginin bezw. Ornithin zu trennen, waren Impfkrystalle erforderlich. Es gelang die *Synthese der in α- u. ε-Stellung guanidierten Lysine* (mit **Steib**), ausgehend von Benzoyllysin, auf der Grundlage, daß hochkonz. HJ starke Reduktionswrkg. auf Sulfamidgruppen zeigt, andere Acyle aber nur in geringem Umfange hydrolysiert, dagegen gegenüber konz. HCl die Sulfogruppe am N fester als andere Acyle haftet. — Mit der Säure des Naphtholgelbs, das nach Kossel Arginin fällt, gibt auch das aus Lysin bereitete Homologe ein wl. Salz. Fällungsmittel für Glykocyamidine, die sich leicht bei saurer Rk. wieder entfernen lassen, wurden ferner in gewissen komplexen Säuren gefunden. Damit wurden aus dem obigen Hydrolysat noch keine Glykocyamidine in Substanz gewonnen, doch zeigte die betreffende Fraktion aus guanidiertem Eiweiß wesentlich mehr N als Kontrollen aus unbehandeltem. Dagegen wurden aus guanidierter Gelatine, später auch aus gewöhnlicher, in größerer Menge *Prolin* u. *Oxyprolin* erhalten, von denen besonders das letzte durch das neue Fällungsmittel leicht zugänglich geworden ist. — Die Versuchsergebnisse berechtigen jedenfalls zu der Annahme, daß die Proteine tatsächlich mehr freie NH_2-

Gruppen, als mit den bisherigen Methoden nachweisbar, bilden können. (Ber. Sächs. Ges. Wiss. Math.-phys. Kl. **77**. 181—88. 1925.) SPIEGEL.

Marussia Bakunin und **Francesco Giordani**, *Über die Konstitution des Pikrotoxins.* Bei den Unterss. über die Zus. des *Pikrotoxins* ist in erster Linie die Frage zu klären, ob es sich um eine reine chem. Verb. aus *Pikrotoxinin* u. *Pikrotin*, wie PATERNÒ u. OGLIALORO behaupten, oder um Mischkrystalle handelt, ferner bedarf es einer genauen Best. der Bestandteile des Pikrotoxins. Die Verss. verschiedenster Vff., diese Frage mit den gewöhnlichen Unters.-Methoden, Elementaranalysen, kryoskop. Bestst., polarimetr. Messungen des stark linksdrehenden Pikrotins zu klären, haben keine brauchbaren Ergebnisse gezeitigt. Beide Bestandteile, wie auch ihre Mischungen zeigen keinen deutlichen F. u. geben beim Abkühlen glasige, nicht krystall. MM. Vff. wandten daher für ihre Unters. des Pikrotoxins das von TAMMANN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **87**. 248; C. **1914**. II. 1180) angegebene Verf. zur Erzwingung spontaner Krystallisation unter Abänderung der für diesen Zweck von PONOMAREFF (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **89**. 383; C. **1915**. I. 595) benutzten Apparatur an. Das Schiffchen mit der Substanz befindet sich in einer am Ende geschlossenen Röhre von 3 cm lichter Weite, die durch eine sie umgebende Nichromspirale durch einen Strom von 1 Amp. geheizt wird u. von einer zweiten Röhre von 6 cm lichter Weite als Wärmeschutz umgeben ist. Die Temp. wurde durch ein auf dem Schiffchen liegendes Argentan-Ni-Cr-Thermoelement, dessen k. Ende sich in einem Dewargefäß befand, gemessen. Die erste Messung wurde mit reinem Pikrotoxinin, die zweite mit einer Mischung von 10% Pikrotin u. 90% Pikrotoxinin, die dritte mit einem Mischungsverhältnis 20 : 80% usw., die letzte mit reinem Pikrotin ausgeführt. Aus der graph. Darst. der Versuchsergebnisse ergab sich deutlich die Existenz einer Verb. bei 40% Pikrotin u. 60% Pikrotoxinin. Die polarimetr. Unterss. alkoh. Lsgg. derselben Gemische verschiedener Zus. bestätigten das Ergebnis der therm. Verss. Das Gemisch von 40% Pikrotin u. 60% Pikrotoxinin zeigte einen $[\alpha]_D^{18}$ von —31° 48′, entsprechend dem Wert eines sehr reinen von Vff. durch mehrfache Krystallisation hergestellten Pikrotoxins $[\alpha[_D^{18}$ = —30° 45′. Der Verlauf der Drehwerte der einzelnen untersuchten Mischungen gibt im Diagramm fast genau eine gerade Linie. Für aus A. u. W. krystallisiertes, sehr reines Pikrotin wurde $[\alpha]_D^{18}$ = —76° 36′ gefunden. Pikrotoxinin, durch Hydrieren des Br-Deriv. hergestellt u. mehrmals aus A. u. W. krystallisiert, war vollkommen inakt. Aus den von SIELISCH (LIEBIGS Ann. **391**. 1; C. **1912**. II. 1283) für $[\alpha]_D^{18}$ angegebenen Werten (Pikrotoxinin = —30° 30′, Pikrotin = —70°) würde sich ein Gehalt von 43,5% Pikrotin ergeben. Pikrotoxinin krystallisiert aus wss. Lsgg. von A. bei Zugabe von W. u. aus CH_3OH bei Zugabe von A., während Pikrotoxin aus allen Lösungsmm. ohne W. krystallisiert. Bestst. des W.- Gewichtsverlustes ergaben für Pikrotoxinin die Formel $C_{15}H_{16}O_6$ mit 1 Mol. H_2O; Bestst. des Gewichtsverlustes an CH_3OH ergaben die Formel $2C_{15}H_{16}O_6 \cdot CH_3OH$. Das Mol.-Gew. ist demnach ein wenig größer als nach den bisherigen Bestst. Bei Annahme der Formel $3C_{15}H_{16}O_6 \cdot 2C_{15}H_{18}O_7$ für Pikrotoxin ergibt sich ein Gehalt von 58% Pikrotoxinin; bei Annahme der Formel $C_{25}H_{30}O_{12}$ für Pikrotin u. $3C_{15}H_{16}O_6 \cdot C_{25}H_{30}O_{12}$ für Pikrotoxin ergibt sich ein Gehalt von 62% Pikrotoxinin. (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. (Napoli) [3] **30**. 166—74. 1924. Neapel, Höheres Polytechnikum.) LEHMANN.

R. Nakashima, *Über ein Tetrapeptid aus Gliadin.* Bei 5—6-tägiger pept. Verdauung von *Gliadin* aus Weizenmehl wurden Krystallnadeln erhalten (Schwärzung bei 250—253°, F. 283—285° u. Zers.), die nach der Analyse u. den Spaltprodd. als ein Tetrapeptid, bestehend aus 1 Mol. *Tyrosin*, 2 Moll. *Glutamin* u. 1 Mol. *Glutaminsäure* mit 4 Moll. Krystallwasser, angesprochen werden. Die Verb. ist unl. in den gewöhnlichen Lösungsmm., sowie in Säuren, l. in warmer 1-n. NaOH unter NH_3-Abspaltung. Die Lsg. in NaOH gibt die Ninhydrin-, Biuret-, Xanthoprotein- u. Millons Rk. $^1/_3$ des Gesamt-N liegt als NH_3-N, $^2/_3$ als Amino-N vor. Aus dem sauren Hydrolysat wurden

Glutaminsäure u. *Tyrosin* neben NH_3 isoliert. (Journ. Biochemistry **6**. 55—60. Chiba, Med. Akad.) LOHMANN.

E. Biochemie.

P. Lecomte du Nouy, *Eine Hypothese über Zellstruktur und Zellbewegungen auf thermodynamischer Grundlage.* (Vgl. Science **61**. 117; C. **1925**. I. 1957.) Man braucht eine plötzliche Änderung der Oberflächenspannung an der Grenzfläche zwischen Luft u. Lsg. oder zwischen zwei Lsgg. nicht wie bisher als notwendige Folge einer chem. Rk. aufzufassen, sondern kann sie auch als Folge einer geringen Konzentrationsänderung, sei es der äußeren oder inneren Fl. betrachten, je nachdem, ob man die innere adsorbierte oder äußere adsorbierte Schicht berücksichtigt. Eine $2^0/_0$ig. Konzentrationsänderung kann eine Abnahme der Oberflächenspannung von einigen Dynen (3—8 in *Eialbumin*/Luft Grenzfläche) auf einem begrenzten Teil der Zelle hervorrufen, falls diese Änderung der Konz. sich nur auf Teile der umgebenden Fl. erstreckt. Dieser Teil wird sich unter Einfluß des inneren Druckes sofort aufblähen. Konzentrationsänderungen von dieser Größenordnung erfolgen fast fortwährend durch Änderungen der D. unter dem Einfluß kleinster Ursachen, wie Proteinmoll. adsorbierende Fremdkörper, in Lsg. gehende Teilchen. Man kann daher Oberflächenspannungsänderungen als fortwährend erfolgend auffassen. Die zur Erzeugung einer solchen Schicht auf einem begrenzten Teil einer Zelle erforderliche Zeit muß sehr klein sein, wenn die Konz. der Lsg. im Innern der Zelle für die B. einer Monoschicht ausreicht. Vorstehende Hypothese verlangt noch eine Bedingung, daß Konz. u. Größe der Zelle miteinander in Beziehung gebracht werden. Bei den vom Vf. durchgeführten Verss. (Uhrgläser) wurden Monoschichten bei Verdünnungen von ca. $^1/_{140000}$ u. $^1/_{190000}$ für Eialbumin u. ca. $^1/_{10500}$ für *Serum* gebildet. Das Verhältnis Oberfläche/Vol., das für jede Konz. die Möglichkeit einer Monoschichtbildung bestimmt, war hierbei angenähert 13,2. — Nimmt man an, daß die Größe der Zelle abhängt von der Möglichkeit, gerichtete Monoschichten von Proteinen zu bilden, so bedingt die kleinste Änderung in der Konz. eine Änderung des Verhältnisses O/V, u. die Zelle wird wachsen, kleiner werden oder ihre Gestalt ändern. Hieraus folgt, daß die n. Konz. biolog. Fll. einer der die Größe lebender Zellen bestimmenden Faktoren ist. Ihre Aktivität hängt, außer von anderen Faktoren, davon ab, wie nahe sie der krit. Konz. sind mit Bezug auf ihr Verhältnis O/V. (Science **63**. 284—86. Rockfeller Inst.) K. WOLF.

Philipp Ellinger und **Karl Lenzberg**, *Zur Pharmakologie der Zellatmung.* 6. Mitt. *Über das Verhalten des Cyans an Tierkohle und Muskelbrei.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 154; C. **1925**. II. 2321.) Beim Studium des Verh. von Tierkohle + HCN, Muskulatur + HCN u. HCN allein in Barcroftschen Manometern mit u. ohne NaOH bei verschiedenen Tempp. u. verschiedenen [H˙] bestätigte sich, daß ein von MEYERHOF brieflich erhobener Einwand teilweise zu Recht besteht, indem ein Teil des früher (l. c.) in den Barcroftschen Manometern beobachteten Gasverbrauches als Absorption von HCN-Dämpfen durch NaOH angesehen werden muß. Aber auch bei Vermeidung dieses Versuchsfehlers ergibt sich an den Systemen Tierkohle + HCN u. Muskulatur + HCN ein Verbrauch von Gas, das sich analyt. als O_2 identifizieren ließ. Es ließ sich ferner feststellen, daß in beiden Systemen *HCN* abgebaut wird. Als Abbauprod. ließ sich *HOCN* qualitativ u. zum Teil auch quantitativ nachweisen (vgl. E. A. SCHNEIDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 540). Neben der Cyanatbildung findet in beträchtlich höherem Maße eine Umwandlung der HCN ohne O-Verbrauch statt. Die dabei entstehenden Umwandlungsprodd. konnten chem. nicht gefaßt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 85—106. Heidelberg, Univ.) GUGGENHEIM.

Baldwin Lucke und **Morton Mc Cutcheon**, *Die Wirkung der Wasserstoffionenkonzentration auf die Quellung von Zellen.* Bei Eiern von *Arbacia* tritt in Lsgg. von Säuren

nur Quellung bei HCl, nicht bei CO_2 u. auch nicht in NaOH oder NH_3 ein. Auch in HCl quillt die Zelle erst nach Verletzung oder Tod. — Im Gegensatz zu Erythrocyten u. Eiweißkörpern besteht bei lebenden, ungeschädigten Zellen keine Proportionalität zwischen Zellgröße u. C_H. (Journ. Gen. Physiol. **9**. 709—14. Philadelphia, Woods Hole.) MÜLLER.

Louis Rapkine und **René Wurmser**, *Das Reduktionspotential der grünen Zellen.* Unterss. über die [H˙] der Pflanzenzellen im Innern u. an der Oberfläche mit Hilfe von intracellulären Farbstoffinjektionen. Die Ergebnisse führen zu Vorstellungen über die Verb., die in der Pflanze zur Regulierung der Oxydations- u. Reduktionsvorgänge vorhanden sein muß. (C. r. soc. de biologie **94**. 1347—49.) OPPENHEIMER.

M. Polanyi, *Bemerkung zu der Arbeit von Wilhelm Starlinger „Über das Verhalten neutraler Natriumcaseinate bei Membranhydrolysen“.* In Ablehnung der Schlußfolgerungen STARLINGERS (vgl. Biochem. Ztschr. **170**. 1; C. **1926**. I. 3339) betont Vf. daß organ. Salze aus einer Caseinlsg. nur dann hinausdiffundieren können, wenn sie in dieser vorher vorhanden waren. (Biochem. Ztschr. **171**. 473.) OPPENHEIMER.

Wo. Pauli, *Über das Verhalten neutraler Natriumcaseinate bei Membranhydrolyse.* Ergänzung zu der Bemerkung POLANYIS (vgl. vorst. Ref.) im Sinne der Arbeit von STARLINGER. (Biochem. Ztschr. **171**. 474.) OPPENHEIMER.

E. A. Hafner, *Biologie und Dielektrizitätskonstante.* Besprechung der dielektr. Verhältnisse, soweit sie für den Biologen von Bedeutung sind. (Ergebn. d. Physiol. **24**. 566—87. 1923; Ber. ges. Physiol. **34**. 754. Basel, Physiol.-chem. Anst. Ref. HAFNER.) OPPENHEIMER.

E_2. Pflanzenchemie.

J. Verne, *Krystallisation des Carotins im Integument der Crustaceen (Decapoden).* Durch eine bestimmte Präparation der jüngeren Integumentschichten von Crustaceen u. Behandlung mit A. lassen sich mkr. im Gewebe Carotinkrystalle darstellen. (C. r. soc. de biologie **94**. 1349—1400.) OPPENHEIMER.

S. C. Marshall und **M. S. Salamon**, *Limonenkernöl (lime pipoil).* Eine Probe dieses Rohöles war rotbraun u. von bitterem Geschmack; sie ergab bei der Unters.: $D.^{15,5}$ 0,925, $n_D{}^{40} = 1{,}465$, freie Säure als Ölsäure 2,8%, VZ. 193,5, Jodzahl (WIJS, 1 Stde.) 109, Unverseifbares 0,8%, Trübungspunkt bei Belliers Probe 17,5°. Nach Raffinieren mit wenig Alkali u. Entfärbungskohle zeigte das Öl eine schwach gelbe Färbung, besaß keinen bitteren Geschmack mehr u. gab für: $D.^{15,5}$ 0,921, $n_D{}^{40} = 1{,}4645$, Trübungspunkt bei Belliers Probe 18,4°. (Analyst **51**. 237—38.) RÜHLE.

H. A. Braun, *Phytochemische Bemerkungen.* 96. *Das flüchtige Öl von Myrica asplenifolia Endl.* Aus 540 Pfund des aus der Nachbarschaft des Pelikansees u. Rhinelander, Wisconsin geernteten frischen Krautes konnten nur 60 ccm oder 0,02% flüchtiges Öl von dunkelgelber Farbe u. einem an frisches Heu erinnernden Geruch isoliert werden. $d_{25} = 0{,}8945$, $D._{22}$ 1,6629, $\alpha_{D25} = -3^0\ 75'$ (? Ref.) (190 mm Rohr), Kp. bis 220°, größte Fraktion 200—220°. In den ersten Anteilen kein, in Fraktion 150—200° Spuren Aldehyd (Semicarbazon F. 249°), keine Methoxylverb., die über 100° sd. Fraktionen enthalten 22,5—28,28% Ester (ber. als $C_{10}H_{19}OCOCH_3$), durch Acetylierung ergab Fraktion 200—220° einen Totalalkoholgehalt von 45,74% (ber. als $C_{10}H_{19}OH$), bezw. 17,46% freien Alkohol. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 336—37. Fritzsche Brothers Fellow.) ROJAHN.

M. Cloetta, *Die Darstellung und chemische Zusammensetzung der aktiven Substanzen aus den Digitalisblättern, ihre pharmakologischen und therapeutischen Eigenschaften.* In den Digitalisblättern sind neben dem *Digitoxinum cristallisatum* (I) (Digitoxin) (vgl. CLOETTA, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **88**. 113; C. **1921**. I. 451) noch zwei andere chem. definierte Glykoside mit Herzwrkg. vorhanden, die mit *Bigitalinum cristallisatum* (II) u. *Gitalinum cristallisatum* (III) bezeichnet werden. Für I wird

die früher angegebene Formel $C_{44}H_{70}O_{14}$ aufrechterhalten. **II** u. **III**, die pharmakolog. gleich wirksam sind, wurden aus dem „Gitalin“ von KRAFT (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **250**. 125 [1913]), einem Gemisch verschiedener Substanzen, isoliert. **III** geht durch tagelange Extraktion mit Essigester u. A. + Pyridin in Lsg., während **II** aus dem Rückstand durch Lösen in A. + Chlf., Abblasen des Chlf. u. Versetzen der dann leicht getrübten Fl. mit h. W. als rein weiße mikrokrystalline Substanz erhalten wird. Diese ähnelt dem „Anhydrogitalin“ von KRAFT, befindet sich jedoch, wie auch von KILIANI angenommen, präformiert in dem wss. Auszug der Blätter. **II** sowie **III** wurden mit dieser Pyridinmethode in wechselnder Menge aus Digitalisblättern verschiedenster Herkunft u. aus fabrikator. Nebenprodd. erhalten. Beide Glykoside sind opt. inaktiv. Die Formel von **II** ergab sich aus der Unters. der Spaltprodd. zu $C_{40}H_{64}O_{14}$. Bei der Hydrolyse in der Hitze in 60%ig. A. mit 0,3 bis 1,5% HCl wird **II** in ein Mol. *Bigitaligenin* (**IV**) u. 3 Moll. *Digitoxose* aufgespalten. Als geringes Nebenprod. wurde ebenso wie bei der Spaltung von **I** ein Öl erhalten, das vielleicht ein durch Veresterung entstandenes Gemisch von Methyl- u. Äthylglykosid ist. Durch Erhitzen im Hochvakuum entsteht aus **II** als Sublimat dieselbe *Anhydrodigitoxose* wie aus **I**.

Von **II** wurden die Hexaacetyl- u. Hexabenzoylderivv. dargestellt, von **IV** das Mono- u. Diacetyl- sowie das Dibenzoylderiv. Durch Einw. konz. HCl entsteht aus **II** das *Dianhydrobigitaligenin*, $C_{22}H_{30}O_3$, mit einer freien OH-Gruppe, da bei der Acetylierung nur 1 Acetyl aufgenommen wird. **IV** enthält 2 Doppelbindungen, von denen eine leicht, die andere sehr schwer katalyt. hydriert wird, wobei das *Dihydrobigitaligenin* u. (vielleicht) das *Tetrahydrobigitaligenin* zu etwa gleichen Teilen erhalten werden. Das Dianhydrobigitaligenin nimmt bei der Hydrierung 2 Moll. H_2 unter B. von *Tetrahydrodianhydrobigitaligenin* auf. Bei der W.-Abspaltung aus **IV** entsteht anscheinend also keine neue Doppelbindung, sondern der W.-Austritt erfolgt unter Ringschließung.

Der in Essigester u. A. + Pyridin ll. Anteil des Rohgitalins besteht hauptsächlich (neben **II**) aus **III**. Die Abtrennung der reinen Substanz erwies sich als sehr schwierig; sie erfolgte durch öfteres Umfällen der Lsg. in Ä. + Aceton mit PAe. u. Ausschütteln mit verd. NH_3. Bei der Acetylierung entsteht das *Diacetylglykosid*, die Benzoylierung mißlang. **III** wird 10—15-mal schneller hydrolysiert, u. schon in der Kälte, als **II**. Dabei entsteht unter Aufnahme von 1 Mol. W. 1 Mol. *Gitaligenin* (**V**) ($C_{11}H_{18}O_3$) u., zum Unterschied von **I** u. **II**, nur 1 Mol. *Digitoxose*. Die Menge der beiden Bestandteile wurde ebenso wie bei der Spaltung von **II** gewichtsanalyt. bestimmt. **V**. kann in Derivv. von **IV** übergeführt werden, so daß **IV** unter Zusammentritt von 2 Moll. **V** unter Austritt von 3 H_2O nach der Formel $2C_{11}H_{18}O_3 - 3H_2O = C_{22}H_{30}O_3$ entstanden gedacht werden kann. So wird bei der Anhydrobildung aus **V** mit konz. HCl fast quantitativ *Dianhydrobigitaligenin* erhalten; mit verd. HCl u. bei tieferer Temp. entsteht jedoch aus **III** das Genin von **II**. Bei der Acetylierung u. Benzoylierung von **V** werden dementsprechend durch W.-Entziehung die *Diacetyl-* bezw. *Dibenzoyl*-verbb. von **II** gebildet; bei der Hydrierung entsteht nicht das Dihydro-, sondern ausschließlich das *Tetrahydrobigitaligenin*, dessen B. danach durch Kondensation von 2 Moll. zunächst gebildeten Dihydrogitaligenins erklärt werden kann. — Mit Hilfe der Kellerschen Farbrk. konnte ein präformiertes Genin in den Digitalisblättern nachgewiesen werden, das wahrscheinlich mit **V** ident. ist. Außerdem findet sich noch in freiem Zustande ein öliger Zucker, der dem bei der Säurehydrolyse entstehenden Gemisch von Methyl- u. Äthylglykosid ähnelt. — Eine in W. l. Substanz mit Digitaliswrkg., das „Digitalein“ konnte nicht gefunden werden. Die Herzwrkg. des wss. Extrakts der Blätter nach Ausschütteln mit Chlf. u. Ä. beruht auf Substanzen der Digitoxin- u. Gitalinfraktion, die durch in W. l. unwirksame Stoffe in Lsg. gehalten werden, nach der Reinigung über die Tannate jedoch in W. unl. sind. Neben prä-

formiert vorhandenen Geninen sind ausschließlich die 3 Glykoside die alleinigen Träger der therapeut. Wrkg. — Durch Extraktion techn. Nebenprodd. mit Ä. + 10⁰/₀ Pyridin bezw. darauffolgende Extraktion mit A. wurden gelegentlich Krystalle erhalten, von denen die ersteren, pharmakol. wirksamen, nach den Analysen u. Farbrkk. vermutlich dem Digitoxigenin nahestehen, die anderen, weniger wirksamen, zu den Geninen der Gitalinreihe gehören.

Auf Grund der pharmakol. Prüfung der Substanzen auf das Herz wird eine Trennung in die Digitoxin- u. die Gitalingruppe vorgeschlagen, da **II** u. **III** sich gegenüber **I** am Frosch u. an der Katze 2—3-mal schwächer erweisen, die Genine **IV** u. **V** sogar 10—20-mal gegenüber Digitoxigenin, zusammen mit einer noch geringeren Krampfwrkg. Der Herzstillstand erfolgt stets in der für die Digitaliskörper durchaus üblichen Form. Geprüft wurde hauptsächlich nach der Stundenmethode am gefensterten Frosch, nach der zeitlosen Methode nach STRAUB, am isolierten Froschherzen u. nach subcutaner Injektion an Katzen. Am isolierten Herzen war die Minimalkonz. für bleibende systol. Kontraktur z. B. für **I** 1 : 200 000, für **II** 1 : 80 000, für **III** 1 : 90 000. Von den verschiedenen Derivv. zeigt das *Di-* u. *Hexaacetylbigitalin* eine auf etwa die Hälfte abgeschwächte Wrkg. gegenüber **II**, während die Hexabenzoylverb. ganz unwirksam ist. Die Acetylierung bedingt dagegen bei den Geninen **IV** u. **V** eine Verstärkung um das 4—5-fache. Die Hydrierung u. Anhydrierung heben die Herzwrkg. auf; dabei eliminierte die Aufhebung einer Doppelbindung schon die Herzwrkg., die der zweiten auch die krampferzeugende. Die Herzwrkg. hängt demnach im allgemeinen von der Anwesenheit von Hydroxylgruppen ab, die in Ggw. leicht abspaltbarer Acetylgruppen besonders wirksam sind u. durch Doppelbindungen aktiviert werden. Alle wirksamen Substanzen besitzen nur eine geringe Capillaraktivität; sie schmecken im Gegensatz zu den unwirksamen bitter. — Eine quantitative Best. der wirksamen Substanzen in Digitalisblättern ist nur durch Unters. der spezif. hydrolyt. Spaltprodd. der 3 Glykoside möglich. Aus dem Anteil an Geninen, die sich leichter als die Glykoside selbst trennen u. durch Farbrkk. unterscheiden lassen, läßt sich der Gehalt der Präparate an den Glykosiden der Digitoxin- u. Gitalingruppe berechnen. — Die starke kumulative Wrkg. des Digitoxins, zusammen mit seiner therapeut. wichtigen Nachwrkg., beruht darauf, daß das Digitoxigenin einen weit höheren Giftwert besitzt als die aus **II** u. **III** im Körper entstehenden Genine. Bei gleicher therapeut. Anfangswrkg. kann bei einem verschieden hohen Gehalt an Glykosiden der Digitoxingruppe einerseits u. der Gitalingruppe andererseits die Dauer der Wrkg. u. die Möglichkeit der Kumulation eine ganz verschiedene sein. Die Titrierung der Digitalispräparate am Frosch liefert also nicht eindeutige Werte.

Versuche: *Digitoxin*, $C_{44}H_{70}O_{14}$ (**I**). — *Bigitalin*, $C_{40}H_{64}O_{14}$ (**II**), aus A. + Chlf. mit Ä., F. 282⁰ (u. Zers.); wenn ganz rein, kleinste prismat. Krystalle. Bei der Kellerschen Rk. (Unterschichten der Lsg. in Fe-haltigem Eisessig mit konz. H_2SO_4) blaugrüne Zone oben, roter Ring unten; im Reagens von KILIANI (Fe-haltige H_2SO_4) braunviolette Farbe. Unl. in W., zwl. in h. A., ll. in w. Pyridin. — *Bigitaligenin*, $C_{22}H_{34}O_5$ (**IV**), aus CH_3OH + Chlf. mit Ä., F. 232⁰; Kellerrk. leuchtend rot-violetter Ring, nach dem Durchschütteln bleibt die Färbung 24 Stdn. bestehen, Kilianirk. gelblich nach rotviolett; ll. in A., Chlf., Aceton, Essigester; unl. in Ä.; $[\alpha]_D^{20}$ in CH_3OH = +33,62⁰. — *Digitoxose* aus **II**, $C_6H_{12}O_4$, aus Essigester mit Ä., F. 110⁰; $[\alpha]_D^{20}$ = +46,38⁰. — *Anhydrozucker* aus **II**, durch Sublimation Nädelchen, F. 116⁰. — *Hexaacetylbigitalin*, $C_{52}H_{76}O_{20}$, aus A. mit W. Nädelchen, F. 133⁰. — *Hexabenzoylbigitalin*, $C_{82}H_{88}O_{20}$, aus A. mit W. u. Mkr. Kügelchen, F. 155⁰. — *Monoacetylbigitaligenin*, $C_{24}H_{36}O_6$, aus A. mit W. Nadeln, F. 170⁰. — *Diacetylbigitaligenin*, $C_{26}H_{38}O_7$; durch Kochen; aus verd. A. Tafeln, F. 240⁰. — *Dibenzoylbigitaligenin*, aus verd. CH_3OH Nadeln, F. 278⁰. — *Dianhydrobigitaligenin* (aus **IV**), $C_{22}H_{30}O_3$, aus Eg. mit W. schmale Tafeln, F. 211⁰. *Monoacetylverb.*, $C_{24}H_{32}O_4$, aus verd. A. Nadeln, F. 213⁰; $[\alpha]_D^{20}$ in

$CH_3OH = +576^0$. — *Dihydrobigitaligenin*, $C_{22}H_{36}O_5$, mit Pt-Schwarz in A.; aus CH_3OH mit Ä. Tafeln, F. 212°; unl. in Chlf., wl. in Essigester, ll. in verd. A.; $[\alpha]_D^{20}$ in $CH_3OH = -10,3^0$; keine Farbrkk. — *Tetrahydrobigitaligenin*, aus Ä. Nadeln, F. 241°; $[\alpha]_D^{20}$ in $CH_3OH = -24,34^0$; keine Farbrkk. — *Tetrahydroverb.* aus Dianhydrobigitaligenin, aus verd. CH_3OH Tafeln, F. 181°. — *Gitalin*, $C_{17}H_{28}O_6$ (**III**), aus verd. A. rosettenförmige Büschel, F. 245—247°; ll. in Chlf., A., Aceton, h. Essigester. — *Diacetylgitalin*, aus Eg. mit W. Nadeln, F. 127°. — *Gitaligenin*, $C_{11}H_{18}O_3$ (**V**), aus CH_3OH + Chlf. mit Ä. Nädelchen u. Mkr. (nur bei über 400-facher Vergrößerung), F. 222°; ll. in A., Chlf., wl. in Ä. u. W.; Farbrkk. wie bei **IV**, jedoch etwas stärker; $[\alpha]_D^{22} = +31,23^0$. — *Digitoxose* aus **III**, F. 109°; $[\alpha]_D^{20} = +45,99^0$. — *Dianhydrobigitaligenin aus* **V**, F. 210°; *Monoacetylverb.*, F. 212°. — *Diacetylverb.* aus **V**, aus verd. A. Tafeln, F. 242°; *Dibenzoylverb.* aus **V**, aus verd. A. Nadeln, F. 278°. Beide Verbb. sind mit den aus **IV** dargestellten ident., ebenso das Hydrierungsprod. aus **V** mit der Tetrahydroverb. aus **IV**. — *Präparat I* aus techn. Nebenprodd.; aus verd. A. Nadeln, F. 279°; $[\alpha]_D^{20}$ in $CH_3OH = -60,50^0$; die Substanz ist kein Glykosid; Kellerrk.: blasser, grüngelber Ring, Kilianirk.: zunächst olive, dann gelbe Färbung. Wirksamkeit am isolierten Froschherzen 1 : 30 000. *Präparat II*, aus verd. A. Prismen, F. 238°; $[\alpha]_D^{20}$ in $CH_3OH = -30,65^0$; Kellerrk.: orange gefärbter Ring; Kilianirk.: gelb über orange nach blutrot-violett. Wirksamkeit 1 : 7000. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **112**. 261—342. Zürich, Pharmakol. Inst.) LOHMANN.

G. J. Ritter und **L. C. Fleck**, *Chemie des Holzes.* VIII. *Weitere Untersuchungen über Splintholz und Kernholz.* (VII. Mitt. vgl. RITTER, Ind. and Engin. Chem. **15**. 1264; C. **1924**. I. 987.) Unters. von Splintholz u. Kernholz von folgenden Bäumen: Hemlocktanne, Rottanne, Weißtanne, Roterle, Maulbeere, Zuckerahorn, Catalpa, Eiche, Akazie u. Eucalyptus auf Gehalt an W., Asche, Extraktivstoffen, Essigsäure, Methoxyl, Pentosan, Methylpentosan, Cellulose u. Lignin. Es ergab sich, daß bei den Weichhölzern das Kernholz reicher an Extraktivstoffen ist, als das Splintholz, daß Cellulose u. Lignin entsprechend im Hartholz niedriger sind als im Splintholz. Bei Harthölzern findet man 2 Gruppen, eine, bei der die Extraktivstoffe im Splintholz höher sind, eine andere, bei der sie im Kernholz höher sind. Dementsprechend umgekehrt verhalten sich die Cellulosewerte. Bei allen Hölzern liefert die Hydrolyse des Splintholzes mehr Essigsäure als die des Hartholzes. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 576—77. Madison [Wisc.].) GRIMME.

G. J. Ritter und **L. C. Fleck**, *Chemie des Holzes.* IX. *Frühlingsholz und Sommerholz.* (VIII. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Hölzer von Weißtanne, Douglasfichte, Catalpa, Rotahorn u. Weißesche wurden nach früher mitgeteiltem Verf. analysiert, u. zwar getrennt nach Frühlings- u. Sommerholz von Splint u. Kern. Es ergab sich, daß allgemein der Ligningehalt im Frühlingsholz höher ist als im Sommerholz, bei Cellulose liegen die Verhältnisse umgekehrt. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 608—09. Madison [Wisc.].) GRIMME.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

S. Iwanow, *Evolution der Materie im Pflanzenreich.* Vf. betont den Zusammenhang zwischen der chem. Zus. der Pflanze (ihrer Vorratsstoffe, ihrer Glucoside, Alkaloide usw.) mit ihrer botan.-systemat. Stellung u. weist auf den allgemeinen Einfluß hin, den das Klima auf diese Zus. ausübt (das wärmere Klima begünstigt die B. von gesätt., das kältere die von ungesätt. Säuren usw.). (Bull. Acad. St. Petersbourg [6] **1926**. 355—62.) BIKERMAN.

Angelo Manaresi, *Über den Einfluß von Schwefelsäure und warmem Wasser auf die Keimung der Samen des Johannisbrotbaumes.* Die sonst 2 Jahre beanspruchende Keimung der genannten Samen kann auf Tage bis Wochen verkürzt werden, wenn die Schalen mit H_2SO_4 behandelt (Ermöglichung von W.-Durchtritt) oder die Samen

in warmes W. getaucht werden. (Riv. di biol. **7**. 525—32. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 813. Bologna, Scuola sup. di agricult. Ref. KAISER.) OPPENHEIMER.

S. F. Cook, *Eine Latenzzeit bei der Wirkung des Kupfers auf die Atmung.* Bei der Einw. von *Cu* auf *Aspergillus niger* dauert es eine gewisse Zeit, bis die Schädigung der Zellatmung beginnt. Diese Latenz wächst umgekehrt proportional zur Konz. — Verss. an *Nitella* u. *Valonia* zeigen, daß Cu ohne Hindernis sofort in die Zellen eindringt. — Auf Grund mathemat. Ableitungen wird die Theorie aufgestellt, daß Cu bei der Atmung durch eine reversible Rk. wirksam wird. (Journ. Gen. Physiol. **9**. 631—50. Harvard Univ. Cambridge.) MÜLLER.

W. Vorbrodt, *Bemerkung zur Arbeit von Richard Schnücke „Der Phosphorstoffwechsel einiger Pilze, mit besonderer Berücksichtigung von Aspergillus niger“.* Vf. bemerkt zu der Arbeit SCHNÜCKE (Biochem. Ztschr. **153**. 372; C. **1925**. I. 680), daß er sich schon früher mit dem N- u. P-Stoffwechsel bei Pilzen beschäftigt hat (Bull. de l'acad. polon. des scien. et des lettres, Serie B. 1919. 71). Bei Züchtung in Medien von verschiedenem P_2O_5-Gehalt wird ein Teil des P in organ. Form übergeführt, ein anderer (bis zu 1,8$^0/_0$ der Trockensubstanz) aber geht in Mineralform in den Pilz über. (Biochem. Ztschr. **172**. 58. Krakau, Agrikulturchem. Inst.) OPPENHEIMER.

S. Kostytschew, **A. Ryskaltschuk** und **O. Schwezowa**, *Biochemische Untersuchungen über Azotobacter agile.* Das erste Prod. der Bindung des molekularen N durch Azotobacter agile ist NH_3, dann entstehen NH_2-Gruppen als Vorstufe der Eiweißsynthese. O-haltige N-Verbb. werden selbst spurenweise nicht erzeugt. Das Verh. ist also analog demjenigen der Schimmelpilze bei Nitraternährung (S. KOSTYTSCHEW u. E. TSWETKOWA, Ztschr. f. physiol. Ch. **111**. 171; C. **1921**. III. 1132). Sowohl die N-Bindung, als die Nitratverarbeitung sind extracellulare Red.-Vorgänge, die zur NH_3-B. führen. Die Desaminierung der Aminosäuren wird vom Azotobacter in Ggw. von Zucker nicht zustande gebracht. Die Nitrate werden vom Azotobacter ohne N-Verlust intensiv zu NH_3 reduziert. Azotobacter ist also ein typ. reduzierender Mikrobe. Im Boden muß seine Wrkg. derjenigen der nitrifizierenden Bakterien antagonist. sein. Bei Ernährung mit NH_4-Salzen oder Nitraten assimiliert Azotobacter nicht den molekularen N. Pepton übt dagegen nur in sehr großen Mengen eine deprimierende Wrkg. auf die N-Bindung aus. Die Angaben von KRZEMIENIEWSKI (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**. 993) bzgl. der stark stimulierenden spezif. Wrkg. des Erdbodens auf die N-Bindung durch Azotobacter wurden bestätigt. Die N-Ausbeuten erreichten in Ggw. von Gartenerde 25 mg auf 1 g des verbrauchten Zuckers. Zum Unterschied von Clostridium Pasteurianum verliert Azotobacter nach einer dauernden Kultur auf künstlichen Nährmedien nicht die Fähigkeit, molekularen N zu binden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 1—17.) GUGGENHEIM.

F. M. Burnet, *Wasserstoffsuperoxyd und Bakterienwachstum.* Bestätigung der Feststellung (DIEUDONNÉ), daß die wachstumshemmende Wrkg. des Sonnenlichts auf H_2O_2-Entstehung zurückgeht. (Australian journ. of exp. biol. a. med. science **2**. 65—76. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 729—30. Melbourne, Walter u. Eliza Hall inst. Ref. KIRCHNER.) OPPENHEIMER.

F. M. Burnet, *Wirkung von Farbstoffen auf das Bakterienwachstum.* Verss. mit *Säurefuchsin.* (Australian journ. of exp. biol. a. med. science **2**. 77—82. 1925. Ber. ges. Physiol. **34**. 730. Melbourne, Hosp. Walter a. Eliza Hall inst. Ref. v. GUTFELD.) OPPENHEIMER.

S. R. Christophers, **H. E. Shortt** und **P. J. Barraud**, *Die Wirkung der Salzlösungen verschiedener Konzentrationen auf den indischen Kala-azarparasit.* Kulturverss. mit steigenden NaCl-Konzz. (bis 2,0$^0/_0$). (Indian Medical Research Memoirs **4**. Supplementary Series to the Indian Journ. of Medical Research 61—66.) OPPENHEIMER.

Morton Charles Kahn, *Schwefelwasserstofferzeugung durch anärobe sporenbildende Bakterien.* Empfehlung eines Thiosulfat u. Pb-Acetat enthaltenden Nährbodens.

(Journ. of bacteriol. **10**. 439—47. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 730. New York, Dep. of hyg. Cornell univ. Ref. Kirchner.) Oppenheimer.

L. Rubentschik, *Über die Einwirkung von Salzen auf die Lebenstätigkeit der Urobakterien.* Die aus dem Chadjibeyliman isolierten Arten (vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. **65**. 1; C. **1924**. II. 1687) gehören zu denen, die hohe Salzkonzz. ertragen, ohne hohen osmot. Drucks zu bedürfen. — Hohe Salzkonzz. vermindern die Geschwindigkeit der Harnstoffzers. proportional dem Salzgehalt, in den Kulturen von Urobac. psychrocartericus wird die Geschwindigkeit durch 0,5%, NaCl gesteigert. — Der Harnstoffgärungsprozeß wird bei den hohen Salzkonzz. gewissermaßen abgerissen, so daß er in Ggw. von noch unzers. Harnstoff endet. Dies tritt bei verschiedenen Urobakterien u. bei verschiedenen Salzen zu verschiedener Zeit ein. Je höher die Konz. des Salzes ist, um so mehr unzers. Harnstoff bleibt übrig. — Nach dem Grade der tox. Wrkg. auf den Vorgang der Harnstoffzers. ordnen sich die Salze bei äquimolekularen Mengen in der Reihe $CaCl_2 > MgCl_2 > KCl > NaCl$, doch hängt bei den beiden letzten das Verhältnis auch von der absol. Konz. ab, so daß es sich umtauschen kann. — Selbst in 25%ig. NaCl-Lsg. werden die untersuchten Bakterien nicht plasmolysiert. Das Maximum der Salze, bei dem die Harnstoffgärung noch vor sich geht, fällt zusammen mit demjenigen, bei dem noch Vermehrung der Urobakterien möglich ist. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. **67**. 167—94. Odessa [Ukraine], Wissenschaftl. Forschungsinst.) Spiegel.

Friedrich Hoder und **Kiyoshi Suzuki**, *Über die Gewinnung von Bakteriophagen aus Pankreasextrakten.* Die Verarbeitung von Pankreonaufschwemmungen u. Extrakten tier. Bauchspeicheldrüsen, besonders von Schweinen, ist zur Gewinnung von Bakteriophagen besser geeignet als diejenige von Stuhlfiltraten. Dem Trypsin kommt bei der Bakteriophagenwrkg. keine Rolle zu, die Bakteriophagen müssen vielmehr im Pankreas von vornherein vorhanden sein u. finden sich in den Extrakten als Suspensionen kleinster korpuskulärer Elemente von verschiedener Art, wie aus den Unterschieden der für verschiedene Bakterien wirksamen Extraktmengen hervorgeht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. I. **98**. 433—39. Prag, Dtsch. Univ.) Spiegel.

Gregory Shwartzman, *Untersuchungen über die Regeneration des Bakteriophagen. II. Der Einfluß von Sauerstoff auf das Verhalten des Bacillus coli gegenüber dem lytischen Prinzip.* (I. vgl. Journ. Exp. Med. **42**. 507; C. **1926**. I. 701.) Der früher beobachtete Einfluß von O_2 auf das Bakteriophagenphänomen beruht, wie neue Unterss. zeigen, ausschließlich auf seiner Fähigkeit, gewisse Veränderungen im Verh. der Bakterienzelle gegenüber dem lyt. Prinzip herbeizuführen. Bei gewissen [$H^{\cdot}$] können sowohl aerobe als anaerobe Kulturen in Abwesenheit von lyt. Prinzip resistent gemacht werden, u. die so gewonnene Resistenz ist unter gewissen Bedingungen stabil. Kulturen solcher resistenten Stämme vermögen auf Zusatz von lyt. Prinzip dieses bis zu einem gewissen Grade zu regenerieren, doch erleiden sie selbst keine sichtbare Lyse, auch nicht unter Einw. von lyt. Prinzipien, die mehrere Generationen von diesen Typen passiert haben. Die durch beide Typen widerstandsfähiger Kulturen regenerierten lyt. Prinzipien sind untereinander u. mit dem Ausgangsprinzip von ident. Wrkg. (Journ. Exp. Med. **43**. 743—51. New York, New York Homoeopath. med. coll.; Flower Hosp.) Sp.

P. Rona und **H. W. Nicolai**, *Über den Fermentstoffwechsel der Bakterien.* I. u. II. Mitt. I. *Atmung und Glykolyse bei Bacterium coli.* Die von Warburg (Biochem. Ztschr. **142**. 317 [1923]) angegebene Methode der gasvolumetr. Unters. von Atmung u. Glykolyse wird zur Best. des Fermentstoffwechsels von Bact. coli verwandt. Die Eichung der Gefäße, die Herst. der Bakteriensuspensionen u. die Best. des H_2 werden beschrieben. Die Glucose wird anaerob in zwei Moll. nichtflüchtiger Säure gespalten. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Spaltung ist proportional der Menge der anwesenden Bakterien u. in dem untersuchten Gebiet (Lsgg. von 0,25—6‰ Zucker) von der Konz. des Zuckers unabhängig. Der Temperaturkoeffizient der zwischen

p_H = 5,5 u. 8,0 optimal verlaufenden Rk. beträgt 2,2—2,5. — Unter aeroben Bedingungen wird O_2 verbraucht u. neben nicht flüchtiger Säure auch freie CO_2 gebildet. Der O_2-Verbrauch ist proportional der Bakterienmenge u. unabhängig von der untersuchten Zuckerkonz. (0,5—6‰ in der Lsg.); für die B. von O_2 werden solche Gesetzmäßigkeiten nicht gefunden. Der Temperaturkoeffizient der Atmung beträgt 2,2—2,5. Bei p_H = 4,03 findet keine Atmung statt. — Anaerob entstandene Milchsäure wird unter aeroben Bedingungen veratmet. Es ist bisher nicht zu entscheiden, ob dabei Re-Synthese stattfindet.

II. *Aerobe Glykolyse und die Spaltung einiger anderer Zuckerarten durch B. coli. Eine neue Mikrosaccharasebestimmung.* Es wird ein App. beschrieben, der es ermöglicht, die Spaltung der Glucose vom ersten Augenblick des Zusammengebens der reagierenden Stoffe zu verfolgen. Die Stoffwechselquotienten, d. h. die pro 10^{10} Zellen in 1 Stde. verbrauchten bezw. entstehenden Gasmengen in ccm, lassen sich bei der gleichen Kultur innerhalb weniger Tage mit geringen Abweichungen reproduzieren. Für gealterte Kulturen oder für einen anderen Stamm findet man eine Änderung der Quotienten.

Bact. coli spaltet in der Anoxybiose die *Saccharose* nicht. Vff. benutzen diese Eigenschaft für eine Meßmethode der *Saccharase*, indem sie die bei der Spaltung des Rohrzuckers entstandene Hexose durch Bact. coli zu CO_2 aufspalten. Man kann so den Umsatz von 1/4 Mikromol eines Disaccharids mit einem Fehler von höchstens 1% ermitteln. — Es werden genaue Angaben über Spaltung von *Maltose, Saccharose, Fructose, Glucose, Arabinose* u. *Xylose* durch Bact. coli gegeben. (Biochem. Ztschr. **172**. 82—104. 212—22. Berlin, Charité.) HESSE.

Kiyoshi Morizawa, *Über den Abbau von d-Arginin durch Proteusbazillen.* Im milchzuckerhaltigen Milieu bildet Proteus vulg. aus d-Arginin wahrscheinlich durch die Arginase zuerst Harnstoff u. Ornithin, das in Putrescin übergeführt wird, ferner entsteht d-l-Arginin. In Ggw. alkal. Puffer im Nährboden, also unter Bedingungen für die B. von α-Oxysäuren, entstand d-l-Ornithin u. d-l-Arginin. (Acta scholae med. Kioto **7**. 339—47. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 764. Ref. FELIX.) OPPENHEIMER.

M. Lemoigne, *Die Produktion von β-Oxybuttersäure und ihrer Derivate durch Bacillus mesentericus vulgatus.* Die Produktion von *β-Oxybuttersäure* u. *α-Crotonsäure*, wie sie bei Bac. megatherium festgestellt wurde (C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1539; C. **1926**. I. 140) wird auch bei genanntem Bacillus beobachtet. (C. r. soc. de biologie **94**. 1291—92. Lille, Inst. Pasteur.) OPPENHEIMER.

H. Heukelekian und **Selman A. Waksman**, *Kohlenstoff- und Stickstoffumwandlungen bei der Zersetzung von Cellulose durch Fadenpilze.* Durch eine Trichoderma- u. eine Penicilliumart wurde Cellulose vollständig zers., wobei nur CO_2 als Abfallprod. entstand u. keine Zwischenprodd. im Nährboden blieben. Ein beträchtlicher Teil des C der Cellulose wird aber durch die Pilze assimiliert u. zum Aufbau von Protoplasma verwendet. Dieser C steht in bestimmtem Verhältnis zum assimilierten N, wobei NH_3 vor Nitrat bevorzugt wird. Es findet sich so ein direktes Verhältnis zwischen der zers. Cellulosemenge u. der Menge N, die in unl. organ. Form übergeführt wird. (Journ. Biol. Chem. **66**. 323—42. 1925. New Brunswick, New Jersey Agric. Exp. Stat.) SPIE.

Ida Smedley Maclean und **Dorothy Hoffert**, *Kohlenhydrat- und Fettstoffwechsel der Hefe.* III. *Die Natur der Zwischenstufen.* (II. vgl. Biochemical Journ. **18**. 1273; C. **1925**. II. 47.) Es zeigte sich, daß A. u. Na-Acetat von Hefe besser ausgenützt werden als CH_3CHO, Glykol, Glykolaldehyd, Glykokoll-Na, glyoxylsaures Na, Na-Oxalat, Na-Lactat, brenztraubensaures Na, Aceton, Glycerin, Aldol, buttersaures Na, β-oxybuttersaures Na u. acetessigsaures Na. Stets muß in dem Reaktionsgemisch reichlich O_2 vorhanden sein. — Zusatz von Na_2SO_3 vermindert den Verbrauch von A. oder Na-Acetat zur B. von Reservestoffen; dies deutet darauf hin, daß man in der ersten Phase eine B. von Aldehyd annehmen kann. — Zusatz von Sulfit zu gärenden

Kohlenhydraten erhöht die B. von Speicherkohlenhydraten. (Biochemical Journ. **20**. 343—57. London, Lister Inst.) HESSE.

F. F. Nord, *Chemische Vorgänge bei der Gärung.* (Vgl. Chem. Metallurg. Engineering **28**. 351; C. **1925**. I. 1411.) Die Arbeit gibt in den Abschnitten: 1. Die Rolle der Zymophosphate, 2. Die Koenzyme, 3. Die Umwandlung in die C_3-Reihe, 4. Der Ursprung der Endprodd., 5. Beweismaterial, 6. Redd. u. Synthesen im Laufe von Gärungen, u. 7. Bakterielle Gärungen neben ausführlicher Literaturzusammenstellung einen Überblick über die Entw. unseres Wissens auf diesen Gebieten. (Chem. Rev. **3**. 41—79. Berlin, Tierärztl. Hochschule.) HARMS.

W. Windisch, *Über die Wege des anoxybiontischen und oxybiontischen Zuckerabbaues.* Vf. erörtert zusammenfassend an Hand des Schrifttums den anoxybiont. Zuckerabbau oder die enzymat. Zerlegung des Zuckermoleküls (Gärung) ohne aktivierten O_2 u. den oxybiont. Zuckerabbau oder den Zerfall des Zuckermoleküls (Atmung) in Ggw. von aktiviertem O_2. Beide voneinander ganz verschiedene Stoffwechselarten hängen doch an einem Punkte funktionell zusammen: Die Gärung findet in voller Ausdehnung nur statt, wenn O_2 ausgeschlossen ist; hat dieser Zutritt, so wird der Spaltungsstoffwechsel sofort mehr oder weniger rückgängig gemacht durch Synthese der Spaltstücke zu Glykogen vermittels oxydativen Endabbaues eines Teiles der vorhandenen Spaltstücke oder eines Äquivalentes Kohlenhydrat. Als solche Spaltprodd. kommen bei Tieren (im Muskel) u. Bakterien Milchsäure in Frage, bei A. bildenden Hefen vielleicht auch Milchsäure oder etwa Brenztraubensäure (C. NEUBERG); es braucht nach MEYERHOF die Zelle diese Säuren als regulierende Stoffe zur Ingangsetzung von Zustandsänderungen an den Kolloiden — was beim Muskel ganz klar ist — u. muß sie dann wieder wegschaffen, um die Arbeitsfähigkeit wieder herzustellen. Vf. erörtert eingehend die bei dem anoxybiont. u. dem oxybiont. Zuckerabbau eintretenden chem. Vorgänge, die die Einheit der grundlegenden Lebensvorgänge, wie sie sich in der Atmung u. Gärung bei allen Lebewesen darstellen, erkennen lassen. Noch ungeklärt ist, ob der heute noch bestehende Unterschied in den Endprodd. zwischen den Hefen einerseits (A. + CO_2) u. den Bakterien u. den Tierzellen andererseits (Milchsäure) ein grundlegender ist, oder ob sich hier Übergänge finden lassen werden. (Wchschr. f. Brauerei **43**. 247—52.) RÜHLE.

Hideo Katagiri, *Der Einfluß von Fettsäuren und ihren Salzen auf die alkoholische Gärung der lebenden Hefe.* I. *Essigsäure und Ameisensäure und ihre Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze.* Bei Unters. der Gärung durch Hefe in Ggw. von Acetatpuffern verschiedener Konz. (0,5-mol., 0,2-, 0,1-, 0,05- u. 0,025-mol.) zeigte sich, daß die Gärung wächst mit der Säuremenge in dem Puffergemisch, u. zwar stellt die Kurve für die Abhängigkeit der Gärung von der Säuremenge des Puffers eine Hyperbel dar. — Bei konstantem Gehalt an Säure u. wechselnden Mengen Säure ist der Umsatz unabhängig von der Konz. des Puffersalzes. (Biochemical Journ. **20**. 427—36. London, Lister Inst.) HESSE.

Dorothy Hoffert, *Die Wirkung von Hefe auf Milchsäure.* Bei der Gärung wird Milchsäure durch die Hefe verbraucht, wobei man nicht angeben kann, ob aus ihr Fett oder Eiweiß gebildet wird. (Biochemical Journ. **20**. 358—62. London, Lister Inst.) HESSE.

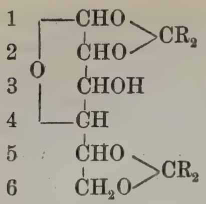
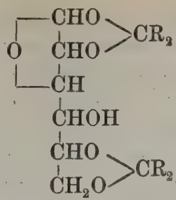
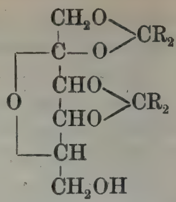
Emil Abderhalden und **Severian Buadze**, *Weitere Studien über die Spaltung von Polypeptiden, an deren Aufbau Aminosäuren beteiligt sind, deren Vorkommen in der Natur unbekannt ist.* VII. Mitt. *Spaltung von Polypeptiden, an deren Aufbau dl-Phenylserin beteiligt ist.* (Vgl. Fermentforschung **7**. 176; C. **1924**. I. 1818.) Glycylphenylserin u. dl-Leucyl-dl-phenylserin werden unter dem Einfluß von Hefemacerationssaft a. gespalten, wobei sich colorimetr. eine Linksdrehung ergibt. Aus dem fermentativ abgebauten Glycylphenylserin ließ sich Glykokoll u. Phenylserin isolieren, letzteres in Form des rechtsdrehenden Esters. Die Darst. der beiden Dipeptide erfolgte aus

dl-Phenylserin u. $ClCH_2COCl$ bezw. Bromisocapronylbromid in der üblichen Weise. — *Chloracetyl-dl-phenylserin*, feine Nadeln aus h. W. Ll. in W., A., Ä., unl. in PAe. F. 155—157°. *dl-α-Bromisocapronyl-dl-phenylserin*, kurze Stäbchen aus A. + W. L. in A., Ä., Essigester, swl. in W., unl. in PAe. F. 115—120°. *Glycyl-dl-phenylserin*, Nadeln aus W., Zers. bei 188°. Ll. in W., l. in A., unl. in Ä., Essig-Ä. u. Chlf. *dl-Leucyl-dl-phenylserin*, Krystalle aus h. W. Bräunung bei 198°, F. 206°. Swl. in h. W., unl. in absol. A., Ä., Aceton, Chlf. u. Essig-Ä. *Phenylserinesterchlorhydrat*, kuglige Aggregate. F. 133°. (Fermentforschung **8**. 487—96.) GUGGENHEIM.

E. Abderhalden, Hartmann Pieper und **Rintaro Tateyama**, *Das Verhalten von d,l-Leucyl-γ-aminobuttersäure gegenüber Hefemacerationssaft.* Während sich d,l-Leucylglycin unter der Einw. von Hefemacerationssaft a. spaltet, bleibt d,l-Leucin-γ-aminobuttersäure unverändert. *γ-Aminobuttersäure.* Darst. vgl. ABDERHALDEN u. KAUTZSCH (Ztschr. f. physiol. Ch. **81**. 294; C. **1913**. I. 513). Die Spaltung der Carboxäthyl-γ-aminobuttersäure erfolgte nicht mit HCl im Einschlußrohr, sondern durch Kochen mit Baryt. *α-Bromisocapronyl-γ-aminobuttersäure*, zähes Öl. *d,l-Leucyl-γ-aminobuttersäure*, Krystallaggregate aus W. Sll. in W., beginnt bei 170° zu sintern, Zers. zwischen 195 u. 215°. (Fermentforschung **8**. 579—83. Halle a. S., Univ.) GU.

R. Nodzu, *Über die Synthese von Phosphorsäureestern.* III. 1. *Synthese einiger Hexosemonophosphorsäureester und ihr Verhalten gegenüber Hefe.* Es war früher gezeigt (KOMATSU u. NODZU, Mem. Coll. Scie. Kyoto [A] **7**. 377), daß *Glucose-3-phosphorsäureester* ähnlich wie die anderen Ester nicht durch lebende Hefe, jedoch von diesen abweichend von Zymin ebenso stark wie Glucose selbst vergoren wird. Von den Glucoseestern verschieden verhalten sich die von NEUBERG dargestellten *Fructosemonophosphorsäureester*, die ebenfalls von Hefe verschieden schnell vergoren werden. Nach den Verss. ist es wahrscheinlich, daß die Vergärbarkeit von Hexosemonophosphorsäureestern durch Hefe u. Zymin mehr von der Stellung des Phosphorsäureradikals abhängt als von dem Zucker selbst. Am schnellsten vergoren werden die am C-Atom 3 oder 4 veresterten Verbb. — Der *Glucose-3- oder -4-phosphorsäureester* (**I**) wurde aus Diacetonglucose mit $POCl_3$ in trockenem Pyridin über die Ba-Salze der *Diacetonglucosephosphorsäureester* dargestellt. Diacetonglucose ist nach **II** oder **III** zu formulieren; es kann also nicht für **I** zwischen der Stellung 3 oder 4 entschieden werden. Bei der Darst. des *Fructose-6-phosphorsäureesters* (**IV**) wurden mit $POCl_3$ in Pyridin sowohl aus Fructose wie aus α-Diacetonfructose (**V**) ident. Verbb. erhalten; mit β-Diacetonfructose entstand eine mit *Fructose-2-, -3-* oder *4-monophosphorsäureester* (**VI**) bezeichnete Verb., die wahrscheinlich ein Gemisch der 3 möglichen Isomeren ist. — Von lebender Hefe werden die Ester **I, IV** u. **VI** sehr langsam gespalten, jedoch **I** u. **VI** schneller als **IV**. Mit Zymin ist der Gärumsatz der Ester größer u. zwar in der Reihenfolge Fructose > **I** > **VI** > **IV**.

Darst. der Ester: *Diacetonglucose*, Darst. nach OHLE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 403. 1566; C. **1924**. I. 1913. II. 2021) aus Rohrzucker mit Aceton u. H_2SO_4, aus Ä. + PAe. F. 109—110°, $[\alpha]_D^{15} = -18{,}6°$. — Ba-Salze von *Diacetonglucose-3- oder -4-phosphorsäureester*, $C_{12}H_{19}O_6PO_3Ba$; weiße Krystalle, die Fehlingsche Lsg. erst nach der Hydrolyse reduzieren. $[\alpha]_D^{20}$ (in W.) der in Ä. unl. Fraktion (vielleicht Monoacetonglucoseester ?) $= -2{,}85°$, der in Ä. l. $= -5{,}2°$. — **I**, $C_6H_{11}O_6H_2PO_3$, durch partielle Hydrolyse der Acetonverb., $[\alpha]_D^{22} = +30{,}7°$. — *α-Diacetonfructose*, F. 116—118°; $[\alpha]_D^{27}$ in W. $= -160{,}7°$; *β-Diacetonfructose*, F. 95—97°; $[\alpha]_D^{27}$ in W. $= -32{,}1°$; beide aus Rohrzucker nach OHLE. — **IV** *aus Fructose*, $C_6H_{11}O_6H_2PO_3$, analysiert als Ba-Salz; $[\alpha]_D^{18}$ des Salzes $= -17{,}6°$. — *α-Diacetonfructose-6-phosphorsäureester*, $C_{12}H_{19}O_6H_2PO_3$; analysiert als Ba-Salz; reduziert Fehlingsche Lsg. erst nach Hydrolyse; $[\alpha]_D^{20} = -84{,}7°$. — **IV** *aus α-Diacetonfructose*, $C_6H_{11}O_6H_2PO_3$, weißes Pulver, reduziert leicht Fehlingsche Lsg.; $[\alpha]_D^{18}$ des Ba-Salzes $= -19{,}4°$. — **VI**, aus β-Diacetonfructose, $C_{12}H_{16}O_6H_2PO_3$, analysiert als Ba-Salz; $[\alpha]_D^{23}$ des Ba-Salzes $= -53{,}5°$.

II  III  V 

2. *Über die Hydrolyse der Diacetonhexosemonophosphorsäureester.* Bei der partiellen Hydrolyse mit 0,4-n. H_2SO_4 bei 40° wird aus *Diacetonglucosephosphorsäureester* (VII) innerhalb 24 Stdn. I ohne jede H_3PO_4-Abspaltung gebildet. Unter denselben Bedingungen wird beim *α-Diacetonfructosephosphorsäureester* (VIII) neben Aceton stets H_3PO_4, wenn auch langsamer, abgespalten. Am günstigsten zur Gewinnung von IV ist 38-std. Hydrolyse bei 40°. *β-Diacetonfructosephosphorsäureester* (IX) scheint 2 Isomere mit verschiedener Spaltungsgeschwindigkeit zu besitzen. $1/t \cdot \lg a/(a-x)$ für die Abspaltung der H_3PO_4 mit 0,1-n. H_2SO_4 bei 100° war für VII 0,00059, für VIII 0,014, für IX 0,0051. (Journ. Biochemistry **6**. 31—47. 49—53. Kyoto, Imp. Univ.) LOHMANN.

E₄. Tierchemie.

Katherine R. Drinker und **Ellen S. Collier**, *Die Bedeutung des Zinks im lebenden Organismus.* Die Zusammenstellung der Literatur läßt erkennen, daß Zn allgemein in pflanzlichen u. tier. Lebewesen vorkommt, dabei in Tieren verschiedener Arten in bemerkenswerter Gleichförmigkeit der Konz., unabhängig von Alter u. Gewicht. Diese Tatsachen weisen bereits auf eine biolog. Bedeutung des Zn hin, die auch durch experimentelle Unterss. erwiesen ist, wenn sie sich auch noch nicht genau formulieren läßt. Diese Verhältnisse müssen berücksichtigt werden, wenn man die abnorm in den Körper eingeführten Mengen Zn (bei industrieller Betätigung) u. ihre Wrkg. beurteilen will. (Journ. Ind. Hygiene **8**. 257—69. Boston [Mass.], HARVARD School of Public Health.) SPIEGEL.

Tomohiro Takaki, *Über das Vorkommen der Aminosäuren in der Galle der Choledochuscyste.* Aus 1500 ccm stagnierender Galle der Choledochuscyste wurden 0,03 g *Tyrosin*, 0,43 g *Leucin*, 0,18 g *Arginin* (als Pikrat), 0,06 g *Lysin* (als Pikrat) isoliert. (Journ. Biochemistry **6**. 27—29. Nagasaki, Chirurg. Klinik u. Med.-Chem. Inst.) LOH.

Yutaka Komori, *Zur Kenntnis der Glucosaminverbindungen.* Zur Kenntnis der Beziehungen zwischen dem Eiweiß u. den Chitin enthaltenden Gerüstsubstanzen der niederen Tiere werden die Spaltprodd. von glucosaminhaltigen Glykoproteiden, dem Ovomukoid u. der Mukoidsubstanz aus der Eisackfl. von Gastropoden (Hemifusus tuba Gmel.), vergleichend untersucht. Gereinigtes Ovomukoid wurde trypt., pept. u. alkal. (mit $Ba(OH)_2$) gespalten. Die Identität der so erhaltenen „Muttersubstanz der reduzierenden Körper“ aus Ovomukoid untereinander ist wahrscheinlich, konnte aber bisher nicht direkt bewiesen werden. Das Verhältnis N : Essigsäure war 1 :1,15. Die schneeweiße Substanz, ein *Acetylaminopolysaccharid*, ist ll. in W., unl. in A. u. Ä., fällbar nur mit Phosphorwolframsäure, Bleiessig u. A.; sie gibt die Biuret-, sowie starke Ninhydrinrk. Bei kürzerer (bezw. durch Diastase) u. längerer Hydrolyse werden 2 reduzierende Substanzen (Zucker u. Glucosamin ?) erhalten. Nach der H_2SO_4-Hydrolyse des Ovomukoids konnten *Histidin*, *Arginin* u. *Lysin* nachgewiesen werden. Aus der Eisackfl. von Gastropoden wurde eine Mukoidsubstanz erhalten, deren Eiweißrkk. u. Spaltprodd. auf eine große Ähnlichkeit mit dem Ovomukoid schließen lassen. Bei der trypt. Verdauung wurde ebenfalls ein Acetylaminopolysaccharid isoliert. Die Säurehydrolyse der Eisackfl. selbst ergab *Tyrosin*, *Leucin*, *Arginin* u. *Lysin*, nicht Histidin. (Journ. Biochemistry **6**. 1—20. Nagasaki, Med.-Chem. Inst.) LOHMANN.

C. Colella, *Spektroskopische Untersuchungen des Pigmentes des Rinderfettes.* In Ä.-Extrakt von Seifen, die durch Verseifung mit alkoh. NaOH des Rinderfetts erhalten wurden, ließ sich weder spektroskop. noch spektrophotometr. eine charakterist. Adsorption nachweisen. (Arch. di scienze biol. **7**. 435—37; Ber. ges. Physiol. **34**. 768. Neapel, Lab. di anat. patol scuola rup. di med. veterin. Ref. SCHULZ.) OPP.

R. P. Kennedy und **G. H. Whipple**, *Die Identität von Muskel- und Bluthämoglobin.* Lsgg. von Muskelhämoglobin ohne Blutbeimengung geben fast die gleichen Spektrophotometerkurven wie Bluthämoglobin. Die geringen Abweichungen erklären sich aus Zersetzungsrkk. während der Extraktion. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 685—92. Univ. of Rochester.) MÜLLER.

G. H. Whipple, *Das Hämoglobin der quergestreiften Muskeln.* I. *Variationen infolge Alters und Training.* (Vgl. vorst. Ref.) Mit zunehmendem Alter haben die gleichen Muskeln mehr u. mehr Muskelhämoglobin. Je mehr die Muskeln trainiert werden, um so größer wird ihr Farbstoffgehalt. — Das Zwerchfell hat in den ersten 2 Monaten des Lebens mehr Hämoglobin als die Beinmuskeln. Erst in der Pubertätszeit überwiegt der Gehalt in diesen. — Die flachen Muskeln, wie Brust- u. gerader Bauchmuskel, haben weniger Hämoglobin als die Beinmuskeln. — Im Herzmuskel ist der Farbstoffgehalt während des ganzen Lebens ziemlich gleich groß. Starke Muskelarbeit steigert den Farbstoffgehalt, ebenso Hypertrophie bei chron. Nephritis u. Emphysem. — Bei n. Hunden besteht 25—40% des Körpergewichts aus quergestreifter Muskulatur. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 693—707. Univ. of Rochester.) MÜLLER.

G. H. Whipple, *Das Hämoglobin der quergestreiften Muskeln.* II. *Variationen bei Anämie und Lähmung.* (I. vgl. vorst. Ref.) Bei schwerer länger dauernder Anämie kann das Muskelhämoglobin um 30—40% sinken. Wichtiger als der Gesamtblutfarbstoff ist aber die Muskelübung. — Nach Durchschneidung des Ischiadiens nimmt das Muskelhämoglobin in den zugehörigen Muskeln mehr u. mehr ab, bis in 7 Wochen etwa nur noch die Hälfte der Norm vorhanden ist. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 708—14. Univ. of Rochester.) MÜLLER.

Sadatomo Yonemura und **Masao Fujihara**, *Über die Beziehungen zwischen Gallensäure, Schlangengift und Cholesterin.* I. Mitt. Unter der Voraussetzung, daß das Vipergift chem. u. genet. zu den Gallensäuren in enger Beziehung steht, wird das Gift von Trigocephalus blomhoff physiol. mit Cholsäure u. Desoxycholsäure verglichen. Alle 3 Verbb. vermindern bei intravenöser Injektion den Cholesteringehalt u. die Leukocytenzahl des Kaninchenblutes. Die Grenzkonzz. der hämolyt. u. leukolyt. Wrkg. von Na-Choleat u. Na-Desoxycholeat für Kaninchenblut sind 1 : 400 u. 1 : 800 bezw. 1 : 3200. (Journ. Biochemistry **6**. 91—100. Okayama, Med.-Chem. u. Pathol. Inst.) LOHMANN.

Henri Marcelet, *Untersuchung der aus dem Kopf eines Delphins (Delphinus delphis Lin.) extrahierten Öle.* Aus dem Kopf genannten Delphins wurden 3 fette Öle extrahiert: 1. aus den am Kiefergelenk befindlichen Drüsen, 2. aus der Fettmasse zwischen Oberkiefer u. Nasenloch, 3. aus dem die Hirnschale umgebenden Fett. Die 3 Öle zeigen sehr verschiedene physikal. u. chem. Eigenschaften. Die übliche Bezeichnung „Öl aus dem Kopf des Delphins“ ist daher ungenau u. muß zu Irrtümern führen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1416—17.) LINDENBAUM.

Kofu Nagashima, *Über die Bildung der d-Milchsäure bei der Autolyse des Muskels mit besonderer Berücksichtigung der Reaktion des Mediums.* Für die Proteolyse gibt es bei der Muskelautolyse 2 p_H-Optima (p_H: 4,2—4,65 u. 6,3—6,5). Die Fleischmilchsäure nimmt bedeutend zu zwischen $p_H = 6{,}03—6{,}27$. (Acta scholae med. **7**. 277—90. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 728. Kioto. Ref. JAKOBY.) OPPENHEIMER.

J. Barritt, *Die Literatur über Keratin (Hauptbestandteil der Wolle).* Ausführlicher Bericht über die gesamte Chemie des *Keratins* mit Literaturübersicht. (Journ. Textile Inst. **17**. T. 111—26. Brit. Res. Assoc. for the Woollen and Worsted Ind.) LB.

E_5. Tierphysiologie.

Masahoshu Ogawa, *Leber und Adrenalin.* Die eben wirksame Schwellendosis wie die tödliche Dosis von Adrenalin für Kaninchen liegt bei Injektion in die Vena portae bis zu 10-mal höher als bei intravenöser Injektion. Schluß auf die Zerstörungsfähigkeit in der Leber. (Acta scholae med. Kioto **7**. 291—306. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 746. Ref. Fromherz.) Oppenheimer.

William C. Stadie und **Effie C. Ross**, *Untersuchungen über das Sauerstoff-, Säure- und Basenbindungsvermögen des Blutes.* II. *Eine Schnellmethode zur Gewinnung von krystallinischem, isoelektrischem Hämoglobin mit Hilfe der Elektrodialyse der roten Blutkörperchen.* Besprechung der Vorteile der Elektrodialyse für die Hämoglobingewinnung. Beschreibung eines 3-Zellenapparats mit einigen kleinen Modifikationen für die speziellen Zwecke. Nach 3—4 Stdn. wird ein elektrolytfreies Hämoglobin in langen Nadeln mit einer Ausbeute von ca. 70% erhalten. Die Krystalle enthalten 40% Hämoglobin u. 60% W. In NaOH sind die Krystalle leicht l. In CO_2-freiem, dest. W. ist die gesätt. Lsg. nicht höher konzentriert als 0,3 mmol. pro l. Bei genügend hohen NaOH-Konzz. gelingt es, die Hämoglobinsättigung auf 25 mmol. zu treiben, wenigstens beim Pferde- u. Hundeblut. Während das Rinder-, Schaf- u. Schweinehämoglobin schon in 18 mmol. pro l bei einem Gehalt von 5 mmol. Alkali in Lsg. geht. (Vgl. Journ. Biol. Chem. **65**. 735; C. **1926**. I. 1467.) (Journ. Biol. Chem. **68**. 229—37. Philadelphia, John Herr Muser Dep. of. Research. med.) Oppenheimer.

Kiyoshi Morizawa, I. *Cholesteringehalt des Blutes von Hungerkaninchen.* II. *Cholesteringehalt des Blutes von mit Cholesterin gefütterten Hungerkaninchen.* Vf. stimmt den Autoren zu, die bei Hungertieren eine Zunahme des Cholesterins im Blut gefunden haben. (Anderslautende Angaben mit andern Tierarten!). Die Cholesterinzunahme ist bei dem Hunger vorangehender Cholesterinfütterung noch größer. (Acta scholae med. Kioto **7**. 349—54. 357—67. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 699.) Oppenh.

A. A. Horvath, *Veränderungen der Blutzusammensetzung von Kaninchen, die mit rohen Sojabohnen gefüttert werden.* Bei Sojabohnenfütterung nimmt der Gehalt des Blutes an *Harnstoff*, *Cholesterin*, anorg. P u. *Harnsäure* zu. (Journ. Biol. Chem. **68**. 343—55. Peking, Union med. coll.) Oppenheimer.

P. J. Hanzlik, F. de Eds und **M. L. Tainter**, *Blutveränderungen nach intravenöser Anwendung zahlreicher Stoffe und Lösungen.* Nach intravenöser Injektion verschiedener Substanzen beim Hund in Mengen, die denen der Therapie am Menschen entsprachen, wurden sehr bemerkenswerte Änderungen in den physikal. u. chem. Eigenschaften des Blutes festgestellt (Blutverdünnung, $[H^{\cdot}]$-Zunahme, CO_2-Gehaltveränderung, Milchsäure- oder NH_3-Zunahme, Veränderungen der Senkungsgeschwindigkeit, der Agglutination u. Hämolyse). Geprüft wurden: *NaCl, Dextrose, Harnstoff, Hexamethylentetramin, Salvarsan*, $CuSO_4$, *Agar, Gelatine*, $BaSO_4$-Suspension, *Fullererde, Pepton, Histamin*, Pferdeserum, $CaCl_2$, $NaHCO_3$, Na_3PO_4, *NaJ, salicylsaures Na.* (Arch. of internal med. **36**. 447—506. 1925.; Ber. ges. Physiol. **34**. 898. S. Franzisko, Dep. of pharmacol. Stanford univ. school. of med. Ref. Schnitzer.) Oppenheimer.

M. Arnovlyevitch, *Veränderungen im Chlorgehalt des Plasmas und der roten Blutkörperchen.* Cl-Gehalt in den Erythrocyten eines Gefäßbezirks nimmt durch Unterbindung zu, im Plasma ab. (C. r. soc. de biologie **94**. 1374—75. Straßburg, Inst. de med. experim.) Oppenheimer.

Richard Ege, *Über die „Restreduktion" des Blutes.* Die höheren Werte an reduzierenden, aber nicht vergärbaren Substanzen, die Hiller, Lindner u. van Slyke (Journ. Biol. Chem. **64**. 625; C. **1925**. II. 1995) im Blut gefunden haben, sollen auf einem method. Fehler beruhen. Bei Fermentationsverss., die die nicht fermentable Substanzen erkennen lassen sollen, muß die Autored. der benutzten Hefe u. ihre Gärfähigkeit vorher geprüft werden. Ferner ist zu vermuten, daß die Methode von Hage-

Dorn u. Jensen besonders, wenn das Blut nicht frisch, sondern nach einigem Stehen verarbeitet wird, zu hohe Red.-Werte liefert. Mit der Bangschen Methode ist die „Rest-Red." in der Regel 0,004%. (Journ. Biol. Chem. **68**. 317—21. Kopenhagen, Physiol. Inst. d. Univ.) Oppenheimer.

Donald D. van Slyke und **Alma Hiller**, *Die „Restreduktion" des Blutes.* Vff. verwahren sich gegen die in der Arbeit von Ege (vgl. vorst. Ref.) erhobenen Einwände. (Journ. Biol. Chem. **68**. 323—24. New York, Hosp. of the Rockefeller Inst. for med. research.) Oppenheimer.

Laurence Irving, *Die Löslichkeit des Calciums im Serum.* Die Menge des im Serum gelösten Ca ist abhängig von der CO_2-Spannung. Die Löslichkeit ändert sich mit der CO_2-Spannung; der Ausgleich stellt sich aber langsam ein u. bei verschiedenen Seren mit verschiedener Geschwindigkeit. (Journ. Biol. Chem. **68**. 239—43. California, Stanford Univ., Dep. of physiol.) Oppenheimer.

Josef Csapó und **Samuel Henszelmann**, *Über die Alkalibindung des Blutserums im Kindesalter.* (Vgl. auch S. 251.) Der größte Teil der gebundenen Lauge tritt mit den Eiweißkörpern, der geringere mit dem $NaHCO_3$ in Verb., wobei Protein-Na bezw. Na_2CO_3 entsteht. (Biochem. Ztschr. **170**. 386—90. Budapest, Univ.) Wolff.

G. Ettisch und **W. Beck**, *Zur Frage der Fraktionierung der Serumproteine.* I. Mitt. *Die Elektrodialyse.* Bei der Elektrodialyse von *Serum* im Dreizellensystem von Ruppel wurde beobachtet, daß die Leitfähigkeit nicht gleichmäßig herabgesetzt wird, sondern zu gleich großen Veränderungen der Stromstärke im Verlauf der Elektrodialyse immer größere Zeiten erforderlich sind. Die p_H-Werte des Serums steigen bis zu einem Wert, der weit im alkal. liegt, an, senken sich dann wieder, durchlaufen den Neutralpunkt, um saure Werte bis zu $p_H = 5,4$ zu erreichen. Proteine fallen mit der Elektrolytverminderung auch bereits im alkal. Milieu aus. Wenn dann $p_H = 7$ u. 6,5 (= isoelektr. Punkt des Globulins) erreicht wird, setzt der stärkste Ausfall der Eiweißsubstanzen ohne besonders starke Veränderung der Leitfähigkeit ein. Bei der weiteren p_H-Verminderung wird kein nennenswerter Eiweißausfall mehr beobachtet. Obwohl Eiweißausfall u. p_H-Änderungen (wenigstens nach Ablauf der alkal. Periode) einen gewissen Parallelismus im kurvenmäßig dargestellten Ablauf zeigten u. auch in großen Zügen ein Zusammenhang mit den Leitfähigkeitsänderungen angenommen werden kann, kann von gesetzmäßiger Abhängigkeit des Zustandes des Serums oder der ausgefallenen Proteine von der jeweils herrschenden Rk. oder Leitfähigkeit unter gar keinen Umständen gesprochen werden. Eine Gleichheit der ausgefallenen Proteine, wenn bei einer bestimmten Leitfähigkeit die Elektrodialyse unterbrochen wird (fraktionierte Elektrodialyse), besteht nicht. Die einfache Dialyse zeigt einen ähnlichen Verlauf u. Eigentümlichkeiten wie die Elektrodialyse. (Biochem. Ztschr. **171**. 443—53. Berlin-Dahlem, K.-W. Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem.) Oppenheimer.

G. Ettisch, *Zur Frage der Fraktionierung der Serumproteine.* II. Mitt. *Zur Theorie der Elektrodialyse.* (I. vgl. vorst. Ref.) Bei der Deutung der Vorgänge bei der chem. Elektrodialyse lehnt sich Vf. an die Mitteilungen von Bethe u. Toropoff (Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 597) u. Freundlich u. Farmer Loeb (Biochem. Ztschr. **150**. 522; C. **1925**. I. 1958) an. In einer ersten Phase wandern NH_4-Ionen aus $(NH_4)_2Cr_2O_7$-Gelatine Membran der Ruppelschen Anordnung in die Mittelfl. Dadurch ist die steigende Alkalescenz im Beginn bedingt. In der Mittelzelle kommt es durch die Einwanderung von NH_4 zu einer Hydrolyse der Art:

$$2\,NH_4 + 2\,H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + NH_4^{\cdot} + OH' + 2\,H^{\cdot}.$$

Die Pufferung des Serums (Elektrolyte u. Eiweißkörper) hält die Rk.-Änderung eine zeitlang zurück. Dann aber stellt sich alkal. Rk. ein, da die Pufferung für OH′ schwächer ist als für H. Dazu kommen Ionenverschiebungen an Membranflächen, wie sie von obigen Autoren dargestellt sind. Mit dem Nachlassen der Pufferung u. der Erschöpfung der Cr-Gelatinemembran an NH_4-Ionen ist der alkal. Extremwert erreicht; die Zahl

der bisher gepufferten u. durch die Hydrolyse entstandenen $H^{\cdot}$ macht sich geltend. Mit bekannten Gesetzen (bilogarithm. Funktion des p_H-c-Kurvengangs vom alkal. ins saure Gebiet) kann gezeigt werden, daß relativ geringe $H^{\cdot}$-Mengen genügen, um eine Verschiebung der p_H-Werte zu erreichen. Dann macht sich der Vorgang der Membranhydrolyse (Vorgänge, wie sie die Donnantheorie wiedergibt) geltend, die zur Verstärkung der Säuerung beiträgt. Schließlich kommt auch in der ersten Phase die Elektrolytverminderung als Faktor für die Labilitätserhöhung der Proteine hinzu. Im zweiten Stadium spielt die Elektrolytverminderung eine noch größere Rolle. Der Ausfall der Proteine bei Durchschreiten des Neutralpunktes u. des isoelektr. Punktes des Euglobulins geht unter zunehmender Säuerung bei relativer Elektrolytfreiheit vor sich, so daß das Maximum der Fällung erklärt ist. Das dritte Stadium ist schließlich der stationäre Zustand, wo die Stromstärken Werte von 15—17 Miliamp. u. p_H solche von 5,4 als Grenzwerte annehmen. Daß Leitfähigkeit u. Rk. nicht weiter sinken u. Werte annehmen, die bei Füllung der Mittelzelle mit dest. W. auftreten, hängt wiederum mit der Wechselwrkg. der Membranhydrolyse u. der Ionenabgabe durch die Membranen zusammen. Bei dem Vers., das NH_4-Salz bei der Membranherstellung durch das entsprechende K-Salz zu ersetzen, ergab sich, daß die Ruppelsche Anordnung die beste ist. (Biochem. Ztschr. **171**. 454—66. **173**. 481. Berlin-Dahlem, K.-W. Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem.) OPPENHEIMER.

G. Ettisch und **W. Beck**, *Zur Frage der Fraktionierung der Serumproteine.* III. Mitt. *Die Säurefällung.* (II. vgl. vorst. Ref.) Auf $^1/_3$ verd. Serum wird mit steigenden Mengen $^1/_{10}$-n. HCl versetzt, elektrometr. p_H bestimmt u. der Eiweißgehalt (Mikrokjeldahl) festgestellt. Es zeigte sich, daß bei n. Elektrolytgehalt (unverd.) eine Ausfällung durch Säure unmöglich ist, die Menge des ausgefallenen Proteins um so größer ist, je weniger Elektrolyte vorhanden sind, u. das Maximum bei Elektrolytfreiheit u. Durchschreiten des isoelektr. Punktes erreicht wird. Bei zunehmender $[H^{\cdot}]$ kann unterhalb $p_H = 4$ Wiederauflösung erfolgen. Bei der Proteinfällung gehen irreparable Strukturveränderungen der Serumeiweißkörper vor sich. (Biochem. Ztschr. **172**. 1—9.) OPPENHEIMER.

A. Rabinerson, *Über die Wechselwirkung zwischen hydrophoben Solen und Pseudoglobulin aus normalen und Antidiphtherieserum.* Durch $(NH_4)_2SO_4$-Fällung u. nachfolgende Dialyse werden aus n. Pferde- u. Antidiphtheriepferdeserum elektrolytfreie Pseudoglobulinfraktionen gewonnen. In wechselnden Konzz. werden deren Sole mit *Berlinerblau*solen oder Fe_2O_3-Solen in gleichfalls wechselnden Konzz. gemischt u. der Einfluß verschiedener NaCl-Konzz. auf das gegenseitige Verh. geprüft. Bei der Wechselwrkg. beider Sera mit $Fe_4(Fe[CN]_6)_3$ tritt auf NaCl eine Flockungszone auf, welche graph. als eingipflige Kurve sich darstellt. Der eine Kurvenast gibt die Sensibilisierung von $Fe_4(Fe[CN]_6)_3$ durch Globulin, der andere die umgekehrte Einw. wieder. Der Unterschied zwischen n. u. Immunpseudoglobulin besteht darin, daß letzteres stärker hydrophob ist u. demnach das Berlinerblausol stärker sensibilisiert u. vor Elektrolytfällung schwächer schützt. Bei den Verss. mit Fe_2O_3-Solen treten 2 Flockungszonen auf. Eine davon, die bei niedrigen Pseudoglobulinkonzz. liegt, entspricht der Flockungszone des Berlinerblau-Globulinsols. Für die andere Zone — bei hohen Globulinkonzz., — die auch schon ohne NaCl-Zusatz in Erscheinung tritt u. mit dessen Zunahme verschwindet, sind andere Faktoren ursächlich heranzuziehen. Die Unterschiede zwischen n. u. Immunserum stellen in der ersten Zone gegenüber den Ergebnissen mit Berlinerblau nichts Neues dar. In der 2. Zone sind die Unterschiede größer. Das Koagulum des n. Globulins ist leichter peptisierbar. Die Sensibilisierung des Fe_2O_3 scheint durch Immunglobulin stärker ausgeprägt zu sein. (Biochem. Ztschr. **171**. 372—80. Leningrad, Bacteriol. Inst. Pasteur.) OPPENHEIMER.

J. Moldovan und **L. Isagu**, *Wird die Anaphylaxie mit Erythrocyten durch Hämoglobin hervorgerufen?* Mit roten Pferdeblutkörperchen sensibilisierte Meerschweinchen

reagieren auf eine Hämoglobinlsg., die keine Stromaanteile enthält, nicht mehr mit einem Schock. Die Frage ist also zu verneinen. (C. r. soc. de biologie **94**. 1303—05. Cluj, Labor. d'hygiène.) OPPENHEIMER.

C. H. Kellaway, G. F. S. Davies und **F. Eleanor Williams**, *Die Herkunft des Eiweißes bei der Albuminurie bei experimenteller Nephritis.* Aus dem Ergebnis von Verss. am isolierten Uterus sensibilisierter Tiere wird geschlossen, daß das bei der durch UNO_3 erzeugten Nephritis im Harn auftretende Eiweiß nicht aus dem Blut stammt. (Austral. journ. of exp. biol. a. med. science **2**. 139—49. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 353. Melbourne, Walter a. Eliza Hall inst. Ref. HEYMANN.) OPPENHEIMER.

G. P. Grabfield und **A. M. Prentiss**, *Die Wirkung der Jodide auf die Stickstoffverteilung.* Weder im *Blut* noch im *Harn* läßt sich beim Menschen auf J-Medikation eine Veränderung der N-Verteilung (auf verschiedene Komponenten) nachweisen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **27**. 231—34. Boston, Psychopathic Hosp.) OPP.

Pierre Thomas und **Elena Maftei**, *Über die Anwesenheit von Acetaldehyd im Liquor cerebrospinalis.* (C. r. soc. de biologie **94**. 1300—01. Cluj, Inst. de chim. biol.) OPPENHEIMER.

H. W. van Urk, *Der Einfluß der Temperatur auf Zusammensetzung und Nährwert von Nahrungsmitteln.* Die auftretenden Änderungen können in 5 Gruppen eingeordnet werden: physikal.-chem., chem., Einw. auf die Enzyme, auf die Vitamine, auf die Kleinwesen. Gefordert wird eine eingehende Unters. u. Erforschung dieser Vorgänge. Literaturübersichten. (Pharm. Weekblad **63**. 802—12; Chem. Weekblad **23**. 290—93.) GROSZFELD.

E. C. C. Baly, *Hohe chemische Energie und Vitamine.* In einem Vortrag betont Vf., daß zwar die Vitamine keine spezif. chem. Substanz darstellen, trotzdem aber hohe Energien enthalten, die für die Pflanze und den tier. Organismus von lebenswichtiger Bedeutung sind. (Journ. Soc. Dyers Colourists **42**. 14—16.) HIRSCH-K.

Waro Nakahara, *Der Einfluß des Vitamins-A auf die Absorption eines körperfremden Fettes.* An Hand von größeren Versuchsreihen an Ratten (Injektionen von reinem Olivenöl u. von Olivenöl mit Vitamin-A-Zusatz = „Biosterin") u. von histolog. Unterss. der Injektionsstellen in verschiedenen zeitlichen Abständen kommt der Vf. zu dem Schluß, daß das Vitamin A die Assimilation eines körperfremden Fettes im tierischen Körper erleichtert. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **4**. 161 bis 166.) HIRSCH-KAUFFMANN.

S. Burt Wolbach und **Percy R. Howe**, *Gewebsveränderungen nach Mangel an fettlöslichem Vitamin A.* Mangel an fettlöslichem Vitamin A ruft bei Ratten u. beim Menschen eine spezif. Veränderung des epithelialen Gewebes hervor, indem Hornepithel an Stelle von normalem Epithel sich bildet. Das Wachstum des Epithels wird nicht beeinflußt. Diese Unterss. wurden besonders am Respirationstraktus, Darmtraktus, Genitaltraktus u. verschiedenen drüsigen Organen (Pankreas, paraokulären Drüsen, Speicheldrüsen) angestellt. Von sonstigen Erscheinungen, die bei Mangel von Vitamin A auftreten, sind Atrophien der drüsigen Organe, lokale Ödeme in den Testikeln u. Speicheldrüsen, bindegewebige Veränderungen des Lungengewebes zu erwähnen. (Journ. Exp. Med. **42**. 753—77. 1925.) HIRSCH-KAUFFM.

R. Kawamura und **Y. Kasama**, *Studien über experimentelle Rachitis.* I. *Der Verlauf der Rachitis bei jungen Kaninchen von mit Schistosomum japonicum infizierten Müttern.* Junge Kaninchen, deren Mütter mit *Schistosomum japonicum* infiziert waren, erkrankten an Rachitis. Ebenso kann bei den gesunden jungen Kaninchen nach Infektion mit demselben Erreger eine typ. Rachitis erzeugt werden. Man dachte anfangs, daß die rachit. Veränderung durch den Parasiten selbst bedingt sei. Diese Ansicht war jedoch falsch, da eine ähnliche Wrkg. nach Fütterung der Muttertiere mit Eidotter bei der Nachkommenschaft beobachtet werden konnte. Das Toxin der *Schistosoma* kann entweder den Kalk- u. Phosphorstoffwechsel im Knochen der jungen

Tiere schädigen — besonders in der Periode des stärksten Wachstums, also 20—40 Tage nach der Geburt — oder es kann einige für den Kalk- u. Phosphorstoffwechsel wichtige Elemente, z. B. das *Vitamin A* oder *D* zerstören. Mit dieser Auffassung stimmen die von Grant gemachten Beobachtungen, daß Mangel des antirach. Faktors bei dem Muttertier Rachitis bei den Jungen bedingt, u. die von Wedgewood (1924) aufgestellte Hypothese überein, daß das Vitamin B durch geringe Infektionen erschöpft werden kann. (Journ. Exp. Med. **42**. 793—98. 1925. Niigata [Japan] Univ.) Hirsch-Kauffmann.

I. I. Nitzescu und **G. Popoviciu**, *Die Wirkung von bestrahlten Cholesterinfraktionen, die durch Krystallisation oder durch Fällung mit Digitonin erhalten wurden, auf die experimentelle Rachitis.* Prüfung an rachit. Ratten. Bestrahlung von Cholesterin durch die Quarzlampe. Auflösen u. wiederholte Rekrystallisation aus A., oder Fällung der Lsg. bestrahlten Cholesterins mit Digitonin. Antirachit. wirksam blieben die ersten 3 Lsg.-Fraktionen. Die 4. zeigte eine geringere Wrkg., die mit jeder weiteren Krystallisation abnahm. Die überstehende alkal. Lsg., die nach Verdampfen des A. geprüft wurde, heilte die Rachitis 1. in kleineren Mengen u. 2. auch dann noch, wenn die Krystalle der betreffenden Fraktion bereits unwirksam waren. Die mit Digitonin gefällte Fraktion verhinderte, wenn einer Rachitis erzeugenden Diät zugesetzt, den Ausbruch der Rachitis nicht; dagegen blieb der nicht fällbare Anteil antirachit. wirksam. (C. r. soc. de biologie **94**. 1301—03. Cluj, Inst. de physiol.) Oppenheimer.

Robert C. Miller und **Dyman C. Boynton**, *Holzverdauung des Schiffswurms.* Zur Entscheidung der Streitfrage, ob der Schiffsbohrwurm Cellulose verdauen kann, wurde eine Anzahl des „*Nordwest*“-*Schiffswurms* (*Bankia setacea* Tryon) über ein Jahr auf im Meere versenktem Holz der *Douglasfichte* gezüchtet u. der Inhalt der Bohrlöcher u. des Verdauungsapp. der Mollusken auf reduzierenden Zucker untersucht. Vff. stellten darin 3,86% Glucose fest, während das Originalholz nur 0,92% enthielt. Der Holzwurm ist also imstande, Cellulose u. Hemicellulose zu verdauen. (Science **63**. 524.) Roj.

Józef Heller, *Chemische Untersuchungen über die Metamorphose der Insekten.* IV. u. V. Mitt. IV. *Spinner und Schwärmer.* (III. vgl. Biochem. Ztschr. **169**. 208; C. **1926**. I. 3409.) Best. des *Fetts, N, Chitins* u. der Asche bei Raupe, Puppe u. Falter des Wolfsmilchschwärmers u. Seidenspinners. Aus den Ergebnissen wird Brennwert u. Energieumsatz errechnet. Bei der Verpuppung verbraucht der Schwärmer vorwiegend Fett, der Spinner „Nicht-Fett“, das bei geringem Fettverbrauch aus Kohlehydraten besteht. In der Puppenperiode wird durch den Schwärmer $^1/_5$, durch den Spinner $^1/_2$ des Energiebedarfs durch Fettzers. gedeckt. Der Energieumsatz während der ganzen Metamorphose hat auf die Gewichtseinheit bezogen bei verschiedenen Insekten ziemlich die gleiche Größe.

V. *Über den Hungerstoffwechsel der Schmetterlinge.* Aus den Unterss. beim verhungerten Wolfsmilchschwärmer ergibt sich, daß die Verluste in erster Linie das Fett betreffen, das bis zu 70% zersetzt wird. Eiweiß wird zu 41% verbraucht. Kohlehydrate sind nur in kleiner Menge vorhanden. Der W.-Verlust geht aus dem Anstieg der Trockensubstanz von 31,75 auf 44,3% hervor. (Biochem. Ztschr. **172**. 59—73. 74—81. Lwów, Med.-chem. Inst.) Oppenheimer.

Grace Medes, *Magnesiumstoffwechsel bei Kost mit reinen Nahrungsstoffen.* Aus *Ca-*, *P-* u. *Mg*-Bestst. ergab sich, daß der Gehalt an diesen 3 Elementen im Gesamtorganismus bei wachsenden Ratten in einer gewissen Abhängigkeit vom Körpergewicht steht. Mit zunehmendem Gewicht sinkt der Ca-, P- u. Mg-Gehalt prozentual ziemlich gleichmäßig. Im Hunger wird die Wachstumsgeschwindigkeit vermindert. Ca- u. P-% steigt an. Mg dagegen bleibt konstant. Bei Ca-Mangel in der Nahrung nimmt Ca u. Mg % ab, P bleibt konstant; bei verstärkter Ca-Zufuhr wird Ca stark gespeichert, auch die P-Werte steigen an, Mg aber nimmt ab. P-Überschuß in der Nahrung ändert

im Aschengehalt nichts. P-Mangel führt zu ausgesprochener Rachitis, während die übrigen Salzänderungen zu keinen Knochenwachstumsstörungen führten. Der P-Gehalt sinkt ungemein rasch, die Ca- u. Mg-Werte sind in geringerem Maße vermindert. Größere Mg-Zufuhr hebt den Mg-Gehalt, wie Mg-Mangel zu dessen Abnahme führt. Ca u. P bleiben im ersten Falle unberührt, im zweiten nehmen sie etwas zu. Die Verss. sind mit gereinigtem Casein u. Stärke als Grundnahrung mit wechselnden Salzzulagen vorgenommen. (Journ. Biol. Chem. **68**. 295—316. Minneapolis, Univ. of Minnesota, Dep. of physiol. Chem.) OPPENHEIMER.

Philip D. Mc Master und **Robert Elman**, *Studien über Physiologie und Pathologie des Urobilins. VI. Die Beziehung von Galleninfektionen zum Entstehen und zur Ausscheidung von Urobilin.* (V. vgl. Journ. Exp. Med. **42**. 619; C. **1926**. I. 1447.) Experimentelle Infektion des vorher sterilen Gallentractus beim Hunde mit Stuhlteilchen führt zur B. von Urobilin aus dem Bilirubin der Galle, wenn diese durch die Ausführungsgänge fließt. Es tritt jedoch keine Urobilinurie auf, solange nicht Gallenverstopfung erzeugt oder das Leberparenchym geschädigt wird; in den letzten Fällen tritt Urobilinurie auf, obwohl keine Galle den Darm erreicht, daher auch dort kein Urobilin gebildet wird. Diese Erscheinung, als *cholangitische Urobilinurie* bezeichnet, ist weit mehr ausgesprochen bei Tieren mit gesunder Gallenblase als bei solchen mit einer patholog. oder durch Trennung vom Ductus cysticus an der Funktion gehinderten. Es könnte daraus auf eine akt. Resorption von Urobilin aus der n. Gallenblase geschlossen werden. Jedenfalls besteht kein Zweifel, daß eine solche aus dem Inhalt der Ausführungsgänge stattfindet. Nichts rechtfertigt den Glauben, daß Urobilin jemals durch Wrkg. von Leberparenchym gebildet wird. (Journ. Exp. Med. **43**. 753 bis 783. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

L. Karczag, *Über Elektropie. IX. Zugleich Richtigstellung der Bálintschen Mitteilung „Über Wasserstoffionenkonzentration und Elektropie“.* (VIII. vgl. KARCZAG u. NÉMETH, Biochem. Ztschr. **162**. 1; C. **1926**. I. 718.) (BÁLINT, vgl. Biochem. Ztschr. **165**. 465; C. **1926**. I. 2390.) Die vitale Carbinolotropie (als Typus der elektropen Adsorption) spielt sich unter physiol. Verhältnissen zwischen p_H 5,5 u. 6,8 ab. Kollagene u. elast. Fasern verhalten sich verschieden, auch bzgl. der Farbstoffeffekte. Die patholog. Carbinolregeneration spielt sich zwischen p_H 4,6—6,5 ab. Der p_H der nicht carbinolotropen Elemente liegt physiol. u. pathol. über p_H 6,8. (Biochem. Ztschr. **170**. 337—43. Budapest, III. med. Klinik.) WOLFF.

K. Spiro, *Einige Ergebnisse über Vorkommen und Wirkung der weniger verbreiteten Elemente.* Ergebnisreferat. (Ergebn. d. Physiol. **24**. 474—516. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 899. Basel, Physiol.-chem. Anst. Ref. BEHRENS.) OPPENHEIMER.

Alfred Jaenecke, *Beeinflussung des Elektrotonus durch Fluornatriumlösung.* Der Elektrotonus von Nerven, die in isoton. oder in gesätt. Lsgg. von *NaF* gelegt werden, verringert sich, um schließlich ganz zu verschwinden. (Beitr. z. Physiologie **3**. 199 bis 202.) OPPENHEIMER.

Svend Lomholt, *Die Zirkulation des Goldes bei der Sanocrysinbehandlung. Quantitative Untersuchungen mittels einer elektrolytischen Methode.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 392; C. **1926**. I. 1841.) Ausführlicher Bericht mit Belegen. (Biochem. Ztschr. **172**. 141—48. Kopenhagen, Hautklin. des Finsen Inst.) OPPENHEIMER.

Y. Komori, **Y. Sendju**, **J. Sagara** und **M. Takamatsu**, *Zur Kenntnis der vergleichenden Biochemie. II. Über das Verhalten der aromatischen Fettsäuren und des Pyridins im Organismus der niederen Tiere.* Es wird bestätigt, daß *Benzoesäure* im Organismus des Frosches in *Hippursäure* umgewandelt wird; ferner wird gefunden, daß nach subcutaner Injektion der Na-Salze von *Phenylpropionsäure* ebenfalls Hippursäure im Harn auftritt, ebenso von *Phenylessigsäure* die entsprechende Glykokollverb. $C_{10}H_{11}O_3N$; F. 143°, ll. in h. W. u. A., wl. in k. W. u. Ä. — Aus dem Harn von Schildkröten wurden nach Injektion von insgesamt 10 g Benzoesäure 73 mg Hippursäure

neben 2,3 g unveränderter Benzoesäure isoliert. Pyridin wird im Organismus der Schildkröte zu *Methylpyridylammoniumhydroxyd* (isoliert als $(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4$) methyliert. (Journ. Biochemistry **6**. 21—26. Nagasaki, Med.-Chem. Inst.) LOHMANN.

Rupert A. Chittick, *Über den Einfluß des Nikotins auf den Musculus gastrocnemius des Frosches.* Vf. studierte den Einfluß von Nicotin auf die Schnelligkeit, mit der der Beinmuskel des Frosches auf elektr. Reizung reagiert u. fand, daß Nicotin 2 Phasen der Verkürzung u. Verlängerung der Latenzperiode bewirkt. Die Zeit bis zum Eintritt der Kontraktion wird durch Nicotin verlängert. Die Größe der Kontraktion zeigt hierbei zwei Stufen von Anwachsen u. Abnehmen. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 339—42. College of Pharmacy of the Univ. of Nebraska.) ROJAHN.

H. B. van Dyke, *Die Wirkung kleiner Ergotamindosen auf die Muskelreaktion nach Reizung sympathischer Nerven.* Die Ergotamineinw. auf das Verhalten der glatten Muskulatur der Splanchnicus- u. Nasalgefäße wie der Vagina nach farad. Reizung des sympath. Nerven kommt in ihrem Gesamteindruck dem Einfluß der Ermüdung gleich. Vermutlich greift Ergotamin an Nerven u. Muskeln an. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **27**. 299—317. Edinburgh, Dep. of Pharmac.Univ.) OPP.

O. S. Gibbs, *Die Wirkungen von Atropin, Physostigmin und Pilocarpin auf den Herzvagus des Huhns. Atropin* (0,5—1,0 mg pro kg) lähmt den Vagus, *Physostigmin* verlängert die Wirkg. der Vagusreizung ohne selbst die Vaguswrkg. zu beeinflussen. *Pilocarpin* zeigt beim Huhn keine Vaguswrkg. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **27**. 319—25. Nova Scotia, Halifax, Univ.) OPPENHEIMER.

Mc Keen Cattell, *Beobachtungen über die Digitaliswirkung am Froschherzen und deren Veränderung durch Chinidin.* Die Geschwindigkeit der Digitaliswrkg., gemessen am Eintritt der Amplitudenhalbierung oder des Beginns vom Atrioventrikularblock, wird durch vorangegangene Chinidinbehandlung verzögert. Digitalis ändert nichts an der Wrkg. einer tox. Chinidinkonz. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **27**. 287—97. Harvard med. School, Dep. of pharmac.) OPPENHEIMER.

Fumiwo Shiratori, *Über die pharmakologische Beeinflussung der geschädigten Herzstreifen.* Verss. an Kammerlängsstreifen mit *Cocain, Emetin* u. HCl u. O_2-Abschluß. *Strophanthin, Adrenalin* u. *$BaCl_2$* wirken den Schädigungen durch genannte Stoffe entgegen. (Journ. of orient. med. **3**. 185. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 910. Kyoto, Pharmak. Inst. Ref. FUMIWO SHIRATORI). OPPENHEIMER.

Em. Perrot, *Der Chaulmoogra und andere gegen die Lepra verwendete Samen.* Beschrieben an Hand von Abbildungen werden: *Taraktogenos Kurzii* King, *Hydnocarpusarten, Asteriastigma Macrocarpa* Bedd., *Oncoba Echinata* Oliv. u. *Carpotroche Brasiliensis* Endl.; alle diese (Flacourtiaceen) liefern Öle mit Gehalt an rechtsdrehenden Fettsäuren. Die Chaulmoograöle des Handels sind häufig Gemische der Öle von verschiedenen Pflanzenarten. In der therapeut. Anwendung verdrängen die *Äthylester* als handlicher u. bekömmlicher allmählich die Öle. Die spezif. Heilwrkg. der genannten Öle u. deren Ester gegen Lepra steht außer Frage; dieselben scheinen aber auch gewisse Formen der Tuberkulose erheblich zu beeinflussen. (Bull. Sciences Pharmacol. **33**. 353—69.) GROSZFELD.

Susumu Uyeda, *Über die Verteilung von Mangan und Kupfer im Körper von Kaninchen in Fällen von akuter Phosphorvergiftung.* Bei der durch P-Vergiftung erzeugten Leberschädigung wird in der Leber Cu stärker, Mn weniger als in der Norm gespeichert. (Acta scholae med. Kioto **7**. 481—90. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 900. Ref. BEHRENS.) OPPENHEIMER.

Noriyuki Sugihara, *Über die tödlichen Dosen und über die Verteilung von Kupfer und Mangan bei Kaninchen nach Injektion in den portalen wie auch den peripheren Blutkreislauf.* (Vgl. vorst. Ref.) Von *Na-Cu-Tartrat* u. *Na-Mn-Citrat* müssen, um eine tödliche Wrkg. zu erzielen, bei Benutzung verd. Lsg. größere Mengen in eine Mesenterialvene eingespritzt werden als in ein peripheres Gefäß. Bei höheren Konzz.

ergibt sich kein Unterschied. Die Verteilung der Metalle ist je nach Injektionsart verschieden. Cu ist in der Leber fester verankert als Mn, das aus diesem Organ rasch wieder verschwindet. (Acta scholae med. Kioto **7**. 491—513. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 900. Ref. Behrens.) Oppenheimer.

William H. Resnik, *Wismutvergiftung im Gefolge von oraler Verabreichung von basischem Wismutnitrat.* Der Fall verlief im wesentlichen der Bleivergiftung ähnlich, als Anfangs- u. Hauptsymptom war eine bläuliche Verfärbung der Zungen- u. Wangenschleimhaut auffällig. (Bull. Johns Hopkins Hospital **38**. 333—38. Johns Hopkins Univ. Med. Clinic.) Meier.

F. Pharmazie. Desinfektion.

John J. Abel, *Arthur Robertson Cushny und die Pharmakologie.* Nekrolog u. Biographie des am 25. Februar 1926 verstorbenen amerikan. Pharmakologen. (Science **63**. 507—15. Johns Hopkins Univ.) Rojahn.

Erich Rabald, *Über die Umwandlung von Calomel in Sublimat.* Vf. prüft colorimetr. nochmals verschiedene mehrere Jahre alte *Calomelcompretten* (mit Milchzucker u. Stärkezusatz) (Merck-Boehringer-Knoll), reines Calomel u. rezepturmäßig hergestellte Calomel-Milchzuckerpulver daraufhin nach u. findet, daß in allen Präparaten der $HgCl_2$-Gehalt pro 5 Tabletten oder Pulver $<$ 0,0002 g war, gleichviel ob sie mit Zucker mehrere Jahre gelagert hatten oder nicht. Die Angabe, daß sich Calomel bei Ggw. von Zucker mit der Zeit teilweise in $HgCl_2$ umwandele, ist daher endgültig aus der Literatur zu streichen. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **264**. 366—68. Wissenschaftl. Laborat. der C. F. Boehringer u. Söhne.) Rojahn.

Hermann Kunz-Krause, *Wissenschaftliche Beiträge zur praktischen Pharmazie. 15. Über spontane Grünfärbung von Spiritus saponato-camphoratus und Spiritus saponatus und ihre voraussichtliche Veranlassung durch Kupfer.* Die an sich gelb gefärbten Fll. werden gelegentlich ohne erkennbaren Grund grün. Vf. glaubt, dieses auf das durch die Anwesenheit geringer Spuren Cu u. den vorhandenen NH_3 veranlaßte Auftreten einer Blaufärbung, d. h. der Komplimentärfarbe von Gelb, zurückführen zu können. Das Cu dürfte entweder aus den verwendeten äther. Ölen oder dem NaOH stammen. (Pharm. Zentralhalle **67**. 385—87. Dresden.) Rojahn.

Rapp, *Wissenschaftliche Pharmazie in Rezeptur und Defektur.* I. *Dekokte und Infuse.* II. *Pillen.* III. *Extrakte.* (Pharm.-Ztg. **71**. 88—90. 214—17. 684—88.) Roj.

Schimmel & Co., *Chemische Präparate und Drogen. Benzaldehyd.* Die Schimmelsche Methode zur Best. des Cl-Gehaltes wird gegenüber Faust u. Spängler (Chem.-Ztg. **49**. 724; C. **1925**. II. 2221) verteidigt. — *Fixoresin „Schimmel & Co.“* wird jetzt in einer größeren Reihe verschiedener Gerüche hergestellt. — Ein *Geraniol* „feinst“ war an sich unrein u. mit ca. 30% Phthalsäureester versetzt. — Über das *Muscon* aus Moschus werden einige Beobachtungen mitgeteilt. Im Gegensatze zu dem wahrscheinlich nahe verwandten Zibeton hat jenes einen Ring ohne Äthylenbindung, ist daher gegen $KMnO_4$ sehr beständig, so daß es zum größten Teile unverändert durch Dest. mit W.-Dampf zurückgewonnen u. so auch gereinigt werden kann. An Oxydationsprodd. wurden dabei CO_2 u. sauer riechende ölige, teilweise erstarrende Säuren gewonnen. Chromsäure lieferte eine Säure von der annähernden Zus. $C_{16}H_{30}O_4$, unscheinbare Krystalle (aus PAe.), F. 53—58°, Kp.$_3$ ziemlich konstant 237°, opt.-inakt., sll. in A., zwl. in PAe., *Ba-Salz* ll. in W., *Ag-Salz*, voluminöser Nd., $Ag_2C_{16}H_{28}O_4$. Vielleicht ist das Muscon ein Methylpentadekanon nebenst. Formel.

$$CH_3\cdot CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_2)_7}{(CH_2)_6}{>}CO$$

Mit Na u. $C_5H_{11}\cdot OH$ wird Muscon leicht zu dem Alkohol *Muscol*, $C_{16}H_{32}O$, reduziert, weiße M., F. 38°, Kp.$_2$ in 2 Fraktionen 153—156° u. 156—177°, mit Chromsäure oder $KMnO_4$-Lsg. beim Kochen sofort wieder Muscongeruch gebend. *Ameisensäureester*, Kp.$_8$ 173 bis

175°. *Phenylurethan*, $C_{23}H_{35}O_2N$, prismat. Nadeln (aus A.), F. 97—98°. — Das *Musconoxim* wird durch Erwärmen mit der 4-fachen Menge ziemlich konz. H_2SO_4 umgelagert in *Musconisoxim*, F. 90—95°. — Bei Einw. von Br auf Muscon wurde Abspaltung von HBr beobachtet. — Im *rohen Moschusöl* wurde *Valeriansäure* mit Wahrscheinlichkeit nachgewiesen. — *Perubalsam.* Die Chloralhydratprobe auf fette Öle erfordert genaues Einhalten der vorgeschriebenen Verhältnisse u. absol. trockenes Chloralhydrat. Mit Vaselin ist der Balsam, vermutlich infolge des Gehaltes an Peruresinotannolestern, nicht in jedem Verhältnis homogen mischbar, es zeigen sich dabei vielmehr mehr oder weniger deutliche harzige Ausscheidungen. — *Zimtaldehyd.* Ein Muster von richtiger D., aber opt.-akt. u. ungenügend l., hatte nur 49% Aldehyd, im übrigen anscheinend Holzterpentinöl oder eine Fraktion desselben. (Ber. von SCHIMMEL & Co. **1926**. 145—66. Miltitz. Leipzig.) SPIEGEL.

R. Berger, *Zur Auswahl der Eisenpräparate unter Berücksichtigung des derzeitigen Standes der Eisenfrage.* Nach Verss. d. Vf. zers. frisches Hämoglobin u. Hämoglobinpräparate H_2O_2 durch Oxydasewrkg., während gekochtes Blut (Blutwurst) dies nicht tut. (Pharm. Ztg. **71**. 656). JOSEPHY.

W. Heubner, *Bemerkung zu den Ausführungen von Richard Berger zur Eisenfrage.* Vf. stellt die Äußerung BERGERS (vorst. Ref.) dahingehend richtig, daß er den Zers.-Vorgang auf Katalasewrkg. zurückführt. Katalase ist im Blut enthalten, hat jedoch nichts mit Hämoglobin zu tun. Charakterist. für Hämoglobin ist vielmehr eine Peroxydasewrkg., die bei Ggw. von H_2O_2 u. oxydierbaren Substanzen zu erkennen ist. Die Wrkg. ist sowohl an frischem Hämoglobin, an Hämoglobinpräparaten, als auch an Blutwurst in gleicher Weise nachzuweisen. (Pharm. Ztg. **71**. 688. Göttingen.) RO.

F. Wratschko, *Methoden der technischen Arzneimittelherstellung.* (Vgl. Pharm. Presse **31**. 112; C. **1926**. I. 3610.) Zusammenfassender Bericht über Opiumhandel, Musterziehen, Morphiumanalyse u. Darst. der hauptsächlichen Opiumalkaloide. (Pharm. Presse **31**. 190—92.) ROJAHN.

Otto Schmatolla, *Über eine grobe Verfälschung der essigsauren Tonerde.* Vf. stellte eine vom Großhandel als „medizin. Handelsware, hochkonzentriert" angebotene verfälschte essigsaure Tonerde fest, die 1,3—1,5% Al_2O_3, 5—5,4% SO'_3 u. 1—1,3% Essigsäure enthielt. Es handelte sich um ein bas. Sulfat, dem geringe Mengen Essigsäure zugesetzt waren. Vf. weist darauf hin, daß die Spiritusprobe des D. A. B. V. unbedingt gut u. sicher ist, nur daß hinzuzufügen wäre, daß sich beim Vermischen mit Spiritus sofort keinerlei Trübung u. bei $1^1/_2$ Stdn. Stehen höchstens nur eine geringe in 2 cm dicker Schicht durchscheinende Trübung ohne jegliche Abscheidung an der Wand des Reagensglases erkennen lassen darf. (Pharm. Ztg. **71**. 688—89.) ROJ.

C. C. Glover und **Theodore F. Thorsberg**, *Die Zusammensetzung des Wismutsalzes im Wismutglycerit.* Vff. fällten das nach der „National Formulary IV" hergestellte Wismutglycerit mit A. verschiedener Konz., analysierten die Fällung u. stellten dadurch fest, daß die Glyceritlsgg. kein einheitliches Salz, sondern ein Gemisch von Bi-Na-Tartraten u. Bi-Oxytartraten enthalten. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **14**. 1104—08. College of Pharmacie, Univ. of Michigan.) ROJAHN.

A. Schamelhout, *Eine Darstellungsmethode für Bismutum subgallicum.* Man geht von Wismutcarbonat aus, dessen Gehalt durch Glühen bestimmt wird (80,54% Bi bezw. 89,78% Bi_2O_3). 123,93 g hiervon erfordern 100 g kryst. Gallussäure. In einem Kolben wird das Wismutcarbonat mit W. bis zur teigigen Konsistenz versetzt u. mit einem geringen Überschuß an Gallussäure auf dem Wasserbade erhitzt. Die Rk. verläuft sehr schnell, wobei die Masse eine citronengelbe Farbe annimmt. Nach dem Absaugen wird mit möglichst wenig W. gewaschen u. auf Ton getrocknet. (Journ. Pharm. de Belgique **8**. 371—72.) ROJAHN.

Weigert, *Wasserlösliche Campher- und Camphersatzpräparate.* Vf. bespricht folgende Präparate: *Camphemol* (C i b a, Campheremulsion), *Camphokoniol* (C h e m o-

san A.-G. Wien, kolloidal zerstäubtes Campheröl in wss. Lsg.), *Campherwasser* (MERCK, 0,1%ig. wss. Lsg.), *Camphersol* (MERCK, 3%ig. Kolloidale Lsg. mit 10% Lecithin als Dispersionsmittel), *Camphogen* (INGELHEIM, 2%ig. wss. Lsg. von Japancampher, durch Zusatz von 25% Acetdiäthylamid u. 15% Na Salicyl. hergestellt), *Campherlösung „Höchst"* (synthet. Campher, durch Zusatz von Diäthylin W.-l. gemacht), *Para-Diketocamphan* u. *Para-Oxycampher*, beide wasserl., *Hexeton* (BAYER, 3-Methyl-5-Isopropyl-2,3-Cyclohexenon, l. in wss. Lsg. von Na salicylat), *Coramin* (Ciba, Pyridinbetacarbonsäurediäthylamid, ohne Zusatz in W. l.), *Cardiazol* (KNOLL, Pentamethylentetrazol, ll. in W.). (Pharm. Ztg. **71**. 637—38. Berlin.) ROJAHN.

Heinrich Rheinboldt und **Mariette Kircheisen**, *Über Veronal-Pyramidon und das „Veramon"*. Um zu entscheiden, ob das von SCHERING in den Handel gebrachte *Veramon* ein Gemisch oder eine chem. Verb. ist, wenden Vff. ihre „Auftauschmelzmethode" (vgl. RHEINBOLDT, Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 391) auf das System *Veronal* + *Pyramidon* an. Die Ergebnisse zeigen, daß Veramon ein Gemisch der von PFEIFFER (Ztschr. f. physiol. Ch. **146**. 98; C. **1925**. II. 1966) dargestellten Additionsverb. $C_{21}H_{29}O_4N_5$ (aus 1 Mol. Veronal + 1 Mol. Pyramidon) u. des Pyramidons ist. Die gelbe Farbe des Veramons rührte von Zers.-Prodd. her. Die Existenz der Verb. von PFEIFFER wird bestätigt. Für Veramon wurde der Auftaupunkt 93,0° u. der F. 110,5° in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von HERZOG (Apoth.-Ztg. **37**. 415; C. **1923**. II. 432) befunden. Ein unscharfer F. kann bei inhomogen schmelzenden Verbb. nicht als Beweis gegen das Vorliegen einer einheitlichen Verb. verwertet werden. Der von SCHERING angegebene F. (95—97°) ist unzutreffend. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **263**. 513—18. 1925. Bonn, Univ.) ZANDER.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Baktol* (Bacillolfabrik, Dr. BODE u. Co., Hamburg), farblose fl. Chlorthymolseife. Als Pinselung, Salbe oder Paste bei Staphylomykose der Haut, bei Pyodermien u. als 1%ig. wss. Lsg. bei Seborrhöe u. Kopfjucken. — *Natrasan „Wittkop"* (Dr. WITTKOP u. Co., Chem. Fabrik, Münster i. W.), ist Natriumkakodylat in steigender u. fallender Dosis. Bei Schwächezuständen. — *Potentin „Wittkop"* (Dr. WITTKOP u. Co., Chem. Fabrik, Münster i. W.) ist Yohimbin. lactic. Gegen Impotens. — *Scherings Mineralsprudel Nr. 1, Karlsbader Mühlbrunnen* (Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. SCHERING, Berlin N 39), Tablette A u. B zusammen in 200 ccm 40° w. W. lösen, wie den natürlichen Brunnen anwenden. — *Vivokoll* (PEARSON u. Co., Hamburg), Rinderblutplasma, das mit Na-Citrat u. einem Antiseptikum versetzt ist. Als Blutstillungsmittel, besonders bei Rektumexstirpationswunden. — *Antisclerosin* (Chem. pharmaz. Fabrik WILH. NATTERER, G. m. b. H., München 19), Tabletten mit je 0,25 oder 0,5 g Blutsalzen. Als Antisklerotikum. — *Askariltabletten* (Laboratorium für Hygiene u. Therapie, Dresden), enthalten nach Unters. von C. GRIEBEL Anästhesin, phenolsulfosaures Na, $NaHCO_3$, Tartrat (K-Bitartrat?) u. Bolus. — *Bronchiol* (Westfälische Essenzenfabrik, G. m. b. H., chem.-pharm. Abt. Dortmund), enthält nach Unters. von C. A. ROJAHN u. F. STRUFFMANN im Mittel 7,04% Kaliumsulfoguajacol. Bei Erkrankungen der Atmungsorgane. — *Chronicinsalbe* (nach Prof. LÖWENSTEIN), enthält ZnO, Cocain u. Adrenalin. Bei chronischen Augenentzündungen. — *Cymarin* (I. G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen), Herzgift aus der Wurzel von Apocynum cannabinum, dem kanadischen Hanf. Bei Herzaffektionen 0,3—0,5 mg pro dosi. — *Cuprex neu* (Chem. Fabrik E. MERCK, Darmstadt), organ. Cu-Verb., farb- u. fast geruchlos. Gegen Kopfläuse u. deren Nissen. — *Diabeteserin Nr. I u. II* (Chem.-pharm. Fabrik WILH. NATTERER, G. m. b. H., München 19), I enthält laut Angabe Blutsalze u. Physostigmin, II wie I, dazu Atropinsulfat. Tabletten zu je 0,225 g. Als Antidiabetikum. — *Epithelkörperchen-Hormon*, salzsaures Extrakt aus Rinder- oder Pferdeepithelkörperchen nach der Collipschen Vorschrift. Bei latent spasmophilen Rachitikern u. idiopath. Tetanie. —

Eusteriltabletten (Laborator. f. Hygiene u. Therapie, Dresden), enthalten nach der Unters. von C. Griebel Anästhesin, phenolsulfosaures Na, Na-Borat u. -Tartrat, $NaHCO_3$ u. Bolus. — *Fonabisit* (Chem. Fabrik Krewel u. Co., G. m. b. H., Köln a. Rh.), Lsg. von HCHO u. $NaHSO_3$ in Ampullen. Zur endovenösen Behandlung bei gicht. u. rheumat. Leber- u. Gallensteinerkrankungen, Arteriosklerose usw. — *Humidon* („Humidon" G. m. b. H., Berlin), Unguent. haemorrhoidale, besteht nach Unters. von C. Griebel aus gelbem Vaselin, Anästhesin, Dermatol, ZnO u. wenig Menthol. — *Kamillenextrakt „Nessib"* (Nessibwerk G. m. b. H., Berlin), nach Unters. von C. Griebel: Alkohol, parfümierter u. mit käuflichem H_2O_2 versetzter Kamillenauszug. Soll die blonde Haarfärbung konservieren. — *Kamilleninfus*, als Umschlag bei Senfölentzündungen, Lichterythemen, allergischen Entzündungen durch Tuberkulose, sowie bei tox. Exanthemen. — *Merbaphen*, gleichbedeutend mit *Novasurol.* — *Meroxyl*, ein Gemisch von etwa gleichen Teilen 2,4-Dihydroxy-3,5-dihydroxymercuribenzophenon-2-sulfosaurem Na u. Ammonium-2,4-dihydroxylbenzophenon-2-sulfonsäure-Natriumacetat, das in W. gel. ist. Auch in Form eines roten oder fleischfarbigen Pulvers mit 26—29% Hg. — *Metem*, kolloidale AgCl-Suspension. Bei infizierten Wunden, Nekrosen u. Ulcus cruris (als Salbe). — *Novatropit* (Dr. Laboschin A.-G., Berlin NW 21), Homatropinmethylbromid, Pulver, Tabletten oder in Ampullen zu je 0,0025 g u. als Lsg. 0,2%. An Stelle von Atropin. — *Okasatabletten* (Okasa-G. m. b. H., Fabrik chem.-pharm. Präparate, Berlin) nach Unters. von C. Griebel: Lezithin, Yohimbin, Muira puama-Extrakt, anscheinend getrocknete Hoden, Kolanuß, Kakao, Milchzucker u. Stärke. Gegen mangelnden Geschlechtstrieb bei Männern. — *Phocajod* (H. Sternberg, Dresden-A.). Als Bestandteile angegeben: P, Ca, J u. Hormoplettin (? Ref.). Gegen Heufieber. — *Sorbinol* (Sächsisches Serumwerk, Dresden-A.), laut Angabe feinst verteiltes Ag-Pulver (92% Ag). Gegen weibliche Gonorrhöe, Cervicitis, Fluor albus, Geschwüre, Ekzeme, Lupus usw. — *Thalliumacetat* (Chem. Fabrik C. A. F. Kahlbaum, Berlin-Adlershof), zur Epilation bei Haarpilzerkrankungen. — *Thoroxyl* ist Thoriumformiat, $Th(HCOO)_4 \cdot 4\,H_2O$, mit 48% Th. Wl. Tabletten mit je 0,3 g. Bei Dysenterie, Diarrhöe u. Typhus. — *Ureabromin* (Gehe u. Co., Chem. Fabriken, Dresden-N.), Bromcalciumharnstoffverb. mit 36% Br. Sedativum. — *Urilyson*, Kombination von Helmitol mit Li-Benzoat in Tablettenform. Bei Blasenleiden. — *Vialonga-Wurmperlen* (Vialonga-Werke, Düren [Rhld.]), enthalten laut Unters. von C. A. Rojahn u. Fr. Gewehr in roten Gelatinekapseln neben wenig Betanol 0,1 g mit 15—20% Rizinusöl versetztes Eucalyptusöl. Die daneben vorhandenen Tabletten enthalten je 0,08 g Phenolphthalein u. vermutlich Chrysophansäure. Gegen Spul- u. Madenwürmer. — *Adrenohorma* (A. G. Hormona, Düsseldorf-Grafenberg), besteht aus opt. akt. isoton. Adrenalinlsg. 1:1000. Als Hämostatikum. — *Dimazon*, amerikan. Bezeichnung für Diacetylamidoazotoluol (Azofarbstoff), das in der Wundbehandlung angewendet wird. — *Dismenol* (*Parasulfol* (A.-G. für pharmazeut. Produkte, Luzern), Kombination von Paraamidobenzoesäure u. Dimethylamidophenazon. Gegen Menstruationsbeschwerden u. Blasenkrämpfe. — *Eucapercha composita Buckley*, dargestellt durch Erwärmen von je 480 Teilen Guttapercha u. Eucalyptol auf dem W.-Bade, bis gleichmäßige M. entstanden, der 16 Teile Menthol u. 242 Teile Thymol zugesetzt werden (Pharm. Weekblad). Füllmittel für Wurzelkanäle. — *Farnotän*, neue Bezeichnung für das Helfenberger Bandwurmmittel. — *Hordostan* (Chem. Pharmaz. A.-G., Bad Homburg), Sn-Präparat, das das metall. Sn in besonders akt. Form neben geringen Mengen eines Oxyduls enthalten soll. Tabletten gegen Furunkel u. Hordeolum. — *Percystin* (Dr. Apt u. Co., Berlin N 20), laut Angabe Species diuretic. comp. mit 10% Hexamethylentetramin. Harntreibender u. desinfizierender Blasen- u. Nierentee. — *Refortan* sind Helfenberger Kalkkeks u. Kalkschokolade. — *Rhoda-*

purin (Chem.-Pharmaz. A.-G., Bad Homburg), laut Angabe Komplexverb. von Thiocyanammonium u. Trimethylxanthin (= Rhodanammon. u. Coffein, Ref.), Tabletten mit je 0,1 g SCN-Anion. Gegen Beschwerden der genuinen Hypertension, Kopfschmerz, Schwindel, Angina pectoris, klimakterische Blutschwankungen, Migräne, auch bei Lues. — *Solvochin* (Chem.-Pharmaz. A.-G., Bad Homburg), 25%ig., wss.-bas. Chininlsg. In Ampullen zu 2,2 ccm. Gegen kruppöse Pneumonie, zur Wehenanregung bei Geburt u. Abort, auch bei Malaria usw. — *Stomanol Noldens* (W. KORB u. Co., Magdeburg-Neustadt), laut Angabe 0,5 g schwere Tabletten mit $MgCO_3$, MgO, Na-Citrat, Goldschwefel, Rhabarber- u. Kalmuswurzel, sowie Anästhesin (Pharm. Ztg.). Gegen Magenleiden u. Säureüberschuß. — *Syngulin* („Syngala", G. m. b. H., Fabrik chem.-synthet. u. galen. Arzneimittel, Wien XVI.), aus Primelwurzel hergestellt, soll auf den Gehalt an Primulasäure genau eingestellt sein. Kommt als Fluidextrakt, Tabletten u. Sirup in den Handel. Als Expektorans. — *Tulsa* (Marylan-Vertrieb, WILH. DETHE, Berlin). Enthält laut Angabe Chininsulfat, ZnO u. Borsäure in parfümierter wollfetthaltiger Pastengrundlage. Als Lichtschutz- u. Sommersprossencreme. (Pharm. Zentralhalle **67**. 345—46. 361—63.) 392—93.) ROJAHN.

J. Frère, *Isopropylalkohol in der Industrie pharmazeutischer und kosmetischer Artikel.* Vf. berichtet über das Rundschreiben des Deutschen Reichsgesundheitsamtes (28/2. 1926), wonach *Isopropylalkohol* als gesundheitsschädlich in Medikamenten nicht verwendet werden darf. Es ist auch zweifelhaft, ob die Verwendung zu kosmet. Zwecken zulässig ist. (Rev. des produits chim. **29**. 361.) JUNG.

J. Wilhelmi und **G. Kunike**, *Untersuchungen über die Fliegenplage.* I. **J. Wilhelmi**, *Grundfragen zur Fliegenplage und ihrer Bekämpfung.* Vf. behandelt den Umfang u. die hygien. Bedeutung der Fliegenplage, die verschiedenen Wege zurBekämpfung, wobei die Ergebnisse von Verss. der Einw. verschiedener Salze, besonders der Bestandteile des Endlaugenkalks auf Eier u. Larven der Insekten kurz mitgeteilt werden, u. betont, daß eine wirksame Bekämpfung nur möglich ist, wenn sie auf gesetzlicher Grundlage allgemein zwangsweise zur Durchführung kommt.

II. **G. Kunike**, *Die Wirkung von Ammoniak, Ameisensäure, Ammonchlorid, Schwermetallsalzen und Mineralgiften auf Fliegenbrut in Rinderkot.* Die Verss. ergaben bei NH_4Cl keine eindeutige Wrkg., mit starker NH_3-Lsg. u. starker Ameisensäure ermutigende. Von den verwendeten Schwermetallsalzen wirkte bei Zusatz von 1 g zu 10 g Kot *Na-Arseniat* am schnellsten (Tötung aller Larven in 24 Stdn.), dann $BaCl_2$ (2 Tage), $Pb(NO_3)_2$ (4 Tage) u. $CuSO_4$ (6 Tage). (Arch. f. Hyg. **97**. 82—93. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanst. f. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene.) SPIEGEL.

Em. Perrot, *Das Chrysanthemum-Insektenpulver (Pyrethrum), seine Herstellungen, Ersatzmittel und Fälschungen.* Vf. erörtert die Herkunft des Pulvers von Chrysanthemum cinerariaefolium, Visiani, Dalmatien, seine Herst. entweder aus den Blüten allein oder aus der ganzen blühenden Pflanze, die verschiedene Wirksamkeit der danach erhaltenen Pulver, Ersatz- u. Fälschungsmittel u. die Unters. u. macht Vorschläge zu Festsetzungen über dieses Pulver hinsichtlich Herst., Wirksamkeit, Verwendung u. Unters. (Ann. des Falsifications **19**. 261—66.) RÜHLE.

John C. Krantz, jr., und **Manuel J. Vidal**, *Über den Einfluß gewisser Amide auf die Haltbarkeit der modifizierten Dakinschen Lösung.* Vff. prüfen den von HARRISON (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **13**. 902 [1924]) gemachten Vorschlag zur Erhöhung der Haltbarkeit der *Dakinschen Lsg.*, *Saccharin* zuzusetzen, nach u. finden, daß sowohl ein Zusatz von Saccharin als auch von anderen Amiden, wie *Benzolsulfonamid, Benzamid* u. *Acetamid* bereits nach wenigen Tagen eine wesentliche Wertminderung bewirkt, indem diese Stoffe chloriert werden. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 359—62. School of Pharmacy, Univ. of Maryland.) ROJAHN.

M. Wreschner und **L. F. Loeb**, Berlin, *Radioaktive Präparate.* Eine Ur-Salzlsg., der man eine kleine Menge eines Fe^{III}-Salzes zugesetzt hat, wird mit einer konz. NH_4CO_3-Lsg. behandelt, bis das gefällte Ur wieder gel. ist. Das gefällte $Fe(OH)_3$, das das UrX^1 adsorbiert hat, wird gewaschen u. in einer physiolog. NaCl-Lsg. suspendiert (*Krebsmittel*). (**E. P. 248 765** vom 5/3. 1926, Auszug veröff. 25/5. 1926. Prior. 6/3. 1926.) KA.

Emile François Rousseau, Frankreich, *Fixierung der Sonnenenergie oder ultravioletter Strahlen.* Man unterwirft die als Resonator wirkende mineral. oder organ. Fl. oder einen festen oder feuchten oder gelösten Körper (in einem Rohr) oder dgl. der Einw. der Lichtquelle. Die erhaltenen Präparate sterilisieren oder aktivieren Fermente (Pepsin, Pancreatin, Amylase usw.). (**F. P. 587 187** vom 17/12. 1923, ausg. 14/4. 1925. — **F. P. 30 383** vom 16/12. 1924, ausg. 7/5. 1926. (Zus.-Pat.).) KAU.

Dr. Hugo Stoltzenberg, Hamburg, und **Heinrich Danneel**, Rostock-Gehlsdorf (Erfinder: **Ernst Robert**, Hamburg), *Vergasen von flüchtigen Stoffen zum Desinfizieren, Ausräuchern von Räumen u. dgl.* mit Hilfe eines von dem zu vergasenden Stoff durchtränkten, brennbaren Trägers, dad. gek., daß man als Träger Cupren verwendet. — Die Vergasungsgeschwindigkeit läßt sich leicht regeln. (**D. R. P. 428 684** Kl. 30i vom 21/9. 1924, ausg. 8/5. 1926.) KÜHLING.

Ernst Schlumberger, Berlin-Lichterfelde, *Baktericides und fungicides Mittel.* Zu den Reff. nach E. P. 205827; C. **1925**. I. 723 u. D. R. P. 419447; C. **1926**. I. 729 ist nachzutragen, daß nicht nur die chlorierten Prodd. aus natürlichen vegetabil. Gerbextrakten, wie Quebracho- oder Eichenrindenextrakt, sondern auch die durch Einw. von Cl_2, bezw. Cl_2 u. $HClO_3$ auf *Sulfitcelluloseablauge* erhältlichen *Cl-Derivv.* die gleiche starke desinfizierende Wrkg. ausüben u. dieselbe techn. Verwendung wie erstere finden können. (**A. P. 1 585 792** vom 26/10. 1923, ausg. 25/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

J. Gazan & Cie., Frankreich, *Trockene Desinfektions- und Parfümmittel.* Man verleibt absorbierenden Pulvern (Kieselgur) oder Krystallen, die eine bei gewöhnlicher Temp. empfindliche Dampftension zeigen, das Desinfektionsmittel ein u. mischt alsdann das Prod. mit *Naphthalin*pulver usw. (**F. P. 604 477** vom 13/10. 1925, ausg. 5/5. 1926.) KAUSCH.

G. Analyse. Laboratorium.

H. W. Wolffram, *Auch ein kombinierter Destillations- und Rückflußkühler.* Vf. gibt eine einfachere Bauart des kombinierten Destillations- u. Rückflußkühlers (vgl. Chem.-Ztg. **50**. 86; C. **1926**. I. 2218), (die aus Abbildungen im Original ersichtlich ist) bekannt. Die Firma GREINER & FRIEDRICHS, Stützerbach i. Thür., stattet den Kühler auch mit Schraubenkühler aus. (Chem.-Ztg. **50**. 458. Hamburg.) JUNG.

E. B. Auerbach, *Ein neues Feinregulierventil.* Das von der A.-G. für Kohlensäureindustrie, Berlin NW 6, Schiffbauerdamm 21, hergestellte *Ventil* besitzt kräftige Bauart u. einfache Konstruktion. Eine Schneckenradübersetzung gestattet, die Gasentnahme in den weitesten Grenzen zu verändern. (Chem. Ztg. **50**. 459.) JUNG.

W. Lepper, *Vorrichtung zum Abpipettieren von Lösungen mit der Saugpumpe.* In einen in einer Stativklammer befestigten Gummistopfen ist mittels eines übergezogenen Stückes Gummischlauch ein Glasrohr zur Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe halb eingeschoben. Bei laufender Pumpe führt man das Mundstück der Pipette in die Bohrung des Stopfens ein u. drückt es gegen den Gummischlauch. (Chem.-Ztg. **50**. 459. Augustenberg i. Baden.) JUNG.

L. Zakarias, *Kolloidfilter.* (Vgl. BECHHOLD, Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 402; C. **1926**. I. 2938.) Polemik. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 770.) JUNG.

H. Bechhold, *Kolloidfilter.* (Vgl. vorst. Ref.) Erwiderung. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 770. Frankfurt.) JUNG.

L. Zakarias, *Kolloidfilter*. (Vgl. BECHHOLD, Chem.-Ztg. **50**. 167; Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 402; C. **1926**. I. 2938.) Polemik mit einer Entgegnung von BECHHOLD u. einer Erwiderung des Vf. (Chem.-Ztg. **50**. 448. Staab b. Pilsen.) JUNG.

Willy Overbeck, *Die neuzeitliche Membranfiltration*. Zusammenfassende Darst. mit Literaturverzeichnis. Die beschriebenen App. liefert die Vereinigung Göttinger Werke, Göttingen, Kurze Str. 17, mit Ausnahme des Wasserreinigungsapp., der wie die Membran- u. Ultrafeinfilter von Dr. E. KRATZ, Göttingen, Hospitalstr. 12, zu beziehen ist. (Chem. Apparatur **13**. 14—16. 65—68. Göttingen, Univ.) JUNG.

J. Mathevet, *Die Verwendung von Papierbrei beim Filtrieren mit Vakuum*. Zum *Filtrieren* unter Absaugen verwendet man mit Vorteil eine Schicht von Papierbrei. Bei der Best. von H_3PO_4 kann die Lsg. u. Titration des Ammoniumphosphomolybdates ohne Entfernung des Papiers vorgenommen werden. — Statt Indicatorpapier gibt man beim Titrieren besser mit dem Indicator gefärbte Fäden in die Lsg. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **8**. 162—64.) JUNG.

Christen Lundsgaard und **Svend Aage Holbøll**, *Untersuchungen über die Standardisierung und Calibrierung von Collodiummembranen*. I. Method. u. theoret. Unterlagen für die Benutzung selbst hergestellter Collodiummembranen zur Dialyse speziell von Zuckerlsgg. werden geschaffen. Die Diffusion folgt, wenn die Fl.-Mengen auf beiden Seiten gleich sind, der Gleichung $d\,x/d\,t = c(K/2 - x)$, worin K die Anfangskonz. der inneren, x die Konz.-Zunahme der äußeren Fl. in der Zeit t u. c den Diffusionskoeffizienten der Glucose für die betreffende Membran bedeutet. Der Diffusionskoeffizient erweist sich als abhängig von der Konz. des A., in der die Membranen nach der Ä.-Verdampfung gelegt bezw. aufbewahrt werden. Der Koeffizient nimmt ab, wenn die A.-Konz. von 70 über 80 auf 90⁰/₀ ansteigt. Die Tatsache gestattet einheitliche Membranen herzustellen u. Einfluß auf deren Eigenschaften zu gewinnen. (Journ. Biol. Chem. **68**. 439—56. Kopenhagen, Med. Klin. A.) OPP.

—, *Schnelltrockenapparat für leicht zersetzliche Lösungen und Flüssigkeizen aller Art*. Der von der Firma F. & M. LAUTENSCHLÄGER G. m. b. H., München SW 6, Lindwurmstr. 29/31 vertriebene App. (Abbildung u. Skizze im Original) unterscheidet sich von den bekannten App. gleicher Art dadurch, daß die zur Absorption der W.-Dämpfe dienende konz. H_2SO_4 gekühlt wird u. daß die zu trocknende Fl. in hohem Vakuum zerstäubt an eine warme Wand geworfen wird. (Chem.-Ztg. **50**. 458.) JUNG.

Gerhart Jander und **Otto Pfundt**, *Leitfähigkeitstitrationen auf visuellem Wege*. Beschreibung einer Apparatur, welche die Stromveränderung anstatt durch Telefon durch einen Krystalldetektor, welcher mit einem empfindlichen Galvanometer in Verb. steht, anzeigt. Diese Methode wurde an Fällungs- u. Oxydationsmethoden in wss. u. alkoh. Lsg. sowie bei Mikrotitrationen durchgeführt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 219—34. Göttingen, Univ.) ENSZLIN.

H. Greinacher, *Eine neue Methode zur Messung der Elementarstrahlen*. Der primäre Ionisierungseffekt von α- oder *β-Strahlen* wird durch Anwendung von Elektronenröhren so verstärkt, daß er sich galvanometr. messen u. akust. beobachten läßt. Vf. hält seine Methode, die im Gegensatz zum Geigerschen Spitzenzähler die Verwendung jeder selbständigen Entladung oder Stoßionisierung vermeidet, für einwandfreier als die Geigersche, bei der oft durch die sogenannten „natürlichen Stromstöße" die Deutung der Messung erschwert wird. Die Wrkg. der α-Strahlen ist von anderer Größenordnung wie die der β-Strahlen, ein Umstand, der eine saubere Strahlenanalyse ermöglicht. (Ztschr. f. Physik **36**. 364—73.) STEINER.

Paul Günther, *Beiträge zur Röntgenspektralanalyse*. II. **Gertrud Wilcke**, *Über die Verwendung der Methode der Silberkornzählung zur Photometrierung von Röntgenspektrallinien*. (I. vgl. GÜNTHER u. STRANSKI, Ztschr. f. physik. Ch. **118**. 257; C. **1926**. I. 2020.) Die bereits in den früheren Arbeiten verwendete Kornzählmethode (vgl. I. Mitt.) zur Ausphotometrierung von Röntgenintensitäten ermöglicht die mikro-

photometr. Best. von Schwärzungen mit einer Genauigkeit von einigen Zehntel Prozent. Das Anwendungsgebiet ist allerdings sehr klein, da nur Schwärzungsverhältnisse von 1 : 3 direkt ausgemessen werden können. Vff. suchen diesen Nachteil dadurch zu umgehen, daß man die jeweils stärkere Röntgenlinie durch Absorptionsfolien soweit schwächt, bis sie in das Gebiet der Auszählbarkeit gelangt. Die Schwächung der Intensität durch die Absorptionsfolie wird aus dem Absorptionskoeffizienten des betreffenden Materials berechnet. Nach dieser Methode wird die Absorptionskurve eines Röntgenfilms für Wellenlängen von 900—1700 *XE* bestimmt u. die Brauchbarkeit der Methode an Analysen von seltenen Erdpräparaten gezeigt. Weiter wurde an einem neuen Beispiel die schon früher gefundene (I. Mitt. l. c.) Strahlungsbeeinflussung zweier verschiedener Atomarten festgestellt. So wird beim Vergleich der Cr- u. Co-Strahlung bezw. der Cr- u. Cu-Strahlung die weichere Linie verstärkt, u. erst bei großer Verdünnung durch Zufügen eines neutralen Mediums (z. B. SiO_2) erhält man das richtige Intensitätsverhältnis. (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 219—46. Berlin, Univ.) Becker.

George L. Clark, **Elmer W. Brugmann** und **Robert H. Aborn**, *Ein neuer vielseitiger X-Strahlenspektrograph, welcher die Methoden der Pulverstrahlenbrechung und der monochromatischen Nadel vereinigt.* (Vgl. Clark, Weber u. Hershey, Ind. and Engin. Chem. **17**. 1147; C. **1926**. I. 1237.) Kombinierung des früher beschriebenen App. mit einer photograph. Einrichtung zur Aufnahme von Serienbildern. (Journ. Opt. Soc. America **12**. 379—85.) Grimme.

E. Dureuil, *Über die Anwendung des Magnesiums als Hilfselektrode in der Spektralanalyse.* Es wird die Anwendung von Mg-Elektroden zur Aufnahme von Funken- u. Bogenspektren besprochen. Diese haben den Vorteil, daß sie im sichtbaren Licht nur wenig eigene Linien zeigen u. daß zum Nachweis der Elemente nur sehr wenig Substanz (3 mg) nötig ist. Für Bogenspektren werden sie mit 110 V u. 1 Amp. als Höchstes betrieben, um eine Entflammung zu verhindern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1020—22.) Enszlin.

E. Madelung, *Eine graphische Methode zur Darstellung und Auffindung spektraler Gesetzmäßigkeiten.* (Ztschr. f. Physik **37**. 374—75. Frankfurt a. M.) Josephy.

Carl Heinrich, *Die Anwendung der Methode von Kurlbaum und Günther-Schulze zur Photometrie von Spektrallinien.* (*Einfluß der Spaltbreite.*) Es wird der Einfluß der Spaltbreite beim photometr. Vergleich einer Spektrallinie mit einem kontinuierlichen Spektrum mathemat. diskutiert. Die schwarze Temp. einer Spektrallinie ist nur für eine bestimmte gegebene Spaltbreite *b* definiert. Vf. untersucht photometr. den Einfluß der Spaltbreite, die von 0,20—0,08 mm verändert wird, u. findet seine Verss. in Übereinstimmung mit der abgeleiteten Formel. (Ztschr. f. Physik **36**. 782—85.) Steiner.

O. Bujwid, *Allgemeiner Indicator für die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.* Durch Vermischen von 1 Vol. einer 0,1% *Methylrotlsg.*, 2 Voll. 0,1% *Bromthymolblau* u. 1 Vol. 0,2% *Phenolphthalein* erhält man einen Indicator, der für p_H 3—11 verschiedene Farbnuancen gibt. Das Gemisch kann für die annähernde Best. von p_H verwendet werden. Ein von einer deutschen Firma vertriebener „Universalindicator" besteht wahrscheinlich aus einem derartigen Gemisch. (Roczniki Farmacji **3**. 127—28. 1925. Krakau.) Schönfeld.

I. M. Kolthoff, *Die Einstellung von Salzsäure gegen Kaliumjodat im Vergleich mit Borax und Natriumcarbonat als Standardsubstanzen.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1447—54. — C. **1926**. I. 1857.) Josephy.

Elemente und anorganische Verbindungen.

M. J. Bradley, **R. M. Corbin** und **T. W. Floyd**, *Die Sauerstoffbombenmethode zur Bestimmung von Schwefel.* (Vgl. S. 71.) Exakte Verss. ergaben, daß bei der n. Verbrennung von Schwefel mit O_2 in der Bombe sowohl SO_2 wie auch SO_3 entstehen,

auch Erhöhung des Druckes auf 50 Atm. bewirkt keine vollständige Oxydation. Zugabe von Verbb., welche bei der Verbrennung W. u. Stickoxyde bilden, führte zur vollständigen Oxydation zu SO_3. Als prakt. Zusätze erwiesen sich auf je 0,25 g Schwefel 0,04 g NH_4NO_3 u. 0,5 g Benzoesäure. Initialdruck 20 Atm. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 583—84. Urbana [Ill.].) Grimme.

K. Feist, *Gehaltsbestimmung von Chlorwasser, Chlorkalk u. a. ohne Jod. Betrachtungen über die Oxydimetrie.* Nach Verss. von **Fritz Klatt** und **Paul Rintelen**. Vff. vereinfachen das Verf. von Gay Lussac u. Penot zur Cl_2-Best. in Chlorkalk u. Chlorwasser mittels alkal. Arsenitlsg. (KJ-Stärkepapier-Tüpfelmethode) dadurch, daß sie einen Überschuß von Arsenit zusetzen u. dann in saurer Lsg. mit $KBrO_3$ nach Györy zurücktitrieren. Vorgänge:

$$\text{I.}\quad 2\,Cl + 2\,NaOH = NaCl + NaOCl + H_2O,$$

$$\text{II.}\quad As_2O_3 + 2\,NaOCl[Ca(OCl_2)] = As_2O_5 + 2\,NaCl(CaCl_2),$$

$$\text{III.}\quad 2\,KBrO_3 + 2\,HCl + 3\,As_2O_3 = 3\,As_2O_5 + 2\,KCl + 2\,HBr.$$

Überschuß an Bromat veranlaßt B. von freiem Br, das sich durch Gelbfärbung bemerkbar macht, bezw. zugesetztes Methylorange entfärbt.

$$\text{IV.}\quad KBrO_3 + 5\,HBr + HCl = 6\,Br + 3\,H_2O + KCl.$$

Lsgg.: 0,1-n. $KBrO_3$ (2,7837 g: 1000), Arsenitlsg.: 4,95 g reines As_2O_3 u. 2,5 g NaOH unter Erwärmen in wenig W. lösen, auf 200 ccm verd., mit 1,5 ccm konz. H_2SO_4 ansäuern u. zu 1000 ccm auffüllen. Lsgg. sind haltbar. Beispiele: *Chlorwasser.* 25 ccm 0,1-n. Arsenitlsg. + 2—3 ccm NaOH (15%), dann 10 ccm Chlorwasser zugeben, umschütteln, mit 10 ccm HCl (25%) ansäuern. Nach Zusatz eines Tropfens wss. Methylorangelsg. bei 80—90° auf farblos titrieren. *Chlorkalk.* Ebenso, nur anstatt Chlorwasser 10 ccm einer wss. Anreibung von Chlorkalk 5 : 500 unter Schütteln zusetzen. *Brom* u. *Bromwasser.* Mit etwa 0,1-n. Bromlsgg. wie Chlorwasser. *Carbolwasser* u. *Carbolsäure.* Nach D. A. B. V-Vorschrift, nur wird an Stelle von KJ soviel 0,1-n. Arsenitlsg. hinzugegeben, daß die Br-Färbung verschwindet. Arsenitüberschuß wie beschrieben zurücktitrieren. — Vff. schlagen vor, 0,1-n. $KMnO_4$-Lsg. wieder ins D. A. B. aufzunehmen u. H_2O_2, Fe^{II}, *Peroxyde* u. *Persalze* oxydimetr. zu bestimmen. *Ferrum reductum.* 0,1 g in 20 ccm verd. H_2SO_4 sd. lösen, 20 ccm starkes H_2S-W. (besser 1 g Na_2S) zufügen u. solange kochen, bis Überschuß von H_2S verjagt ist, rasch in W. abkühlen u. mit $KMnO_4$ titrieren. Fe^{III}-Salze, die keine reduzierenden Stoffe enthalten, können, nach der Red. mit H_2S, oxydimetr. bestimmt werden. Der ausgeschiedene S stört nicht. Sind Chloride zugegen (*Liquor Ferri sesquichlorati*), so ist Zusatz von $MnSO_4$ notwendig, um einen Mehrverbrauch an $KMnO_4$ zu vermeiden. Sind organ. Stoffe (z. B. *Ferr. oxyd. sacchar.*, *Ferr. lact.*) anwesend, so kann man aus der ionisierten Lsg. mit NH_3 u. $(NH_4)_2S$ das Fe ausfällen, mit H_2S-W. waschen, in verd. H_2SO_4 lösen, H_2S durch Kochen verjagen u. mit $KMnO_4$ titrieren. (Apoth.-Ztg. **41**. 46—47. Göttingen, Pharmaz. Inst. d. Univ.) Rojahn.

E. Lange und **E. Schwartz**, *Versuche zur Genauigkeitssteigerung der potentiometrischen Bromid- und Chloridtitration.* Vff. beschreiben eine Methode, die die potentiometr. Best. von *Cl′* u. *Br′* mit einer Genauigkeit von ±0,07‰ auszuführen gestattet. Die benutzte Potentialmeßeinrichtung bestand in einem Kompensationsapp. mit 5-facher Dekadenunterteilung u. einem empfindlichen Spiegelgalvanometer, so daß das Potential der Ag-Elektrode auf ±0,01 Millivolt genau gemessen werden konnte. Das Titrationsgemisch wurde stark gerührt, die vollkommen in die Fl. eintauchende, vor jedem Vers. sorgfältig gereinigte u. mit HNO_3 angeätzte Ag-Elektrode dauernd mittels Rührflügel geschüttelt. Genaue Beschreibung der Titrationsapparatur (elektrolyt. Heber, Aufbewahrungsflaschen, Wägebüretten etc.) im Original. — Bei der Br′-Titration ist zerstreutes Tageslicht von merklichem Einfluß. Um die Störungen durch Adsorption von *Ag*˙- bezw. Br′-Ionen zu vermindern, wurde die titrierte Lsg. mit Nd. kurz vor dem Äquivalenzpunkt kurze Zeit auf 90° erhitzt u. wieder abgekühlt. Zu diesem Zweck

war der Titrationsbecher von einem doppelwandigen Cu-Mantel umgeben, der gleichzeitig vor Licht schützt. Noch bessere Werte erhält man, wenn zunächst über den Äquivalenzpunkt titriert, erhitzt u. mit verdünnterer Lsg. zurücktitriert wird. — Die Cl′-Titration führen Vff. bei 0° aus. Störungen durch Belichtung u. Adsorption sind hier wesentlich geringer. Es ist leichter, erst mit einer konzentrierteren Lsg. etwas überzutitrieren u. dann mit verd. Lsg. zurückzutitrieren. — Die elektrometr. Titration hat vor der nephelometr. Methode den Vorzug, in wesentlich kürzerer Zeit ausführbar zu sein, steht ihr allerdings in konzentrierteren Lsgg. ($>^1/_{40}$-n.) an absol. Genauigkeit nach. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 240—48. München, Bayer. Akad. d. Wiss.) Krü.

F. G. Hawley, *Die Bestimmung von Fluor.* Zur Best. von F in Erzen u. Mineralien werden 0,5 g der fein gepulverten Probe mit 7—8 g $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ im Pt-Tiegel geschmolzen. Enthält das Material weniger als den vierfachen Betrag des F an SiO_2, so muß dieses beim Schmelzen zugesetzt werden, Schwefel muß durch Na_2O_2 oxydiert werden. Schmelze auf Metallplatte ausgießen. Tiegel + Schmelze mit W. auskochen, Lsg. klar abgießen durch ein Filter, Rückstand zerreiben u. abermals auskochen, schließlich mit 1 g Na_2CO_3 u. wenig W. kochen u. aufs Filter bringen. Filtrat mit 16—24 Tropfen konz. HCl versetzen, auf 40° erwärmen u. gegen Methylorange vorsichtig mit HNO_3 neutralisieren. Zugeben von 3 Tropfen HNO_3 u. 10 Tropfen Eg., dann von 25 ccm klarer 10%ig. Pb-Acetatlsg., welche 1% Essigsäure enthält. 30—40 Min. unter öfterem Rühren stehen lassen, Nd. dreimal mit k. W., welches mit Bleichlorfluorid gesätt. ist, dann zweimal mit k. W. auswaschen. Trichter mit 20—30 ccm h. 25%ig. HNO_3 füllen, dann mit W. auswaschen. Filtrat mit überschüssiger $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. fällen u. mit Rhodanammoniumlsg. zurücktitrieren. 1 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. = 0,0019 g F. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 573—76. Inspiration [Ariz.].) Grimme.

L. J. Curtman und **S. H. Lebowitz**, *Nachweis und rohe Bestimmung von Nitraten.* Der Nachweis von NO_3' beruht auf der Einw. von H_2SO_4 in Ggw. von Cu. Die Substanz wird in 1 ccm W. gel., $^1/_2$ g feine, reine Cu-Späne, dann 1 ccm reine konz. H_2SO_4 zugesetzt, die Lsg. zum Sieden erhitzt u. 1 Min. kochen gelassen. Die so erhaltenen Lsgg. von $Cu(NO_3)_2$ zeigen eine bestimmte Abstufung in der Farbe, deren Intensität mit der Menge des anwesenden Nitrats zunimmt. Gießt man die überstehende Lsg. vom zurückgebliebenen Cu ab, so kann der Nachweis durch Alkalischmachen mit NH_4OH noch empfindlicher gemacht werden. 0,1 mg NO_3' können auf diese Weise nachgewiesen werden. Bei einer rohen quantitativen Best. wird die wie oben beschrieben erhaltene schwefelsaure Lsg. nach dem Kochen verd., mit 10%ig. NaOH genau neutralisiert, 6 ccm NH_4OH zugesetzt, im Ganzen auf 150 ccm verd. u. mit einer NaCN-Lsg. bis zur Entfärbung titriert. Bei Ggw. von Nitrit wird $(NH_4)_2SO_4$ zugegeben, fast bis zur Trockne eingedampft, mit W. aufgenommen, wieder eingedampft, aufgenommen u. dann erst wie oben verfahren. Auf diese Weise lassen sich 2 mg Nitrat neben 500 mg Nitrit nachweisen. (Chem. News **132**. 293—95. New York.) Josephy.

Rudolf Fridli, *Über die Trennung des Arsens von Selen und dessen gravimetrische Bestimmung.* Vf. benutzt das von Steel (Chem. News **86**. 135; C. **1902**. II. 1014) angegebene Verf. zum Nachweis von As neben Se zur quantitativen Best. 15 ccm sd. Bettendorffsches Reagens gibt man zu 5—6 ccm der As u. Se enthaltenden Lsg., bedeckt Becherglas u. läßt Fl. nach $^1/_4$ Stde. 10 Min. ruhig sieden. Tags darauf werden 80 ccm W. zugesetzt u. Nd. auf Winklerschem Kelchtrichter (Pharm. Zentralhalle **67**. 241; C. **1926**. I. 3496) ausgewaschen, mit Br-W. in Lsg. gebracht, Lsg. am folgenden Tage entsprechend eingedampft, filtriert u. aus der nochmals eingedampften Lsg. mittels Mg-Mixtur As gefällt. Tags darauf wird Nd. in HCl gel. u. zur Entfernung von mitgefälltem Sn nochmals in beschriebener Weise gefällt. Se bleibt als selensaures Salz in Lsg. Es werden die Resultate von 12 Analysen mit 1—10 mg As

angeführt. (Pharm. Zentralhalle **67**. 369—71. Budapest, I. Chemisch. Instit. der kgl. ungar. Pázmány-Peter-Univ.) Rojahn.

Ludwig Moser und **Siegfried Marian**, *Die Anwendung der thermischen Dissoziation der Ammoniumhalogenide in der quantitativen Analyse und die theoretische Deutung dieser Vorgänge.* Nach Hantzsch (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 612; C. **1925**. I. 1837) sind die Halogenwasserstoffsäuren Pseudosäuren von homöopolarer Struktur u. dann am stärksten, wenn sie nicht in wss. Lsg. in dissoziierter Form vorliegen. So konnten Vff. zeigen, daß trockene HCl (+ Pt) auf 350—400° erhitzt $KClO_4$ glatt in KCl überführt, während konz. HCl oder feuchtes HCl-Gas ohne Wrkg. sind. Nach Blangeg (Chem.-Ztg. **43**. 691; C. **1919**. IV. 1087) wirkt NH_4Cl ebenfalls reduzierend auf $KClO_4$ ein, doch quantitativ nur in Ggw. von Pt. Vff. haben nun gefunden, daß die reduzierenden Eigg. von NH_4Br u. NH_4J bedeutend größer sind, da ein Katalysator zur Red. nicht nötig ist, u. geben dafür folgende Erklärung: Durch Erhitzen der NH_4-Halogenide tritt Spaltung in NH_3 u. Halogenwasserstoff ein, die für NH_4Cl bei 350°, für NH_4Br bei 860° u. für NH_4J bei 440° vollständig ist. Obwohl hiernach bei der angewandten Versuchstemp. von 400° HCl in größerer Menge entsteht, als HBr oder HJ, ist die Red.-Wrkg. der beiden letzten Säuren doch größer, da hierfür erst der bei der Dissoziation der Halogenwasserstoffsäuren gebildete H maßgebend ist. Nach den therm. Dissoziationskonstanten (für 327°) ist aber HCl fast gar nicht, HBr etwa 2000-mal mehr u. HJ etwa 2 millionenmal mehr dissoziiert. Da also die B. von H aus HBr u. HJ bedeutend größer ist als aus HCl, liegt hierin die Ursache für das bessere Reduktionsvermögen von NH_4Br u. NH_4J. Wahrscheinlich ist die einzige H-Quelle bei der Red. mit NH_4Cl das beim Erhitzen entstehende NH_3, das bei 400° nahezu ganz dissoziiert ist. Die katalyt. Wrkg. von Pt bei der Red. von $KClO_4$ mit NH_4Cl beruht dann auf einer katalyt. Zers. von NH_3. Daß NH_3 beim Erhitzen in Ggw. von Pt reduzierende Eigenschaften besitzt, konnte durch Erhitzen von K_2SO_4 u. $(NH_4)_2SO_4$ mit $KClO_4$ (+ Pt) auf 330° gezeigt werden. In dem Rk.-Gemisch konnte Cl nachgewiesen werden, das, wie ein blinder Versuch ergab, nicht durch Selbstzers. von $KClO_4$ entstanden sein konnte. Auf Grund der bei ihren Verss. gemachten Erfahrungen geben Vff. nachstehende Methoden für quantitative Bestst. mit NH_4-Halogeniden. — *Best. von $KClO_4$*: Bis 0,25 g $KClO_4$ werden mit 1,5—2 g NH_4Br gut gemischt, zweimal im Porzellan- oder Quarztiegel bei 400 bis 500° (Luftbad) abgeraucht (Dauer 40 Min.). Das zurückbleibende KBr als K_2SO_4 oder KCl gewogen. — *Überführen von Alkalisulfaten in Chloride*: Verf. wie vorher, verwandt wurden für K_2 oder Na_2SO_4 Gemisch von $NH_4J + NH_4Br$, für Li_2SO_4 NH_4J. Best. erfolgte als Chlorid. — *Überführen von K- oder $NaNO_3$ in Chloride* durch einmaliges Abrauchen mit NH_4Cl. — *Überführen von Alkali- u. Erdalkaliarsenaten in Chloride bezw. Sulfate*: Alkalisalze mit NH_4Cl abgeraucht u. als Chlorid bestimmt, Erdalkalisalz mit NH_4J abgeraucht u. als Sulfat bestimmt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1335—44. Wien, Techn. Hochsch.) Rakow.

Eduard Zintl und **Günther Rienäcker**, *Maßanalytische Bestimmung des Thalliums.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **131**. 428; C. **1925**. II. 2177.) Die titrimetr. Best. des Tl kann entweder mit $KBrO_3$ oder mit $TiCl_3$ erfolgen. Im ersten Fall kann die Einstellung des Endpunkts potentiometr. oder mit Methylorange verfolgt werden. Die potentiometr. Titration erfolgt in salzsaurer Lsg., wobei sich die Potentiale augenblicklich einstellen. Dabei können As^V, Sb^V, Sn^{IV}, Cu, Bi, Cd, Pb, Hg^{II} u. Eg. anwesend sein ohne zu stören. Der Umschlag bei der Titration mit Methylorange ist bei 50° schärfer als bei Zimmertemp. Die potentiometr. Titration mit $TiCl_3$ erfolgt in h. Acetatlsg., wobei aber keine Weinsäure, welche das Tl^{III} reduziert, zugesetzt werden darf. Zur Verhinderung der Fällung von $Tl(OH)_3$ wird KCl zugesetzt. Es wird eine Lsg. von Tl_2SO_4 mit 10 g NH_4-Acetat, 1 g $(NH_4)_2F$, 10 g KCl u. 200 ccm W. versetzt u. 5 ccm 0,1-n. $TiCl_3$-Lsg. zugegeben, wobei metall. Tl entsteht. Dann wird mit einem

Überschuß von Br_2 oxydiert u. mit $TiCl_3$ titriert. Die Kurve zeigt zwei Knicke, den ersten nach dem Verbrauch des Br_2, den zweiten beim Endpunkt der Red. Der letztere ist sehr stark. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 276—80. München, Bayr. Akad. d. Wissenschaften.) ENSZLIN.

Gerhart Jander und **Otto Ruperti**, *Zur Fällung des Aluminiums als Oxydhydrat mittels Ammoniaks.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **147**. 5; C. **1925**. II. 1943.) Die Löslichkeit des AlO(OH) in reinem W. u. in wss. NH_4OH wurde bestimmt. Zu diesem Zweck wurde Reinaluminium mit 1%ig. $HgCl_2$-Lsg. amalgamiert u. mit sd. W. behandelt, bis sich eine Trübung von AlO(OH) zeigte. Nach dem Abdekantieren u. weiteren Kochen wurde entweder sofort oder nach längerem Stehen durch ein Membranfilter filtriert u. im Filtrat durch Abdampfen das AlO(OH) bestimmt. Es ergab sich im ersten Fall eine Löslichkeit von 1,2 mg Al_2O_3 in 1000 ccm W., im zweiten eine solche von 0,6 mg. In ammoniakal. Lsg. mit 3,73% NH_3 lösten sich in 1000 ccm 865 mg, in 3,48%ig. NH_3 1046 mg Al_2O_3 u. in 4,64%ig. 1174 mg Al_2O_3. Wachsende Mengen von NH_4Cl steigern die Löslichkeit des AlO(OH) ebenfalls u. zwar in h. Lsg. mehr als in k. Es ist also bei der Best. des Al als Al_2O_3 darauf zu achten, daß es in h. Lsg. mit möglichst wenig Ammonsalzen mit einem geringen Überschuß an NH_4OH gefällt u. nach dem Erkalten durch ein Membranfilter filtriert wird. Bei der Löslichkeit des AlO(OH) in NH_4OH handelt es sich wahrscheinlich um B. von Aluminat. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 253—59.) ENSZLIN.

K. Schröder, *Zur Trennung des Zirkoniums von Titan.* Richtigstellung einer Äußerung des Vf.s, die sich nach MOSER u. LESSNIG (Monatshefte f. Chemie **45**. 325; C. **1925**. I. 2396) in dessen Arbeit (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **72**. 89; Ztschr. f. anal. Ch. **54**. 613) finden soll. (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 233.) BÖTTGER.

Bart Park, *Die Wismutatmethode zur Bestimmung von Mangan.* Bei dieser Methode können durch die vorhandene HNO_3 leicht Fehler entstehen, weshalb Vf. dieselbe durch H_2SO_4 ersetzt. Man arbeitet folgendermaßen: 0,5—3 g Erz werden mit HNO_3 gel., Zugeben von 10 ccm konz. H_2SO_4 u. über freier Flamme bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen abdampfen. Vorhandene organ. Substanz wird durch Zugabe von wenig HNO_3 vor dem Abdampfen zerstört. Nach dem Erkalten mit H_2SO_4 auf 6—8 ccm auffüllen, zugeben von 90—100 ccm W., erhitzen zwecks Lsg. der Sulfate, auf 50° abkühlen, zugeben von Na-Wismutat in geringem Überschuß (0,5 g genügen für 2% Mn). Lsg. 1 Min. lang schütteln, abfiltrieren durch Glaswolle oder Asbest. Nachwaschen mit wenig 3%ig. H_2SO_4, bis alle $HMnO_4$ entfernt. Lsg. (100—150 ccm) mit gewogenem Überschuß von Ferroammoniumsulfat versetzen u. mit $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$-Lsg. zurücktitrieren. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 597—98. Houghton [Mich.].) GR.

C. O. Jones und **E. C. Frost**, *Mitteilung über die Bestimmung von kleinen Mengen Wismut in Kupfer.* 200 g Cu werden in HNO_3 gel., die Lsg. wird mit W. verd. u. nach Zusatz von einem Krystall $Fe_2(SO_4)_3$ ammoniakal. gemacht. Zugeben von wenig $(NH_4)_2CO_3$ u. Na-Phosphat, aufkochen u. Nd. absitzen lassen. Abfiltrierten Nd. in verd. H_2SO_4 gel. mit H_2S fällen. Sulfide abfiltrieren, mit KOH oder $(NH_4)_2S_2$ frei von As u. Sb machen, Bi_2S_3 in KCN-Lsg. lösen u. abermals mit H_2S ausfällen. Nd. in HNO_3 gel. mit H_2SO_4 abrauchen, $PbSO_4$ nach dem Verdünnen abfiltrieren, zugeben von KJ u. SO_2 u. colorimetr. vergleichen mit gleich behandelter Bi-Lsg. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 596. Chicago [Ill.].) GRIMME.

N. Tschischewski, *Analyse von Borlegierungen.* 0,5—1 g Legierung werden in 10—15 ccm H_2SO_4 (1 : 3) unter Rückfluß gel. u. solange erhitzt, bis ein schwarzer, flockiger Nd. entsteht. Zugeben von 5 Tropfen 30%ig. H_2O_2, auffüllen mit W. auf 100 ccm. 25 ccm mit n. KOH neutralisieren, vor der Elektrolyse mit 3—5 Tropfen konz. H_2SO_4 u. mit rotierender Pt-Elektrode unter Quecksilber bei 5 Amp. u. 10 bis 15 Volt bei 30° 25—30 Min. elektrolysieren, wodurch Fe, Mn, Ni usw. abgeschieden u. in Amalgam übergeführt werden. Lsg. abziehen u. mit W. auf 250 ccm bringen.

50 ccm nach Zusatz von 3—5 Tropfen Methylorange mit 0,05-n. NaOH bis zur Schwachrosafärbung versetzen, dann mit sehr verd. NaOH genau auf Orange titrieren. Zugeben von Glycerin u. H_3BO_3 gegen Phenolphthalein mit $^1/_{10}$-n. NaOH titrieren. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 607—08. Moskau [Rußland].) GRIMME.

H. B., *Eine Apparatur zur Bestimmung der Verzinkstärke.* Die Stärke einer *Verzinkung* wird mit der von der Firma STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf 39, zusammengestellten Apparatur dadurch festgestellt, daß man den Gewichtsverlust bestimmt, der durch Ablösen der Zinkschicht mit verd. H_2SO_4 eintritt. Um ein Mitauflösen des Eisengrundes hintanzuhalten wird etwas $SbCl_3$-Lsg. zugesetzt. (Chem.-Ztg. **50**. 457 bis 458.) JUNG.

T. Fujihara, *Prüfung der Korrosion von Eisen.* Zur Prüfung der Angreifbarkeit von *Eisen*sorten läßt man eine Mischung von A.-W. einwirken. Man kann die Differenzierung erhöhen durch vorhergehendes Ätzen mit alkoh. HNO_3. (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 346. Harvard-Univ.) JUNG.

Organische Substanzen.

William A. Turner, *Apparat zur nassen Veraschung.* Um die störenden Säuredämpfe bei der nassen Veraschung organ. Prodd. durch Erhitzen mit $H_2SO_4 + HNO_3$ zu vermeiden, benutzt Vf. Kjeldahlkolben, deren Hälse in Löcher eines glasierten Tonrohres eintauchen, welches mit dem gut ziehenden Abzuge verbunden ist. Fig. im Original. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 630. Washington [Dc.].) GRIMME.

W. Ssorokin und **A. Bjelikow**, *Zur Frage des Nachweises und der Bestimmung der gasförmigen Olefine.* Leitet man in eine 14,5%ig. Lsg. von *Chlor* in CCl_4 bei 0° *Äthylen, Propylen, Isobutylen* oder *Butadien-1,3* ein, so wird bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit Äthylen weniger absorbiert, als Isobutylen < Propylen < Butadien. Die erhaltene Menge von *1,2,3,4-Tetrachlorbutan* (F. 70°, $Kp._{45}$ 118—122°) bleibt nur um ca. 2,5—5% hinter der der eingeleiteten Butadienmenge entsprechenden zurück. Zur Best. anderer Olefine kann die Methode nicht dienen. Aus dem Propylen wurde außer dem 1,2-Dichlorpropan noch eine bei 142—148° sd. unbekannte Substanz erhalten. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **1**. Nr. 3. 28—29. 1925.) BIKERMAN.

Henry Gilman und **Charles H. Meyers**, *Über die quantitative Bestimmung des Grignardschen Reagens.* (Vgl. GILMAN, WILKINSON, FISHEL u. MEYERS, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 150; C. **1923**. III. 735.) Zur quantitativen Best. des *Grignardschen Reagens* haben Vff. folgende 3 Verff. miteinander verglichen: 1. Titrierung mit J nach A. JOB u. REICH (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 976 [1925]); 2. das gasanalyt. Verf.; 3. Titrierung mit Säure (H_2SO_4). Das Original enthält Tabellen über die Best. von C_2H_5MgJ u. C_2H_5 MgBr. Die Titrierung mit Säure ist gegenwärtig das beste Verf. u. liefert weniger als 5% höhere Werte wie das gasanalyt. Verf. Die Titrierung mit J liefert dagegen ca. 10% niedrigere Werte als das gasanalyt. Verf. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 314—19. Ames [Jowa U. S . A.], Jowa State Coll.) LINDENB.

G. Reif, *Über die Giftigkeit, den Nachweis und die Bestimmung des Methylalkohols.* Die Giftigkeit des CH_3OH ist diesem selbst u. nicht seinen Beimengungen zuzuschreiben; neuer Beweis dafür durch chem. Analyse eines reinen CH_3OH, nach dessen Genuß 10 Personen gestorben waren. Für den Nachweis wird das Verf. von PFYL, REIF u. HANNER (Pharm. Zentralhalle **63**. 193; C. **1922**. IV. 292) mit Guajacol, für die Best. von mehr als 1% das refraktometr. Verf. von LANGE u. REIF (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **41**. 216; C. **1921**. IV. 522), für kleinere Mengen die Rk. von DENIGÈS mit H_2SO_3-Fuchsin oder auch die Guajacolrk., die zu einer Bestimmungsmethode ausgearbeitet wurde empfohlen. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 262—67. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) GROSZFELD.

B. Olszewski, *Vergleichende Untersuchungen über die Empfindlichkeit einiger gebräuchlichen Reagenzien auf Methylalkohol.* Vf. untersuchte schwache Lsgg. von

Methylalkohol in W. oder A. mit reinem A. u. in Ggw. von Fuselöl. Die Lsgg., enthaltend 10—0,5% CH_3OH wurden direkt mit $KMnO_4$ oxydiert, Lsgg., enthaltend 2—0,1% wurden einmal, solche von 0,5—0,02% wurden zweimal destilliert u. die Destillate oxydiert. Die Ggw. von HCHO wurde dann nachgewiesen mit den üblichen Reagenzien, insbesondere mit Morphin, Apomorphin, Guajacol u. mit entfärbtem Fuchsin. Vf. zieht aus der Unters. folgende Schlüsse: 1. Das empfindlichste u. charakteristischste Reagenz ist *Apomorphin.* Man verwende eine Lsg. von 0,02 g Apomorphinchlorhydrat in 10 ccm H_2SO_4. Die Probe wird auf einem Uhrglas nach Pfyl, Reif u. Hanner ausgeführt. In Ggw. von HCHO entsteht eine violette Färbung u. nach einigen Stdn., je nach der Formaldehydmenge ein krystallin. Nd., einen Kreis bildend in Form eines Kranzes oder eines Ringes. Die von A. u. Fuselöl herstammenden Aldehyde geben weder diese Färbung noch einen Nd., die Rk. ist deshalb charakteristischer, als mit Morphin. Auf diese Weise können 1% CH_3OH in Gemischen mit W. u. A. direkt, 0,2% nach einmaliger Dest., 0,1% CH_3OH nach zweimaliger Dest. nachgewiesen werden. 2. Entfärbtes *Fuchsin* (Reagens von Schiff-Elvove, Denigèsmethode) gibt ein rasches u. sicheres Resultat: In Ggw. von CH_2O Blaufärbung (nach 5 Min.), übergehend in Blauviolett, während andere Aldehyde erst später eine Farbrk. oder nur eine Grünfärbung ergeben. Das Reagens ist weniger empfindlich als Apomorphin. 3. *Guajacol* u. Guajacolcarbonat sind empfindliche Reagenzien, aber die Empfindlichkeit ihrer H_2SO_4-Lsgg. nimmt schnell ab. 4. Ist Formaldehyd in Abwesenheit anderer Aldehyde nachzuweisen, so empfiehlt es sich, die Apomorphinprobe durch Eingießen der Fll. in ein Reagensglas, ohne sie zu vermischen, durchzuführen. Man erhält an der Berührungsfläche einen farbigen Ring. Diese Modifikation gestattet den Nachweis von 0,001% Formaldehyd u. von 0,02% CH_3OH in W. (Roczniki Farmacji **3**. 77—88. 1925. Warschau. Pharm. u. Toxikol. Inst. Univ.) Schönfeld.

Walter Qvist, *Die Bestimmung des Gehaltes an Carbolsäure im Rohkresol.* Wie Vf. gefunden hat, erhält man beim Nitrieren von 10 g Carbolsäure nach der von ihm geänderten Analysenvorschrift Raschigs zur Best. des m-Kresols eine konstante Ausbeute von 20,6 g Pikrinsäure, von der sich ein Teil in der erhaltenen festen Substanz u. ein anderer Teil in dem mit dem Waschwasser vereinigten sauren Filtrat befindet. Diese Tatsache kann zur Best. des Gehaltes an Carbolsäure in Rohkresolen benutzt werden, indem die Gesamtmenge der entstandenen Pikrinsäure, durch 2,06 dividiert, die im *Rohkresol* vorhandene Menge Carbolsäure ergibt. Die feste Fällung besteht nur in dem Falle aus reiner Pikrinsäure, daß das Rohkresol neben Carbolsäure nur *o-* oder *p-Kresol* enthält. Bei Ggw. von m-Kresol muß die Fällung nach der vom Vf. vorgeschlagenen Methode für die Analyse eines Gemenges von Pikrinsäure u. Trinitro-m-kresol untersucht werden. Um den Gehalt des mit dem Waschwasser vereinigten sauren Filtrats an *Pikrinsäure* zu bestimmen, wird es zuerst mit Wasserdampf destilliert u. nach dem Abkühlen mit Toluol extrahiert. Durch Ausschütteln mit überschüssigem Alkali u. Zurücktitrieren des Überschusses wird schließlich die in Toluol gel. Pikrinsäure bestimmt. Beim Arbeiten nach den gegebenen Vorschriften kann man gleichzeitig den Gehalt eines Rohkresols an *Carbolsäure* u. an *m-Kresol* bestimmen. (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 257—73. Åbo [Finnland].) Böttger.

W. S. Calcott, F. L. English und **O. C. Wilbur**, *Analyse des Essigsäureanhydrids.* Das Verf. von Orton (Journ. Chem. Soc. London **99**. 1181 [1911]) zur Best. von kleinen Mengen *Essigsäureanhydrid* in Eg. wurde so modifiziert, daß es zur Best. des Anhydrids selbst geeignet ist. — In Erlenmeyerkolben von 300 ccm ca. 2 g 2,4-Dichloranilin wiegen, 25 ccm Eg. zugeben. 0,6—0,7 g Acetanhydrid wiegen, mit Wägeglas in die Dichloranilinlsg. werfen, bei 25° 1 Stde. stehen lassen. Lsg. mit (150 ccm W. + 25 ccm 35%ig. HCl) herausspülen, nicht acetyliertes Dichloranilin mit $^1/_{10}$-n. $NaNO_2$ bei 20 bis 25° zurücktitrieren. Das anwesende Dichloracetanilid stört nicht, wenn die Temp. 26° nicht übersteigt. Außerdem wird ein blinder Vers. ohne Acetanhydrid ausgeführt

u. der Nitritverbrauch der angewandten Menge (W. + Eg. + HCl) festgestellt. Eine einfache Berechnung ergibt den %-Gehalt des Acetanhydrids an diesem. Der Gehalt an Essigsäure wird nach Walton u. Withrow (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2689; C. **1924**. I. 1696) bestimmt. Ein mit Mg-Spänen (5 Tage bei 80—90°, 17 Stdn. kochen) gereinigtes u. mit Kolonne dest. Acetanhydrid ergab 99% Anhydrid u. 0,3% Säure; es muß daher noch eine unbekannte Verunreinigung vorhanden sein. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 942—44. 1925. Wilmington [Del.], Du Pont de Nemours & Co.) Ldb.

W. D. Collins, H. V. Farr, Joseph Rosin, G. C. Spencer und **Edward Wichers**, *Empfohlene Kennzeichnung für chemische Analysenreagenzien. I. Essigsäureanhydrid, Aceton, Eisessig, Flußsäure, Überchlorsäure, Aluminium- und Kaliumsulfat, Ammoniumacetat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumchlorid, Ammoniumpersulfat, Ammoniumsulfat, Amylalkohol.* Zusammenstellung von Identitätsreaktionen u. Reinheitskriterien für die angeführten Reagenzien. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 636—39.) Grimme.

Clément Genot, *Über einige Reaktionen zur Identifizierung der Chloralose.* Vf. beschreibt eingehend die physikal., chem. u. therapeut. Eigenschaften, die Darst., die Löslichkeitsverhältnisse u. die Krystallformen aus 29 Lösungsmm., ferner chem.- u. 25 Farbrkk. der *Chloralose* (Anhydroglykochloral, $C_8H_{11}Cl_3O_6$). Als spezif. Rk. bezeichnet Vf. folgende: Zu der alkoh. Lsg. der Substanz werden 30 mg Benzonaphthol u. ein erbsengroßes Stück NaOH gegeben. Nach kurzer Zeit tritt eine braungelbe Färbung auf. (Journ. Pharm. de Belgique **8**. 407—10. Lüttich, Labor. de Chimie industrielle, Univ.) Rojahn.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

M. Delaville und **P. Carlier**, *Mikrobestimmung des Kaliums im biologischen Milieu.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 701; C. **1926**. I. 3498.) Die Enteiweißung erfolgt durch Trichloressigsäure. (C. r. soc. de biologie **94**. 1364—65. Straßburg.) Oppenheimer.

Howard R. Watkins und **Samuel Palkin**, *Automatische Vorrichtungen zur Extrahierung von Alkaloidlösungen. II. Anwendung bei Nux vomica- und Belladonnaalkaloiden.* Vff. benutzen den von ihnen konstruierten App. zur kontinuierlichen Extraktion mit h. Lösungsmm. (Ind. and Engin. Chem. **16**. 612; C. **1925**. II. 2322) zur quantitativen Best. der Alkaloide in entgeisteten Tinkturen u. Extrakten u. stellen fest, daß durch das Extraktionsmittel (Bzl., Chlf.) kein $(NH_4)_2SO_4$ oder NH_3 aus dem hiermit versetzten Material herausgelöst werden u. die Titration nach halbstündigem Ausziehen gute Werte liefert. Die Anwendung komplizierterer App. erübrigt sich daher. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **14**. 1099—1104. Drug Control Labor., Washington, D. C.) Rojahn.

Ginnosuke Kawai, *Über eine neue Farbenreaktion des Blutes und die Extrahierbarkeit des Blutfarbstoffes mittels Alkali. Orzin* färbt sich im alkal. Medium in Ggw. von Blut schnell u. deutlich rot. Die Tatsache wird benutzt, um eine Methode des Blutnachweises auszuarbeiten. In Vorverss. werden die optimalen Bedingungen für die Rk. festgelegt u. die Empfindlichkeit mit anderen Blutproben verglichen. Ebenso wird das geeignete Extraktionsverf. für Faeces u. Magensaft erforscht. 5 g Faeces sind mit 20 ccm A.-Ä. (1 : 1) + 1 ccm 10%ig. NaOH verrieben u. filtriert. Vom Magensaft sind 5 ccm mit 1 ccm NaOH-Lsg. u. 20 ccm A.-Ä. zu schütteln u. die Ä.-Schicht zur Unters. zu verwenden. Zuzusetzen sind 1 ccm Orzinlsg (1%), 2 ccm NaOH-Lsg. (10%) u. 0,5 ccm H_2O_2-Lsg. (3 Gew.-%). Empfindlichkeit: 5 ccm Blut in 800 000-facher Verdünnung. (Beitr. z. Physiologie **3**. 241—86. Kioto, Gastroenterolog. Abt. d. med. Hochschule.) Oppenheimer.

Ernst Eick, *Indicangehalt des Blutes und Niereninsuffizienz. Angabe einer colorimetrischen Indicanbestimmung.* Umstellung des Verf. von Rosenberg, zu dem 100 ccm Blut benötigt werden, auf ein colorimetr. Verf. mit dem Authenriethapp., zu dem nur

10—15 ccm nötig sind. Zum Vergleich dient eine bestimmte Lsg. von *Scharlachrot* in A. u. Chlf. u. *Eriglaucin*, gelöst in A. (Dtsch. Zeitschr. f. Chir. **192**. 330—36. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 846. Rostock, Chir. Univ. Klin. Ref. DRESEL.) OPPENHEIMER.

I. Lifschütz, *Zur „Bestimmung der gallensauren Salze im Blut". Berichtigung.* Vf. erhebt Bedenken gegen das Verf. von SZILÁRD (Biochem. Ztschr. **159**. 325; C. **1925**. II. 1199). 1. weil die Fehlerquellen bei dem colorimetr. Vergleich größer sind, als bei der spektrometr. Best. nach Vf. (Ztschr. f. physiol. Ch. **92**. 383; C. **1915**. I. 96). 2. weil die Verwendung der Tierkohle bedenklich ist u. die Entfärbung durch Kochen mit Bzl.-Superoxyd ausreichend ist, 3. weil Ungenauigkeiten entstehen, wenn die Farbrk. der Gallensäuren in der Eg.-Lsg., ohne sie mit Chlf. zu versetzen, mit konz. H_2SO_4 hervorgerufen wird. (Biochem. Ztschr. **171**. 501—02. Hamburg.) OPPENHEIMER.

Teisuke Kohmoto und **Shoyo Sakaguchi**, *Über die Cellulosebestimmung der menschlichen Fäces und die Verdauung der Nahrungscellulose.* In Abänderung der Methoden von WEENDER sowie KÖNIG zur Cellulosebest. in Nahrungsmitteln u. Fäces wird folgendes Verf. vorgeschlagen: 3—5 g Substanz werden in 200 ccm 2,5%ig. KOH 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit verd. H_2SO_4 (1 : 3) neutralisiert u. mit weiteren 10 ccm Säure wieder 1 Stde. unter Umrühren erwärmt. Es wird durch einen Goochtiegel, über dessen dünne Asbestschicht zwecks schnelleren Filtrierens feinmaschiges Leinen gelegt ist, filtriert, der Rückstand mit h. W., h. A. u. Ä. gewaschen, dann mit 6 ccm einer 5%ig. Na-Hypochloritlsg. auf 100 ccm aufgefüllt; nach 15 Min. wird durch ein gewogenes Faltenfilter filtriert, mit 1%ig. Essigsäure, h. W., h. A. u. Ä. nachgewaschen u. gewogen. Die nach dieser Abänderung aus Reiskleie u. Fäces isolierte Cellulose erwies sich im Gegensatz zu den beiden anderen Methoden als weitgehend N-frei. — In Ernährungsverss. wurden 75% der in der Nahrung enthaltenen Cellulose (Gehalt der Nahrung an Cellulose 8,5%) verdaut. (Journ. Biochemistry **6**. 61—76. Tokyo, Biochem. Inst. d. Univ.) LOHMANN.

Melville Sahyun und **N. R. Blatherwick**, *Die Kaninchenmethode der Aichung von Insulin.* In den „Connaught Antitoxin Labb." gilt bei der Aichung des Insulins der Blutzuckerabfall auf 45 mg-% in 5 Stdn., in der „Eli Lilly Co." das Auftreten der Krämpfe bei 75% der injizierten Tiere als Maßstab. — Um die stets auftretenden Abweichungen zu vermeiden, muß man folgendermaßen verfahren: Standardkost von Alfalfaheu mit Gerste, nachdem Insulinkrämpfe vorhanden u. noch am folgenden Tage. — Da die Widerstandskraft gegen die Insulinkrämpfe immer mehr sinkt, müssen die Tiere zuvor an die Krämpfe systemat. gewöhnt werden. Subminimale Dosen erzeugen aber steigende Immunität gegen Insulin. Die „dosis convulsiva" steigt von 1 auf 50 Einheiten pro kg in 6 Monaten. Man soll nur jeden 7. Tag die Tiere benutzen u. dann mit sicher Krämpfe erzeugender Dosis injicieren. — Die Tiere müssen 24 Stdn. zuvor hungern. — Wachsende Tiere müssen n. zunehmen u. erwachsene ihr Gewicht beibehalten. — Man injiciert Insulin intravenös so, daß 0,5 ccm pro kg die „dosis convulsiva" enthält. — Man vermeide verschiedene Racen, Ernährung u. Mangel an Gewöhnung. Dann ist die Menge, die der Blutzucker auf 30 mg-% senkt, ein guter Maßstab. (Amer. Journ. Physiol. **76**. 677—84. St. Barbara.) MÜLLER.

Paul Kimmelstiel, *Erfahrungen mit der Schultzschen Cholesterinreaktion.* Vergleichende Prüfung mit reiner Substanz u. mit der Rk. nach AUTHERNIETH u. FUNK. Der mikrochem. Nachweis nach der Vorschrift von SCHULTZ ist nicht zuverlässig. (Ztschr. f. allgem. Path. u. pathol. Anat. **36**. 491—93. 1925. Ber. ges. Physiol. **34**. 302. Hamburg, St. Georg Krkhs. Ref. SCHMIDTMANN.) OPPENHEIMER.

E. Klebs, *Reinheit und Wertbestimmung von Joghurt-Präparaten.* Vf. ist nicht der Ansicht SCHEERMESSERS (Pharm. Ztg. **71**. 499; C. **1926**. I. 3413), daß die bisher gebräuchlichen Joghurttabletten unvollkommen u. minderwertig seien u. daß die Ggw. einiger Schimmelpilze oder Hefen u. Begleitbakterien störe. Es komme vielmehr darauf an, daß das Ferment reichlich lebende Joghurtbakterien guter, hoch-

gezüchteter Rasse enthält, durch die zunächst bei 45°, einer Temp., die den anderen Bakterien abträglich ist, ein fl. Mutterferment u. hieraus durch Überpflanzung eine reinschmeckende Joghurtmilch hergestellt werden kann. Die Vitalität des in besonderer Weise gezüchteten Bacter. Bulgaric. beträgt mindestens 6—10 Jahre. (Pharm. Ztg. **71**. 655—56. München.) ROJAHN.

C. A. Rojahn und **F. Struffmann**, *Die quantitative Bestimmung von Kalium sulfoguajacolicum in Hustensäften.* Vff. fanden, daß bei der Veraschung von zuckerhaltigen Hustensäften ohne Zusatz von Na_2CO_3 oder KNO_3 u. nachfolgendem Fällen des SO_4'' 2 Moll. Kal. sulfoguajacol. 1 Mol. $BaSO_4$ entsprechen. Offenbar verläuft der Verbrennungsvorgang folgendermaßen:

$$2\,C_6H_3(OH)(OCH_3)SO_2OK = K_2SO_4 + SO_2 + \text{organ. Rest.}$$

Zur Best. werden 10 g Sirup in Porzellan- oder Quarzschale zur Trockne verdampft u. bis zum Verschwinden brennbarer Gase verkohlt. Kohle wird viermal mit je 50 ccm h. W. ausgezogen u. h. aus dem Filtrat (I) SO_4'' mit $BaCl_2$ gefällt. Fehler durch Adsorption können meistens vernachlässigt werden, oder Kohle wird nach dem Ausziehen vollends verascht u. wss. Auszug dieser Asche mit Filtrat I gemeinsam gefällt. 1 g $BaSO_4$ = 2,0756 g Kal. sulfoguajacol. Beleganalysen von 1—7% Kal. sulfoguajacol. enthaltenden Sirupen werden angeführt. (Apoth.-Ztg. **41**. 620. Braunschweig, Pharmazeut. Inst. der Techn. Hochschule.) ROJAHN.

C. Morton, *Die Bestimmung der Basizitätskonstante von Morphin und ihre Anwendung bei der Morphintitration. I. Die Basizitätskonstante.* Theoret. Erörterungen, Besprechung der benutzten Apparatur u. der Methodik (Abbildungen siehe Original), Reinigung des Morphinsalzes. (Pharmaceutical Journ. **116**. 567.) ROJAHN.

L. Rosenthaler, *Das phytomikrochemische Praktikum.* Vorschläge u. Anweisung zum mikrochem. Nachweis folgender Stoffe in Drogen u. anderen pharmazeut. Produkten: *K, Na, Ca, Mg, Fe, Cl', J', NO_3', PO_4''', CO_2'', SiO_2, Glucose* u. *Fruktose, Oxalat, Tartrat, Benzoesäure, Zimtsäure, Shikimisäure, Vanillin, Ferulasäure, Cumarin, Mekonsäure, Fette, Phytosterin, Zimtaldehyd, Eugenol, Myristicin, Amygdalin, Arbutin, Sinigrin, Sinalbin, Hesperidin, Strophantin, Saponin, Oxymethylanthrachinone, Morphin, Cinchona-Alkaloide, Piperin, Coffein, Theobromin, Berberin, Strychnin* u. *Brucin, Tannide, Alkaloid* neben *Tannid, Cantharidin, Gentisin, Santonin, Curcumin, Eiweiß, Emulsin* u. *Urease.* (Pharm. Zentralhalle **67**. 353—57. Bern.) ROJAHN.

M. J. E. Chopin, Boulogne-sur-Seine, *Gasanalyse.* Eine über einer Absorptionsfl. befindliche Glocke ist mit einem an der Behälterwand drehbar befestigten u. mittels Gegengewichts ausbalancierten Hebel verbunden, der in einen vor einer Skala beweglichen Zeiger endet. Der Glocke wird das zu analysierende Gas mittels einer Pumpe zugeführt. Ein Stift hält sie zunächst in einer bestimmten Höhenlage. Zur Analyse wird der Stift heruntergedreht, wobei die Glocke entsprechend der eingetretenen Absorption um eine Strecke sinkt, deren Größe an der Skala abgelesen wird. Die Einrichtung kann auch automat. betrieben werden. (**E. P. 250 248** vom 31/3. 1926. Auszug veröff. 12/6. 1926. Prior. 3/4. 1925.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

W. Denecke und **Th. Meierling**, *Über die Verwendung des Gußeisens im chemischen Apparatebau.* Vff. besprechen die Verwendbarkeit des Gußeisens in seinen verschiedenen Legierungen zu Apparaten der chem. Industrie. (Apparatebau **38**. 97 bis 103.) NEIDHARDT.

E. Belani, *Rührwerke und Rührbütten in der chemischen Industrie.* Beschreibung u. Abbildung von mechan. Rührwerken für große Butten. (Chem.-Ztg. **50**. 337—38. Villach.) Neidhardt.

Leo Stein, *Baumwoll-Filtertücher und ihre Anwendung, Theorie und Praxis.* (Chem. Apparatur **13**. 37—39. 55—57. 81—83. — C. **1926**. I. 1245.) Neidhardt.

Fr. Wiedemann, *Rauchbekämpfung.* Rauch entsteht durch Mangel an Verbrennungssauerstoff u. als Folge zu geringer Temp. Zur Bekämpfung der Rauchentw. wird empfohlen: Vermehrung des Sauerstoffs durch Zuführung von Oberluft oder Verwendung von rauchschwachen Kohlen (Magerkohlen, Eßkohlen u. gasärmere Fettkohlen. (Feuerungstechnik **14**. 201—02. Essen.) Neidhardt.

Grosvenor Scientific Products Ltd. und **B. Turner**, London, *Feuerfeste Gegenstände.* Zerkleinertes Chromerz, Kaolin u. Wasserglas von 1,6 D. werden gemischt, die Mischung geformt, gepreßt u. gebrannt. (**E. P. 250 354** vom 2/2. 1925, ausg. 6/5. 1926.) Kühling.

Rheinische Eisengießerei & Maschinenfabrik A.-G., Mannheim, *Verfahren, Apparateteile o. dgl. aus Material geringer Festigkeit mit einem Panzer aus festem Material zu versehen,* dad. gek. daß Apparateteil u. Panzer durch eine kittartige Zwischenschicht verbunden werden, welche in der Hauptsache aus hochsiliciumhaltigem Ferrosiliciumpulver u. Wasserglas besteht. 2. dad. gek., daß die kittartige M. aus etwa 4—5 Volumteilen etwa 50—60% Si enthaltenden Ferrosiliciumpulvers u. 1 Volumteil handelsüblichen Wasserglases hergestellt wird. 3. dad. gek., daß der kittartigen M. zur schnelleren Erhärtung noch Spuren von Oxyden, wie Fe_2O_3, PbO o. dgl. zugesetzt werden. (**D. R. P. 430 089** Kl. 12f vom 9/8. 1925, ausg. 11/6. 1926.) Kausch.

Erich Langguth, Weisweiler, Rhld., *Verfahren zum gleichmäßigen Beschicken kreisender Filter mittels einer über dieselben bewegten Beschickungsvorrichtung,* dad. gek., daß die Beschickungsvorr. über die ebene Filterringfläche von deren äußerem zu deren innerem Rand u. umgekehrt hinweggeführt wird, derart, daß ihre Geschwindigkeit bei der Bewegung von außen nach innen im Verhältnis der inneren zu den äußeren Filterdurchmessern zunimmt u. bei der Bewegung von innen nach außen in demselben Verhältnis abnimmt. (**D. R. P. 430 088** Kl. 12d vom 6/2. 1925, ausg. 11/6. 1926.) Ka.

Lurgi Apparatebau-Gesellschaft m. b. H. (Erfinder: **Franz Seipp**), Frankfurt a. M., *Elektrische Niederschlagsanlage zur Abscheidung von Rauch, Staub oder Nebeln aus Gasen,* bei der das zu reinigende Gas mit abgestufter Geschwindigkeit durch zwei oder mehrere elektr. Hochspannungsfelder hindurchgeführt wird, 1. dad. gek., daß die die aufeinanderfolgenden Geschwindigkeitsstufen bildenden elektr. Niederschlagsvorr. als unter sich gleiche Einheiten ausgebildet sind. — 2. dad. gek., daß das Niederschlagsfeld der einen oder ersten Stufe zwischen zwei daran anschließenden Niederschlagsfeldern angeordnet ist, welche die andere oder zweite Stufe bilden. — 3. dad. gek., daß das mittlere Niederschlagsfeld von den die anderen Geschwindigkeitsstufen bildenden Feldern allseitig oder konzentrisch umgeben ist. — 4. dad. gek., daß die nebeneinanderstehenden Niederschlagsfelder über einem gemeinsamen Unterteil aufgebaut sind, der als Staubsammelraum u. zur Verteilung des Gases aus der einen Stufe auf die nächste oder nächsten dient. — 5. dad. gek., daß der gemeinsame Unterteil mit an sich bekannten Leitflächen o. dgl. versehen ist, derart, daß der in dem mittleren Niederschlagsraum niedergeschlagene Staub gleichmäßig oder annähernd gleichmäßig auf die einzelnen Staubbunker verteilt wird. (**D. R. P. 429 856** Kl. 12e vom 23/12. 1924, ausg. 10/6. 1926.) Kausch.

Melms & Pfenninger Komm.-Ges., München-Hirschau, *Kreiselvorrichtung, um Flüssigkeiten zu zerstäuben und in fein zerstäubtem Zustande Gasen beizumengen,* 1. bestehend aus einem einzigen, ausschließlich von einem Motor angetriebenen, in bekannter Weise von einem Gehäuse umgebenen u. die Gase im wesentlichen längs des ganzen

Eintrittsquerschnittes ansaugenden Kreiselrad mit einer festen derart angeordneten Leitvorr. für die Fl., daß letztere nach Verlassen des Kreiselrades im zerstäubten Zustande unmittelbar in das sich kegelförmig erweiternde Austrittsrohr hineingeschleudert wird. — 2. dad. gek., daß die Gase durch besondere Leitvorr. dem Kreiselrad zugeführt werden, welche im wesentlichen längs des ganzen Eintrittsquerschnittes des Kreiselrades angeordnet sind. (**D. R. P. 430428** Kl. 12e vom 25/3. 1921, ausg. 16/6. 1926.) Kausch.

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Wiesbaden, *Gewinnung von Krystallen aus Lösungen mittels Abkühlung*, 1. dad. gek., daß man die Lsg. in die innere Schicht einer von außen mit Hilfe einer Kühlfläche auf niedrige Temp. gebrachten Flüssigkeitssäule einleitet u. sodann durch diese hindurch auf einem möglichst langen Wege zur Kühlfläche führt. — 2. dad. gek., daß die Lsg. innerhalb eines um eine senkrechte Achse umlaufenden Blechzylinders in zu dessen Umlaufbewegung gleicher oder entgegengesetzter Richtung gerührt wird, wobei man die Außenfläche des Zylinders mit Hilfe einer mittels Kühlrohrsystems o. dgl. auf niederer Temp. gehaltenen Fl. kühlt. (**D. R. P. 430077** Kl. 12c vom 17/2. 1924, ausg. 11/6. 1926.) Kausch.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Edmund Altenkirch**, Altlandsberg-Süd), *Vorrichtung zum Sieden von Flüssigkeiten.* (**D. R. P. 430042** Kl. 12a vom 4/6. 1924, ausg. 11/6. 1926. — C. **1925**. II. 1887.) Kausch.

Naamlooze Vennootschap Koninklijke Stearine Kaarsenfabriek Gouda, Gouda, Holland, *Verfahren und Vorrichtung zum Trennen flüchtiger Bestandteile aus Mischungen oder Flüssigkeiten* durch Verflüchtigen oder Dest., gegebenenfalls unter gleichzeitiger Ausführung chem. und (oder) physikal. Rkk., unter Einleitung von vorgewärmten oder nicht vorgewärmten Gasen oder Dämpfen, 1. dad. gek., daß jeweilig von der zu behandelnden M. im Destillations- oder Reaktionsgefäß nur ein Bruchteil der Behandlung mittels Dampf oder Gas ausgesetzt wird, indem die Zuführung des Dampfes oder Gases in das Destillationsgefäß in einem seitlich gegen das Destillationsgefäß geschlossenen, unten aber mit dem Destillationsgefäß kommunizierenden Raum erfolgt, wobei die aufsteigenden Dämpfe oder Gase die zu behandelnde M. mit sich fort- u. an eine andere Stelle hinführen. — 2. Vorr., gek. durch ein senkrechtes oder annähernd senkrechtes Rohr, das in ein Destillations- oder Reaktionsgefäß unterhalb oder wenig oberhalb des Flüssigkeitsspiegels mündet, u. durch ein Zuführungsrohr für die Dämpfe oder Gase, das innerhalb des erstgenannten Rohres oder unterhalb des unteren Endes desselben mündet. — 3. dad. gek., daß das Steigrohr oberhalb des Flüssigkeitsspiegels im Destillationsgefäß eine Öffnung besitzt, um Druckerhöhungen innerhalb des Steigrohres auszuschließen. — 4. dad. gek., daß das Steigrohr oben innerhalb des Destillationsgefäßes ausmündet. — Das Verf. u. die Vorr. eignen sich im besonderen für die Dest. von Fettsäuren, Petroleum, Maschinenöl u. dgl., wobei man entweder bis zum Pech oder bis zu einem anderen Prod. des gewünschten Säuregrades oder der gewünschten Konsistenz dest. kann. (**D. R. P. 430161** Kl. 12a vom 19/8. 1923, ausg. 10/6. 1926. Holl. Prior. 27/1. 1923.) Kausch.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H. (Erfinder: **Erich Ritter**), Staßfurt-Leopoldshall, *Verfahren zum Abkühlen heißer Salzlösungen im Vakuum* nach D. R. P. 413710, dad. gek., daß der Zusatz des verdunstenden W. derart u. an solchen Stellen erfolgt, daß die bei der Krystallisation auftretenden Inkrustationen beseitigt werden. (**D. R. P. 430482**, Kl. 12l vom 18/3. 1925, ausg. 16/6. 1924. **Zus. zu D. R. P. 413710; C. 1925. II. 591.**) Kausch.

III. Elektrotechnik.

U. Retzow, *Betrachtungen über die Wärmebeständigkeit einiger künstlicher Isolierstoffe.* Nach einer Übersicht u. Kritik der bisher üblichen Verff. zur Prüfung der Wärmebeständigkeit von Isolierstoffen, gibt Vf. ein einfaches u. leicht auszuführendes

Verf. an, aus dessen Ergebnis Rückschlüsse auf die Wärmebeständigkeit der untersuchten Stoffe gezogen werden kann: Die Prüfkörper werden nacheinander einer immer weiter ansteigenden Temp. unterworfen u. nach Abkühlung wird die bleibende Veränderung — z. B. Dickenzunahme — gemessen. Hieraus ergeben sich Kurvenbilder, welche die Grenze der Verwendungsfähigkeit der verschiedenen Stoffe anzeigen. (Elektrotechn. Ztschr. **47**. 409—12. 443—47. Berlin.) NEIDHARDT.

Lydia Inge und **Alexander Walther**, *Durchschlag von Glas.* Messungen der Durchschlagsspannung ergeben bei höheren Tempp. die von der Wärmetheorie geforderte Abhängigkeit von der Temp. u. vom spezif. Widerstand. Die Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit der Elektroden entspricht nicht der Theorie, spricht jedoch nicht gegen ihre Anwendbarkeit im allgemeinen, da an dieser Stelle für die Rechnung spezielle Annahmen erforderlich sind. Die Messungen beweisen die Existenz des Wärmedurchschlags in *Glas.* Bei niedriger Temp. tritt an Stelle des Wärmemechanismus ein anderer. Der Übergangspunkt liegt je nach Art u. Dicke des Glases zwischen 60 u. 100°. Bei niedriger Temp. spielt der Grad der Inhomogenität des elektr. Feldes eine große Rolle. Hier findet der Durchschlag am Rande der Elektroden statt (im Wärmegebiet im Mittelpunkt, am Ort der maximalen Erwärmung), hier ist keine Temp.-Abhängigkeit vorhanden, u. hier findet (ebenfalls im Gegensatz zu den Erscheinungen im Wärmegebiet) vor dem Durchschlag nur geringe Erwärmung statt. — Es ist den Vff. gelungen, die früheren Messungen der Durchschlagsspannung an *Steinsalz* (Ztschr. f. Physik **34**. 15; C. **1926**. I. 754) bis hinab zu Zimmertempp. auszudehnen. Auch hier, wo für höhere Tempp. die Anwendbarkeit der Wärmetheorie bewiesen ist, versagt bei niedrigen Tempp. die Theorie völlig, man hat also, in voller Analogie zu den Befunden an Glas, auch hier zwei verschiedene Mechanismen des Durchschlags. Der Übergangspunkt ist bei Steinsalz weniger scharf ausgeprägt, er liegt zwischen 220 u. 250°. (Ztschr. f. Physik **37**. 292—303. Leningrad, Physik. Abt. d. Physik.-Techn. Lab.) LESZYNSKI.

P. Selényi und **E. Tarján**, *Über kalte Elektronentladung in hochevakuierten Glühlampen.* Bei Prüfung von Vakuumglühlampen mit gestrecktem Faden mittels Teslaströmen wurde ein starkes Auseinanderspreizen der Glühfäden beobachtet, das längere Zeit bestehen bleibt, wenn die Lampe nicht gebrannt wird. Schaltet man die Lampe mit niedriger Spannung beginnend ein, so geht die Ausbauchung meist schon bei Rotglut zurück u. eine manchmal sehr starke positive Ballonladung bleibt zurück. Durch Verss., bei denen der Teslaapp. durch eine Influenzmaschine ersetzt war, wurde gezeigt, daß das Auseinanderspreizen durch die Lilienfeldsche autoelektron. Entladung, das Zurückgehen durch Austreten von positiven Ionen aus dem Glühdraht zustande kommt. In der Praxis ist die Benutzung der Erscheinung als Vakuumkriterium nicht zu empfehlen, trotzdem ein gutes Vakuum notwendige u. mit gewissen Beschränkungen hinreichende Bedingung ist, da leicht Fadenbruch oder Verbiegen der Halter eintritt. (Ztschr. f. techn. Physik **7**. 232—35. Ujpest bei Budapest, Forschungslab. d. Vereinigten Glühlampen- u. Elektrizitäts-A.-G.) LESZYNSKI.

T. Thorne Baker, *Die Empfindlichkeit von Selenzellen.* Im allgemeinen sind Selenzellen wenig empfindlich u. träge. Im Gegensatz zu ihrem n. Verh. werden sie sehr empfindlich, sprechen auf die Belichtung schnell an u. nehmen nach der Belichtung sehr rasch ihre „Dunkelleitfähigkeit" wieder an, wenn ein Wechselstrom durch die Zelle geschickt wird. Die Periodizität des Wechselstroms muß größer sein als die Änderungen der Lichtintensität. (Nature **117**. 858—59. Cricklewood, Imperial Dry Plate Co.) JOSEPHY.

Emil Kleinschmidt, Deutschland, *Elektroden.* Als Bindemittel bei der Herst. von Elektroden verwendet man Teer, Pech, Bitumen, Harz, Harzabfälle, raffinierte Harzsäuren, Cumaronharze in sehr fein pulverisierter Form. (**F. P. 604998** vom 24/10. 1925, ausg. 17/5. 1925.) KAUSCH.

Westinghouse Lamp Co., übert. von: **James Bryant Whitmore** und **John Ebling Ferguson**, Bloomfield, V. St. A., *Überzüge auf Glühlampen.* Mischungen von Wasserglas, ZnO, CaO u. W. werden, z. B. durch Aufsprühen, auf die Glühlampen aufgebracht u. die Lampe dann allmählich auf 250° erhitzt. (**A. P. 1 581 766** vom 19/3. 1921, ausg. 20/4. 1926.) KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Überziehen von Glühfäden mit Metallen* der ersten Untergruppe der vierten Gruppe des period. Systems. Der zu überziehende Glühfaden wird innerhalb eines evakuierten, auf 400—600° erhitzten Gefäßes, welches mit dem Dampf des Jodids des aufzubringenden Metalles gefüllt ist, elektr. zum Glühen erhitzt, wobei das Jodid Zers. erfährt u. der metall. Bestandteil den Glühfaden überzieht. Statt des Jodids kann man auch eine Mischung des Metalles mit Jod verwenden. (**E. P. 249 067** vom 6/8. 1925. Auszug veröff. 25/5. 1926. Prior. 14/3. 1925.) KÜHLING.

Martin L. Martus, Woodbury, und **Edmund H. Becker**, Waterbury, V. St. A., *Galvanische Elemente.* Elemente von Kupferoxydtypus, welche als Depolarisator CuO u. als Elektrolyt NaOH-Lsg. enthalten, werden mit einem Al_2O_3 u. SiO_2 enthaltenden Stoff, z. B. Zeolith oder Portlandzement versetzt, der die zwar geringe, aber doch merkbare u. störende Löslichkeit des CuO in der NaOH-Lsg. beseitigt. (**A. P. 1 581 851** vom 13/2. 1925, ausg. 20/4. 1926.) KÜHLING.

A. Heil, Fränkisch-Crumbach, Odenwald, *Trockenelement.* Ein aus $HgCl_2$, Quecksilberacetat, -oxalat, -sulfat oder -phosphat u. Graphit, Ruß oder Graphit u. Ruß bestehender Depolarisator wird unter starkem Druck um eine aus Ag, einer 10% Mn enthaltenden Silberlegierung bestehende oder eine zweckmäßig versilberte Kohleelektrode herumgepreßt. Die Gegenelektrode besteht aus Zn. Der Zwischenraum zwischen den Elektroden ist mit Mehl, Gelatine oder Gips ausgefüllt, welche das Elektrolytsalz aufgesaugt enthalten. (**E. P. 250 266** vom 1/4. 1926, Auszug veröff. 12/6. 1926. Prior. 1/4. 1925.) KÜHLING.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: **W. E. Ruder**, Schenectady, V. St. A., *Isolierung von Elektromagneten.* Bleche von *Siliciumstahl* oder anderen zur Herst. von Elektromagneten geeigneten Legierungen werden mit Überzügen von *Bakelit* versehen, in dem etwa 20% Porzellanton, SiO_2, Glimmer o. dgl. fein verteilt sind. Die mit den Überzügen versehenen Bleche werden einem Backverf. unterzogen, u. die M. zu Elektromagneten verarbeitet. (**E. P. 249 144** vom 12/3. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 12/3. 1925.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

D. A. Pritchard, *Wirtschaftliches aus der Chlorindustrie.* (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 350—53.) JUNG.

L. Pissarshewski und **S. Telnyi**, *Eine auf der Elektrolyse in alkalischer Lösung beruhende Gewinnungsmethode des Jods.* Bei Elektrolyse der Jodide in alkal. Lsg. findet an der Anode die Rk. statt $6J + 6OH' \longrightarrow 5J' + JO_3' + 3H_2O$. Sobald auf diese Weise $^1/_6$ des vorhandenen Jodids ins Jodat übergegangen ist, hört man mit dem Stromdurchgang auf, gießt den Elektrolyten in ein verschließbares Gefäß ein u. säuert an: es erfolgt die umgekehrte Rk. $5J' + JO_3' + 6H^{\cdot} \longrightarrow 3J_2 + 3H_2O$. Das Jod fällt krystallin. aus u. besteht aus 87% J, 12% W. u. 0,8% Asche. — Da der an der Kathode entwickelte H_2 das Jodat reduziert, so wird die Kathode durch ein Glasdiafragma vom übrigen Elektrolyten nahezu getrennt. Die Stromausbeute nimmt mit steigender Stromdichte an der Kathode zu. Zwecks Verminderung des Widerstandes setzt man der Lsg. Chloride zu. Auch bei günstigsten Bedingungen wurde der Strom nur zu 53% ausgenutzt. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **1**. Nr. 1. 13—15. 1924.) BIKERMAN.

Angelo Coppadoro, *Die Anlage von Meran zur Herstellung von synthetischem Ammoniak.* Eingehende Beschreibung an der Hand vieler Figg. der nächst den

Leunawerken größten Anlage der Welt. Eigentümer Società „Montecatini". (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **8**. 248—56.) GRIMME.

H. V. Hansen, *Berechnungen für die Regenerierung von Salpetersäuren.* Formeln zur Berechnung u. ihre Anwendung zur arithmet. oder graph. Auswertung. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 598—601. Brooklyn. [N. Y.]) GRIMME.

Albrecht von Skopnik, *Die Herstellung von Wasserstoff für industrielle Zwecke.* Beschreibung der bekannten Verff. (Chem.-Ztg. **50**. 473—75. Castrop.) JUNG.

R. M. Evans und **W. L. Newton**, *Wasserstoff aus Wassergas.* Die Herst. von H_2 aus Wassergas beruht auf der Oxydation des CO zu CO_2 bei Tempp. bis zu 550° durch Überleiten mit überschüssigem Wasserdampf in Ggw. geeigneter Katalysatoren. Vff. haben zahlreiche einfache u. gemischte Oxyde auf ihre Wirksamkeit als Katalysator geprüft. Hierbei erwiesen sich die Oxyde von Co u. Fe als beste Einzelkatalysatoren, während sich als Mischkatalysatoren die Oxyde von Co + Al + K u. von Fe + Al + K am wirksamsten zeigten. Mischkatalysatoren arbeiten zweckmäßig bei niedrigeren Tempp. als Einzelkatalysatoren. Nähere Angaben in den Tabellen des Originals. — Schwefelverbb. sollen vergiftend auf die Katalysatoren wirken. Exakte Verss. mit Co- u. Fe-Katalysatoren ergaben, daß H_2S, CS_2 u. COS die Wirksamkeit des Co-Katalysators fast annullieren, während sie auf den Fe-Katalysator so gut wie keine Einw. haben. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 513—17. Washington [Dc.].) GRIMME.

S. Wolfkowitsch, *Über die Gewinnung von Kaliumsalzen aus der Rape von Krimseen.* Übersicht der gegenwärtigen Lage des Betriebes u. seiner Möglichkeiten. Die Produktion beträgt mehrere Hundert Tonnen KCl (Rohprod.) jährlich. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **1**. Nr. 2. 27—32. 1925.) BIKERMAN.

P. Lukjanow, *Oxydation des Chromeisensteins in Briketten.* Um das lästige Umrühren des Gemenges aus Chromit, Soda u. Kalk bei der *Chromat*herst. zu vermeiden, versuchte Vf. das Reaktionsgemisch zu Briketten zu pressen u. als solche zu erhitzen. Jedes Brikett wurde aus 1520 g Chromit (mit 36,3% Cr_2O_3), 820 g Soda, 1350 g Kalk u. 820 g W. zusammengestellt; die festen Bestandteile wurden davor fein zermahlen u. innig vermischt. In mehreren Verss. wurden zu diesem Gemisch noch Sägespäne, Stroh oder Schwefelkiesabbrände zugesetzt, doch erwiesen sich die Zusätze als unnötig oder schädlich. Bei allmählicher Erhitzung in einem Ofen für Tongeschirr auf über 940° erhielt man feste schwarz-braune Ziegel, die ca. 19% CrO_3 enthielten neben ca. 1% Cr_2O_3. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **1**. Nr. 1. 11—13. 1924.) BIKERMAN.

N. Juschkewitsch und **I. Schokin**, *Ausnutzung des bei Dichromatherstellung abfallenden Sulfats.* Vff. zeigen, daß man durch wiederholte Krystallisation aus W. das Cr-haltige Na-Sulfat so weit reinigen kann, daß es nur ca. 0,1% Cr enthält. Reduziert man nun das vorhandene $Na_2Cr_2O_7$ mittels SO_2 u. fällt Cr als $Cr(OH)_3$, so wird Na_2SO_4 erhalten, das auch bei der Glasfabrikation verwendbar ist. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **1**. Nr. 4. 33—35. 1925.) BIKERMAN.

E. de Haën A.-G., Seelze b. Hannover, *Gewinnung von konzentrierten Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd* aus H_3PO_4 u. BaO_2, 1. dad. gek., daß dem letzteren $BaCO_3$ zugesetzt wird, u. zwar in der Weise, daß die Menge des Zusatzes mit dem Fortschreiten der Operation steigt, indem sie in deren erstem Stadium gering oder auch null ist, zum Schluß stärker wird oder die des BaO_2 sogar völlig verdrängt. — 2. dad. gek., daß das $BaCO_3$ durch andere neutral reagierende Carbonate, wie die Carbonate von Ca, Sr, Mg oder die Dicarbonate der Alkalien, ersetzt wird. (**D. R. P. 428 707** Kl. 12i vom 10/4. 1924, ausg. 15/5. 1926.) KAUSCH.

Deutscher Kaliverein E. V., Berlin, *Darstellung von Ammoniumfluorid aus chlormagnesiumhaltigen Endlaugen der Kalifabrikation* mittels CO_2 u. NH_3, dad. gek., daß die Rk. in geschlossenen Behältern mindestens bei der Temp. des n. Kp. der Endlauge

ausgeführt wird. — Das als Nebenerzeugnis entfallende $MgCO_3$ ist zu vielfacher Verwendung geeignet. (**D. R. P. 429 722** Kl. 12k vom 14/2. 1924, ausg. 1/6. 1926.) Kühl.

L'Oxhydrique Française, Malakoff, Frankr., *Apparat zur Gewinnung von Stickstoff.* (**D. R. P. 430 091** Kl. 12i vom 28/5. 1924, ausg. 11/6. 1926. — C. **1925.** II. 1787.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Carl Eyer** und **Robert Grießbach**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Kalksalpeter in fester Form.* (**D. R. P. 429 477** Kl. 16 vom 28/10. 1924, ausg. 27/5. 1926. — C. **1926.** I. 1692 [A. P. 1564 410].) Kühling.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., (Erfinder: **Karl Blumrich**, Höchst a. M.), *Herstellung eines streufähigen Kalksalpeters.* (**D. R. P. 429 478** Kl. 16 vom 12/11. 1924, ausg. 27/5. 1926. — C. **1926.** I. 1874 [E. P. 242 990].) Kühling.

Titan Co. A./S., Fredriksstad u. Oslo, Norwegen, *Herstellung von Titansäure und Ammonsulfat durch Erhitzen von Titanstickstoffverbindungen.* (**D. R. P. 429 483** Kl. 22f vom 12/5. 1923, ausg. 27/5. 1926. N. Prior. 24/6. 1922. — C. **1925.** II. 849.) Kü.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G., Zweigniederlassung Mannheim und **Friedrich Rüsberg**, Mannheim, *Gewinnung von technisch wertvollen Produkten aus Schwefelbarium* gemäß D. R. P. 423 755, dad. gek., daß man die Zersetzung des Roh-BaS mit geeigneten Säuren oder ähnlich wirkenden Stoffen in einer Lsg. von $BaCl_2$ vornimmt. (**D. R. P. 426 925** Kl. 12i vom 20/10. 1923, ausg. 16/6. 1926. **Zus. zu D. R. P. 423 755; C. 1926. I. 1874.**) Kausch.

New Jersey Zinc Co., Manhattan, übert. von: **F. G. Breyer**, Palmerton, und **C. W. Farber**, Bowmanstown, V. St. A., *Herstellung von Schwefelzink.* Sehr fein verteiltes ZnO, zweckmäßig von 0,25 μ Korngröße, wird mit überschüssigem Schwefel gemischt u. bei zwischen 100 u. 800° liegenden Tempp. erhitzt. Zur Verbesserung der Farbe wird das Erzeugnis unter Luftabschluß u. Zuführung überhitzten Dampfes oder inerter Gase bei 600—800° nacherhitzt. Die Behandlung des ZnO mit Schwefel erfolgt in Röhren aus verzinktem Stahl, Carborundum, Quarz o. dgl. Schwefelung u. Nacherhitzung kann in verschiedenen Teilen e i n e s (senkrechten) Rohres, die Nacherhitzung gegebenenfalls auch in einem besonderen geneigt angeordnetem Drehofen oder einem innerhalb eines senkrecht stehenden Ofens befindlichen Rohr ausgeführt werden. (**E. P. 250581** vom 6/4. 1926, Auszug veröff. 16/6. 1926. Prior. 7/4. 1925.) Kühling.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt, *Zur Herstellung von künstlichen Edelsteinen aus geschmolzenem Aluminiumoxyd u. dgl. dienender Tragstift für die Schmelzperle*, dad. gek., daß der Tragstift derart dünn gehalten ist, daß sein Durchmesser weniger als 2 mm beträgt, wobei der Tragstift zweckmäßig aus Cu, CuO oder Al_2O_3 besteht u. vorteilhaft in einiger Entfernung von dem die Schmelzperle tragenden Ende mit einem einen verhältnismäßig großen Durchmesser besitzenden Körper aus einem die Wärme gut leitenden Metall, z. B. Cu in innige Berührung gebracht ist. (**D. R. P. 429 170** Kl. 12m vom 10/7. 1924, ausg. 20/5. 1926.) Ka.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Moritz von Rohr, *J. Fraunhofers Forschungen zur Glasbeschaffenheit und Farbengebung sowie seine Leitung der Glashütte zu Benediktbeurn.* Eingehende Würdigung der Verdienste von J. Fraunhofer um die Darst. u. die Prüfung des zu opt. Zwecken dienenden Glases. (Ztschr. f. Instrumentenkunde **46**. 273—89. Jena.) Böttger.

S. English, *Die Einwirkung der Zusammensetzung auf die Viscosität von Glas. Teil IV. Berechnung des Einflusses geringer Beimengungen.* Angaben über die Änderung der Viscosität durch Substitution der Oxyde untereinander, was an Natronsilicat- u. Natronkalkgläsern ermittelt wurde. (Journ. Soc. Glass. Technology **10**. 52—66.) Sa.

W. E. S. Turner und **Francis Winks**, *Der Einfluß von Borsäure auf die Eigenschaften chemischer und hitzebeständiger Gläser.* Teil II. *Die Beständigkeit gegen chemische Reagenzien.* Durch stufenweisen Ersatz der Kieselsäure in einem chem. Glase durch Borsäure wurde ihr Einfluß auf die Dauerhaftigkeit des Glases bestimmt. Die Beständigkeit gegen kochendes W. bleibt bis 10,78 B_2O_3 konstant u. wird dann schnell kleiner. Kochende HCl greift bis zu 2⁰/₀ Borsäure unverändert an, nur wenig mehr bis 7,9⁰/₀ u. stärker bei höherem Gehalt. NaOH greift unverändert an bis 2⁰/₀, wenig mehr bis 13,65⁰/₀. u. dann stärker. Kochendes W. zieht aus einem Glase wenig Kalk u. Kieselsäure, aber verhältnismäßig viel Alkali u. Borsäure heraus. Aus borsäurereichen Gläsern kann man mit kochender 20,24 HCl alle Oxyde herauslösen, so daß die Kieselsäure als ein Skelett in der ursprünglichen Form des Glases zurückbleibt. (Journ. Soc. Glass. Technology **10**. 102—13. Univ. Sheffield.) SALMANG.

Friedrich Rinne, *Über das Glasschneiden.* Vf. beleuchtet eine Reihe bei dieser Operation in Betracht kommender wissenschaftlicher Momente. (Ber. Sächs. Ges. Wiss. **77**. Math.-phys. Kl. 141—53. 1925. Leipzig.) WECKE.

Francesco Rizzi, *Über die Elektrisierung des Glases durch Reibung.* Systemat. durchgeführte Verss. über die Eigenschaft des *Glases*, nach vorherigem Erwärmen beim Reiben mit Seide, Tuch, Katzenfell usw. vorübergehend negative Ladung anzunehmen, zeigten, daß diese Umkehr des Ladungsvorzeichens vom Erwärmen auf eine bestimmte Temp., dem sogenannten Umkehrpunkt, abhängig ist. Für eine Reihe von Glassorten lag dieser Umkehrpunkt, wenn die Reibung mit Seide ausgeführt war, bei ungefähr 260⁰, während beim Reiben mit Katzenfell sehr verschiedene Umkehrpunkte gefunden wurden. Die positive Ladung des Glases nahm nach vorherigem Erwärmen bis nahe an den Umkehrpunkt immer mehr ab; nach Erwärmen des Glases über den Umkehrpunkt hinaus, z. B. bis 600⁰, hält die Eigenschaft des Glases, negative Ladung aufzunehmen, noch ungefähr einen Tag lang an. Auch nach sehr starker Abkühlung, z. B. Behandeln mit fl. Luft, haben die Isolatoren die Eigenschaft, sich durch Reibung vorübergehend negativ aufzuladen. Quantitative Unterss. zeigten, daß die Stärke der Ladung vom Material des Glases abhängig ist: *Crownglas* lädt sich stärker als Flintglas, Borosilicat-Crownglas u. leichteres *Flintglas* zeigen mittlere Werte, während das für ultraviolette Strahlen durchlässige Crownglas U. V. sehr hohe u. die schweren Flintglassorten sehr niedere Werte ergaben. Bei glatter Oberfläche waren die Ladungen sehr viel größer als bei rauher, mit Schmirgel behandelter Oberfläche. Bei Flintglas nimmt mit wachsendem PbO-Gehalt das Elektrisierungsvermögen ab, bei Crownglas veranlaßt stärkerer Gehalt an CaO oder BaO ein größeres Elektrisierungsvermögen. (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. [Napoli] [3] **30**. 174 bis 80. Neapel, Univ.) LEHMANN.

Deutsch-Englische Quarzschmelze G. m. b. H. und **Zacharias von Hirschberg**, Berlin-Pankow, *Schmelzen von Quarzglas und anderen hochfeuerfesten Stoffen* mit Hilfe eines Gemisches von einem KW-stoff u. O_2 unter Druck, dad. gek., daß als Brennstoff vergaste fl. KW-stoffe wie Bzl., Bzn., Petroleum u. dgl., diese je für sich oder im Gemisch miteinander u. mit O_2 verwendet werden. — Das Arbeiten mit den verwendeten Brennstoffen ist bequemer als das mit Acetylen u. die Beobachtung des Gutes während der Arbeit ist leichter. (**D. R. P. 428 654** Kl. 32a vom 28/2. 1924 ausg. 7/5. 1926.) KÜHLING.

Hubert Löscher, Halanzy, Belgien, *Herstellung von tonerdereichem Zement.* (**D. R. P. 429 553** Kl. 80b vom 21/10. 1922, ausg. 29/5. 1926. — C. **1924**. I. 93 [F. P. 556 462].) KÜHLING.

Heinrich Luftschitz, Dresden, *Herstellung von Schmelzzement, hydraulischen Zuschlägen u. dgl.*, durch Niederschmelzung von Gemischen aus Aschen u. Hochofenschlacken. — Das Verf. gestattet durch richtige Auswahl der Mengen der Bestandteile

die Verwertung jeder Art von Asche. (**D. R. P. 429 649** Kl. 80b vom 9/11. 1924, ausg. 2/6. 1926.) KÜHLING.

Thomas Rigby, London, *Herstellung von Zement nach dem Naßverfahren.* (**D. R. P. 429 650** Kl. 80b vom 8/12. 1922, ausg. 1/6. 1926. E. Priorr. 19/12. 1921, 3/5. u. 16/9. 1922. — C. **1924**. I. 2734.) KÜHLING.

Austro-American Magnesite Company (Österreichisch-amerikanische Magnesitgesellschaft G. m. b. H.), Radenthein, Kärnten, *Herstellung von mit Magnesiumchlorid -und Magnesiumsulfatlösung reaktionsfähiger, raumbeständiger Magnesia.* **D. R. P. 430 276** Kl. 12m vom 10/4. 1924, ausg. 14/6. 1926. Oe. Prior. 22/5. 1923. — C. **1926**. I. 1694.) KAUSCH.

Soc. an. des Chaux et Ciments de Lafarge et du Teil, Viviers, Frankreich, *Aluminiumzement.* Die Zus. der Rohstoffe, die nicht rein zu sein brauchen, kann innerhalb weiter Grenzen schwanken; sie sollen 0—5% SiO_2, 40—55% Al_2O_3, 10—25% Fe_2O_3 u. 20—40% CaO enthalten. Die Rohstoffe werden sehr fein gepulvert u. auf unterhalb des Sinterpunktes gelegene Tempp., vorzugsweise auf 1000—1100° erhitzt. (**E. P. 250 246** vom 31/3. 1926, Auszug veröff. 12/6. 1926. Prior. 4/4. 1925.) KÜHL.

N. Schüller, Ehrenbreitenstein, *Künstliche Steine.* Gebrauchter Sand wird, gegebenenfalls unter Zusatz von Bindemitteln u. Quarzkörnern mit $Ca(OH)_2$ gemischt u. die Mischung der Einw. von überhitztem Dampf, h. Gasen oder h. Luft ausgesetzt. Dabei soll der Sand rasch in Tridymit übergehen. (**E. P. 249 543** vom 18/3. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 20/3. 1925.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

P. Boischot, *Mitteilungen über die Mischungen von Harnstoff mit Phosphorsäure- und Kalidüngemitteln.* Harnstoff kann mit den meisten P_2O_5- u. K_2O-Düngemitteln gemischt werden, mit Ausnahme von Superphosphat, Sylvinit u. unreinem KCl, welche feuchte bezw. pastenartige Mischungen geben. Reines KCl kann mit Harnstoff gemischt werden. Ätzkalk u. Thomasmehl bewirken einen N-Verlust von 2—3%, so daß Mischungen mit ihnen nicht lange aufbewahrt werden dürfen. (Ann. science agronom. **43**. 45—50.) GRIMME.

F. Münter, *Über Asahipromoloid.* In Japan konnte man mit Asahipromoloid (kolloidalem Mg-Silicat) bei den verschiedenen Kulturpflanzen beträchtliche Ertragssteigerungen erzeugen. Topfverss. zu Lupinen, Salat u. Möhren, sowie Feldverss. in Lauchstädt zu Zuckerrüben konnten in keinem Falle eine die einfache mittlere Schwankung übersteigende Mehrerträge erzielen. Es kann somit zu einer Anwendung von Asahi-Promoloid auf den besseren Böden Deutschlands nicht geraten werden. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. **5**. 272—74. Halle [Saale], Agrikulturchem. Vers.-Station.) GRIMME.

F. E. Denny, *Einwirkung von Thioharnstoff auf die Sprossungshemmung und bei der Kartoffel auf die „apikale Dominanz".* 4%ig. Thioharnstofflsg. veranlaßt nach 1-std. Einw., daß aus einem „Auge" der Kartoffel häufig bis zu 5 Sprossen ausgetrieben werden. Von anderen untersuchten Agenzien zeigten nur noch Thiocyanate diese spezif. Wrkg. Diskussion der prakt. Bedeutung der Erscheinung u. der Wechselwrkg. zwischen basalen u. apikalen Sprossen. (Botanical Gazette **81**. 297—33. Boyce Thompson Inst. f. Plaut Res. Yonkers.) TRÉNEL.

D. Prianischnikow und **M. Domontowitsch**, *Das Problem einer tauglichen Nährlösung.* Vff. besprechen die Nachteile der Hellriegelschen Nährlsg. mit einer Rk. p_H 3,6—3,7, die während des Wachstums neutralisiert wird. Die Nährlsg. der Vff. ist für Flachs u. Kresse besser, für Lupinen u. Erbsen weniger geeignet als die Hellriegelsche. Da die Pflanzen den NH_4-Stickstoff schneller assimilieren als den Nitrat-N, wird der p_H dieser Nährlsg. von 7 nach 4 in 10 Tagen verschoben. Werden NH_4NO_3- u. NH_4Cl-Lsgg. jedoch mit HCl angesäuert, so tritt eine geringe Ernied-

rigung der Acidität ein (von p_H 3,7 nach 4,2 z. B.). — Der Einfluß der verschiedenen Pflanzen — Hafer, Mais, Erbsen, Klee, Bohnen, Buchweizen — auf die Rk. von $NaNO_3$-, NH_4NO_3- u. NH_4Cl-Lsgg. (mit KH_2PO_4 als KP-Quelle) war qualitativ fast gleich. Die genannten Pflanzen — mit Ausnahme des Buchweizens — alkalisierten die schwachsaure $NaNO_3$-Lsg. (von p_H 5,5 nach p_H 7,4 im Maximum) die Leguminosen drückten die Acidität der NH_4NO_3 u. NH_4Cl Lsgg. von p_H 5,5 auf p_H 3,6 herauf u. gingen dann ein; am unempfindlichsten gegen Acidität erwies sich Buchweizen. Diskussion der Pufferwrkg. von sekundären u. tertiären Phosphaten in physiolog.-sauren Medien. (Soil Science **21**. 327—48. Agrik.-Akad. Petersburg.) Trénel.

Maria Bach, *Die Zersetzung des Stalldüngers im Boden und seine Ausnutzung durch Pflanzen.* I. Die hauptsächlichste Oxydation des Stalldüngerkohlenstoffs (etwa 75%/$_0$ der gesamten zugeführten Kohlenstoffmenge) hat im ersten Jahr nach der Düngung stattgefunden. In der wärmeren Jahreszeit zersetzen sich die organ. Bestandteile rascher als in der kälteren. Die einzelnen Bodenarten verhalten sich bei der Oxydation verschieden: im Kalkboden geht die Zers. der organ. Stoffe langsamer vor sich als in anderen Bodenarten, in Sand-, Ton- u. Schieferböden dagegen schneller. Die Pentosane nehmen sehr schnell ab, die Lignine zersetzen sich langsam. — II. Von den im Stalldünger enthaltenen Nährstoffen nimmt der gesamte wie der leichtlösliche Stickstoff bald nach der Düngung, die in 1%ig. Citronensäure lösliche Phosphorsäure in geringem Maße ab u. hält sich dann ziemlich beständig auf gleicher Höhe. Das in 1%ig. Citronensäure lösliche Kali erleidet eine allmähliche Abnahme, die wohl auf Versickern in den Untergrund oder auf festere Bindung durch den Boden zurückgeführt werden muß. Die mit Rüben u. Roggen bepflanzten Böden zeigen nach der Aberntung dieser Früchte einen geringeren Gehalt an den leichtlöslichen Nährstoffen als die unbepflanzten Böden. — III. Roggen u. Rüben lieferten nach Stallmistdüngung den doppelten Ertrag als ohne Stalldüngung. IV. Der Stickstoff des Stalldüngers ist in den ersten zwei Jahren von Rüben u. Roggen zusammen zu rund 30%, die Phosphorsäure zu 20%, das Kali zu 50% ausgenutzt worden. (Landw. Vers.-Stat. **104**. 245 bis 284. Münster i. W.) Winkelmann.

F. L. Duley, *Der Verlust von löslichen Salzen im Ablaufwasser.* Während eines Jahres verfolgt Vf. analyt. den Salzgehalt des Ablaufwassers nach jedem Regenfall. Bei 45,2 inches Niederschlagshöhe wurden „per acre“ 166,8 Pfund Gesamtsalze fortgeführt, wenn die Parzelle mit Weizen u. Klee bestanden war. Wurde der Boden 4 inches tief umgegraben u. als Brache liegen gelassen, so stieg der Verlust auf 380,1 Pfund an. Ca u. S wurden am stärksten ausgewaschen, im Maximum rund 26 Pfund in beiden Fällen. Die Verluste an N, Mg, Na u. P waren so gering, daß sie ohne prakt. Interesse sind; auch der Verlust an K ist verhältnismäßig klein; doch wurden aus einem Rasenboden 9 Pfund K ausgewaschen. (Soil Science **21**. 401—09. Kansas, Agric. Exp. Stat.) Trénel.

H. H. Bennett, *Vergleich der Eigenschaften von humiden-tropischen und humiden-amerikanischen Böden der gemäßigten Zone, mit besonderer Berücksichtigung der Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften.* Vf. bestimmte durch Bauschanalyse das Verhältnis $SiO_2/Al_2O_3 + Fe_2O_3$ in Tonböden aus Zentralamerika u. aus dem Südosten der U. St. In plast. Tonen der Tropen ist dieser Quotient größer, in den nichtplast, bröckligen jedoch kleiner als 2. Das gebundene W. ist dem Gehalt von Sesquioxyden linear proportional. Diese Beziehung trifft für die Tonböden der gemäßigten Klimaten der U. St. jedoch nicht zu, nur ein Boden entsprach der für die trop. Tonböden aufgefundenen Gesetzmäßigkeit, ein anderer annäherungsweise. (Soil Science **21**. 349—74. Bur. of Soils, U. S. Dep. of Agric.) Trénel.

W. H. Mac Intire, *Einfluß von Form, Bodentiefe, Feinheit von Kalk- und Magnesiagaben auf die Auslaugung von Calcium und Magnesium.* (Vgl. Soil Science **20**. 403;

C. **1926**. 1. 1474.) Vf. verfolgt in Lysimetern die Auslaugung von Ca u. Mg während 4 Jahre. Der Gesamtverlust ist bei $Ca(OH)_2$ u. bei Kalkstein, Dolomit — beide von der Feinheit eines 100 Maschinensiebes — der gleiche; nur im 1. Jahr gab Kalkhydrat die größten Verluste (bis 60% der Gabe). Die Unterbringungstiefe beschleunigt die Auswaschung. Angewendete Mengen: 2000 Pfund CaO auf 20 000 Zentner trocknen Boden. (Soil Science **21**. 377—91. Ag. Exp. Stat. Univ. Tennessee.) TRÉNEL.

H. K. Lewcock, *Über die anregende Wirkung von Phosphatdüngemitteln auf die Stickstoffbindung in südaustralischen Böden.* (Australian journ. of exp. biol. a. med. science **2**. 127—33. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 651. Ref. DOLL.) OPPENHEIMER.

A. Cauda, *Prüfung der Humifizierung.* Nachprüfung der Humifizierungsvorgänge in verschiedenen Bodenarten. Als Humusquelle dienten Getreidestroh u. Maisbrakteen, als Humusbildner Champignonpilze, fermentierter Tabak, Coprinusbazillen u. Torfbakterien. Generell wurde als Temp.-Optimum 50° festgestellt, in der Kälte hört die Humifizierung auf. Die schnellste Wrkg. zeigte Coprinus. Aus fermentiertem Tabak ließen sich große weiße Kolonien züchten, welche Mistgeruch erzeugen, Coprinus bildet paraffinähnliche Kolonien, welche NH_3 abgeben. Aus Torf wurden kleine weiße, rötliche u. gelbbraune Kolonien erhalten, welche sehr stark humifizieren u. den Erdgeruch der Rübe zeigen. (Staz. sperim. agrar. ital. **59**. 99—105. Asti.) GRIMME.

M. v. Wrangell, *Über Bodenphosphate und Phosphorsäurebedürftigkeit.* I. Bestimmend für die P_2O_5-Versorgung der Pflanzen im Boden sind die P_2O_5-Konz. der Bodenlsg., die Geschwindigkeit, mit welcher nach gestörtem Gleichgewicht zwischen Boden u. Bodenlsg. dasselbe wieder erreicht wird u. der Gesamtvorrat an l. P_2O_5 im Boden. Die Konz. der Bodenlsg. an P_2O_5 ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil es sich nicht um ll. Ionen handelt, welche durch genügend W. in kurzer Zeit völlig in Lsg. gehen, sondern um einen Stoff, dessen Aufschlußgeschwindigkeit außer von W. von der Ggw. oder Abwesenheit anderer Ionen abhängig ist. Der Gehalt der Bodenlsg. an P_2O_5 ist in verschiedenen Bodenarten sehr wechselnd. Er kann bis auf 0,02 mg im Liter sinken (rohe Untergrundböden u. nährstoffarme Moorböden) u. bis 2 mg im Liter u. darüber betragen (humöse Sandböden u. reiche Kompostböden). Mittelwert 0,1—0,6 mg im Liter. Der P_2O_5-Gehalt der Bodenlsg. ist eine Funktion des Gehaltes an W., er steigt mit steigendem W.-Gehalt u. sinkt mit fallendem. Die Konz. der Bodenlsg. hängt in weit größerem Maße von den Absorptionskräften des Bodens ab als von der chem. Natur seiner Phosphate. Sie wird vor allem beeinflußt durch die Ggw. von Ätzkalk. Die Erhöhung der P_2O_5-Konz. mit steigendem W.-Gehalte steht in Widerspruch zur Gesetzmäßigkeit chem. Lsgg. u. ist nur durch die Annahme von Zers. bezw. Veränderung der Substanz zu erklären. Die Jahreszeit ist kaum von Einfluß auf den P_2O_5-Gehalt des Bodens. Veränderung der Rk. bewirkt Veränderung des P_2O_5-Gehaltes der Bodenlsg. Alkal. Böden reagieren auf stark verd. Säuren mit Erhöhung des P_2O_5-Gehaltes, in sauren Böden mobilisiert Alkali P_2O_5. — Für die Versorgung der Pflanze mit P_2O_5 ist die Geschwindigkeit wichtig, mit welcher nach Verd. der Lsg. oder nach Entnahme durch die Pflanze das Gleichgewicht zwischen Boden u. Bodenlsg. wieder hergestellt ist. Die Geschwindigkeit ist groß in leichten, absorptionsschwachen, gering in schweren, absorptionsstarken Böden. Am bestimmendsten für die P_2O_5-Versorgung der Pflanze ist jedoch der absol. Gehalt des Bodens an l. P_2O_5. Sein Wert läßt sich experimentell bestimmen durch andauerndes Extrahieren einer kleinen Bodenmenge u. rechnerisch bestimmen aus der Konzentrationsabnahme von 2—3 aufeinanderfolgenden Extraktionen nach der Formel $x = a\,[1 + b/a + (b/a)^2 + (b/a)^3 \ldots]$, wobei a die mg P_2O_5 der ersten, b die mg P_2O_5 der zweiten Extraktion bedeutet. Daraus ergibt sich $x = a^2/(a - b)$. Der so bestimmte Vorrat an in W. l. P_2O_5 läßt sich in Parallele bringen zu dem durch NEUBAUERS Keimpflanzen entzogenen P_2O_5. Diese Übereinstimmung drückt sich

in einzelnen Fällen sogar zahlenmäßig aus. — Die Pflanzenwurzeln u. -haare durchdringen nicht allein das kapillar festgehaltene Bodenwasser, sondern sind auch imstande, aus den die Bodenteilchen umschließenden Fl.-Lamellen u. aus dem Gelw. P_2O_5 zu entnehmen. Der Gesamtvorrat an in W. l. P_2O_5 ist deshalb für die P_2O_5-Versorgung bestimmender als die Konz., welche nur in extremen Fällen (> 0,05 mg) für den Ertrag bestimmend wirkt, weil in den sehr verd. Lsgg. die osmot. Arbeit der Pflanze zu groß wird. — Verss. an einem rohen Untergrundboden zeigen, daß unter dem Einfluß von Bodenbearbeitung, Anbau u. Organismentätigkeit P_2O_5 mobilisiert wird. Dieser Vorgang wird als *Autolyse des Bodens* bezeichnet. Er bedeutet nicht Verarmung, sondern Anreicherung an Pflanzennährstoffen. — Der Boden stellt eine durch feste M. verdickte Fl. dar, bei welcher in der Hauptsache keine schnelle Durchmischung wie bei Lsgg., sondern eine Oberflächenwrkg. wie bei Gelen stattfindet. Verss. mit Pflanzen in ständig fließenden Lsgg. ergaben, daß die Konz., bei der aus osmot. Gründen keine P_2O_5-Aufnahme mehr durch die Pflanze stattfindet, unterhalb 0,1 mg P_2O_5 im Liter liegt; in den meisten Fällen liegt sie wohl bei 0,03 mg im Liter. Die Pflanzensäfte weisen dagegen bedeutend höhere P_2O_5-Konz. auf, ca. 200 bis 500 mg gel. P_2O_5 im Liter. Zugabe von Elektrolyten fällt diese P_2O_5, welche wahrscheinlich am Eiweißmolekül gebunden u. kolloidal gel. ist, mit dem Eiweiß zusammen aus. Der Gegensatz zwischen P_2O_5-Konz. in Bodenlsg. u. Zellsaft zwingt zu der Annahme der Änderung der Lösungsform in der Plasmahaut, also Überführung von PO_4-Ionen in kolloidale Lsg., oder einer größeren Löslichkeit von P_2O_5 in der semipermeablen Membran (Plasmahaut) als in W. (Landw. Jahrbb. **63**. 627—68. Hohenheim, Pflanzenernährungsinst.) GRIMME.

M. v. Wrangell, *Colorimetrische Methode zur schnellen Bestimmung von Phosphorsäure in sehr verdünnten Lösungen.* II. (Vgl. vorst. Ref.) Nach Besprechung des Schrifttums wird auf Grund eigener Verss. folgende Methode vorgeschlagen: 90 ccm Phosphatlsg. (= 0.01—0,04 mg P_2O_5) werden mit 1,5 ccm Molybdänlsg. (konz. H_2SO_4 + 10%ig. Ammonmolybdatlsg. 1 : 1) u. 0,75 ccm frisch bereiteter 1%ig. $SnCl_2$-Lsg. versetzt, auf 100 ccm aufgefüllt u. durchgeschüttelt. Bei Lsg. mit weniger als 0,01 mg P_2O_5 nimmt man nur die Hälfte der Reagenzien. Die Blaufärbung erfolgt sofort, das Maximum ist meistens in 5 Min. erreicht. Die Vergleichslsg. enthält pro 10 ccm 0,02 mg P_2O_5. Colorimetr. Vergleich mit dem Tauchcolorimeter von LAUTENSCHLÄGER. Die Vergleichslsg. soll in der P_2O_5-Konz. möglichst wenig von der zu bestimmenden Lsg. abweichen, auch soll sie, wenn möglich, auf gleiche Acidität gebracht werden. Wichtig ist die Abwesenheit oxydierender Substanzen, außerdem soll die Lsg. nicht filtriert, sondern zentrifugiert sein. — Die Angaben DÉNIGÈS', daß As u. SiO_2 die Blaufärbung positiv beeinflussen, F dagegen negativ, wurden nachgeprüft. 150 mg NH_4F im Liter bringen die Bläuung verd. P_2O_5-Lsgg. (0,1 mg P_2O_5 im Liter) vollständig zum Verschwinden u. nehmen konzentrierteren P_2O_5-Lsgg. 80—90% der Bläuung. Borsäure hebt die schädliche Wrkg. von F-Salzen auf, jedoch bedarf es hierzu 25 Moll. H_3BO_3 auf 1 Mol. F. In Bodenlsgg. hat die Anwesenheit von F wenig Bedeutung, da hier nur das wl. CaF_2 in Frage kommt. SiO_2 bewirkt Bläuung. Aus 2 g kolloidaler $SiO_2 = Si(OH)_4$ wurden durch anhaltendes Schütteln 20 mg SiO_2 gel., welche die gleiche Färbung auslösten wie 0,001 mg P_2O_5. Die Färbung fällt also noch in die Fehlergrenze für P_2O_5. Sehr erhebliche Fehler dagegen ruft die SiO_2 des Rhenaniaphosphats hervor, so daß sich die P_2O_5 im Rhenaniaphosphat erst nach Abscheiden der SiO_2 durch Abdampfen mit HCl colorimetr. bestimmen läßt. Die SiO_2 der Rohphosphate u. des Thomasmehls hat nicht diese positive Wrkg. — As ruft die gleichstarke Bläuung hervor wie P_2O_5, Maximum nach 3/4 Stdn. Es empfiehlt sich vor Ausführung der Rk. eine Vorprüfung auf As mittels $HgCl_2$-Papier. (Landw. Jahrbb. **63**. 669—75. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) GRIMME.

M. v. Wrangell und **E. Koch**, *Die Löslichkeitsgrenze in ihrer Anwendung auf tertiäre Phosphate.* III. (Vgl. die vorst. Reff.) Die Löslichkeit eines Körpers steht im Zusammenhange mit der Krümmung seiner Oberfläche. Man hat deshalb merkliche Effekte im Löslichkeitsunterschiede erst bei Körpern von der Größenordnung eines μ zu erwarten. Die erhöhte Wrkg. eines Düngemittels bei zunehmendem Feinheitsgrade ist somit zurückzuführen auf die größere Lösungsgeschwindigkeit, die schnellere Diffusion u. den besseren Kontakt mit den Pflanzenwurzeln. Bei der Einw. von W. auf tertiäre Phosphate hat man es nicht mit Lösungsvorgängen, sondern mit Zers.-Vorgängen zu tun. Bei Lösungsverss. mit tertiären Ca-, Al- u. Fe-Phosphaten war ein Gleichgewicht zwischen fester u. fl. Phase nicht zu erreichen, wohl aber bei krystallisiertem $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22\,H_2O$ in kurzer Zeit. Aus der Phasenlehre läßt sich beweisen, daß bei Einw. von W. auf Calciumphosphate B. von 3 Ionenarten verschiedener Säurestärke auftreten kann — PO_4''', HPO_4'', H_2PO_4' —, die sich mit den Ionen des W. in ein hydrolyt. Gleichgewicht setzen. Hieraus folgt, daß sich beim Auflösungsvorgange eines Bodenkörpers die Acidität ändert, bezw. daß umgekehrt durch Zusatz von Säure der Bodenkörper verändert wird. Je saurer eine Lsg. ist, desto höher ihr Gehalt an Ca-Phosphat, während der Gehalt an Al- u. Fe-Phosphat mit zunehmender OH-Konz. steigt infolge der geringeren Löslichkeit der betreffenden Hydroxyde. Mg-Phosphat steht in der Mitte dieser Extreme. — Das Endresultat der hydrolyt. Zers. schwerl. Phosphate hängt wesentlich ab von der Natur der Base des Phosphats, bei der Einw. von Säuren von der spezif. Wrkg. des Säureanions, bei der Einw. von Basen von der spezif. Wrkg. des Kations. Letzteres zeigt sich besonders bei NaOH u. $Ca(OH)_2$. In gleichem Sinne wirken saure bezw. bas. Salze. Vergleichende Verss. mit äquivalenten Mengen $CaCl_2$ u. $CaCO_3$ auf $Ca_3(PO_4)_2$ ergaben, daß $CaCO_3$ der Auflsg. stärker entgegen wirkt als $CaCl_2$. Dieser Vorgang, welcher sich durch das Massenwirkungsgesetz nicht erklären läßt, läßt sich deuten als Folge der gegenseitigen Abschwächung bezw. Aufhebung der hydrolyt. Dissoziation von $Ca_3(PO_4)_2$ u. $CaCO_3$; während die Hydrolyse des $Ca_3(PO_4)_2$ zu saurer Rk. führt, bewirkt die des $CaCO_3$ alkal. Rk. — Bei Schüttelverss. mit $Mg_3(PO_4)_2$ bezw. tertiärem Al- u. Fe-Phosphat ergab sich durch $CaCO_3$ kaum eine Beeinträchtigung der Auflsg., bei Zugabe l. Ca-Salze dagegen verarmt die Lsg. an PO_4-Ionen infolge schnellerer B. von Ca-Phosphaten. Zugabe von $Ca(OH)_2$ unterdrückt das Auftreten von PO_4-Ionen beim Schütteln von Ca-, Mg-, Al- u. Fe-Phosphat mit W. prakt. vollständig. Gel. PO_4-Ionen werden durch Zugabe von Kalkwasser oder CaO prakt. quantitativ ausgefällt. — $(NH_4)_2SO_4$ u. NH_4Cl haben im Vergleich zu Alkalisalzen wie KCl u. $NaNO_3$ eine besonders stark lösende Wrkg. auf Ca-Phosphat. Diese Wrkg. steigt bei NH_4-Salzen mit steigender Konz., bei KCl u. $NaNO_3$ ist das Ansteigen der Konz. von nur geringer Wrkg. Sulfate lösen im allgemeinen stärker als die entsprechenden Chloride. (Landw. Jahrbb. **63**. 677—706. Hohenheim, Pflanzenernährungs-Inst., u. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) GRIMME.

M. v. Wrangell und **W. Haase**, *Über den Phosphorsäuregehalt natürlicher Bodenlösungen.* IV. (Vgl. die vorst. Reff.) Das Schrifttum über die Methoden zur Gewinnung natürlichen Bodenlsgg. wird krit. besprochen. Am besten bewährt sich die Herst. des Preßsaftes mittels hydraul. Presse. Nach Entfernung der obersten Schicht, eventuell nach Entfernung der Wurzelschicht, wird die Probe der Ackerkrume durch ein Sieb mit 2—5 mm Maschenweite gesiebt, in der Probe Gesamt-P_2O_5, H_2O u. ll. CaO bestimmt. Das Auspressen erfolgte in einer hydraul. Presse mit 75 000 kg Maximaldruck mit dem natürlichen feuchten Boden. Als Preßform diente ein mit zahlreichen 5-mm-Bohrlöchern versehene Stahlplatte, auf die ein 1,2 cm starker Stahlzylinder, dessen innerer Durchmesser 14,6 cm betrug, flüssigkeitsdicht paßte. Durch geeignete Einlagen aus Drahtnetz, Filtrierpapier, Filtertuch wird dafür gesorgt, daß nur die Bodenlsg. durch die Bohrlöcher treten kann. Der angewandte Druck betrug 280 bis

375 Atm. Das Ende der Pressung erkennt man am Konstantbleiben des erreichten Druckes. Dieser war bei Sandböden in 5 Min., bei humosen bezw. stark lehmigen Böden in $^1/_4$ Stde. erreicht. Die erhaltenen Lsgg. waren je nach Gehalt an Fe u. organ. Verbb. farblos oder gelb bis braun, meist durch feine suspendierte Teilchen mehr oder weniger getrübt. Die Trübungen wurden auszentrifugiert. Die klaren Zentrifugate, besonders die gefärbten, zeigten starken Tyndalleffekt, ein Beweis für die Ggw. von Kolloiden. Letztere lassen sich durch Elektrolyte ausflocken u. durch abermaliges Zentrifugieren entfernen. Kataphoret. Messungen ergaben negative Ladung der Kolloide, was auf ein Überwiegen von kolloidaler SiO_2 u. Humussubstanzen schließen läßt. Zum Ausflocken der Kolloide erwies sich ein Zusatz von 0,1—0,25 ccm n. H_2SO_4 auf 50 ccm Zentrifugat als sehr wirksam; das gleiche erreicht man, wenn auch nicht so quantitativ, mit Ultrafiltration. Die gereinigten Preßsäfte wurden auf ihren Gehalt an P_2O_5 geprüft mittels der colorimetr. Mo-Rk., welche noch 0,01 mg P_2O_5 quantitativ erfaßt. Es ergab sich, daß die P_2O_5-Konzz. der Bodenlsgg. verschiedener Böden innerhalb sehr weiter Grenzen variieren, während Schwankungen der Konz. der Preßsäfte eines Bodens in den verschiedenen Jahreszeiten kaum bemerkbar sind. Ein Zusammenhang zwischen gel. P_2O_5 im Preßsaft u. der Gesamtmenge an P_2O_5 des gleichen Bodens besteht nicht. Die P_2O_5-Konz. der Bodenlsgg. ist fast immer geringer als das Löslichkeitsprod. der in Frage kommenden tertiären Phosphate. Dieses wird erklärt durch das ähnliche Verhalten von Phosphatlsgg. unter Einw. sehr stark verd. Fe-, Al- u. SiO_2-Sole, sowie durch B. von swl. Tetraphosphat, da der P_2O_5-Gehalt einer Bodenlsg. sowohl durch Absorptionsvorgänge als durch chem. Fällung beeinflußt werden kann. — Durch Behandeln von Böden mit sehr verd. Säuren bezw. Alkalien läßt sich je nach der Natur des Bodens der P_2O_5-Gehalt der Bodenlsg. in sehr verschiedenem Sinne verändern, doch ist der Widerstand, den die Böden einer Änderung ihres p_H entgegensetzen, im allgemeinen sehr groß. Wss. Ausschüttelungen der Böden gestatten keinen Rückschluß auf die Konz. ihrer Preßsäfte. Bei den verschiedenen Böden war die Geschwindigkeit, mit welcher ein einmal gestörtes Gleichgewicht zwischen Boden u. Bodenlsg. wieder hergestellt wird, sehr verschieden. Bei einigen erhält man bei häufigem, aufeinanderfolgendem Auspressen u. Wiederanfeuchten stets die gleiche P_2O_5-Konz. der Bodenlsg., bei anderen beobachtet man zunächst eine starke Abnahme der P_2O_5-Konz. Die Wiederzunahme der Konz. erfolgt schnell in absorptionsschwachen, langsam in absorptionsstarken Böden. (Landw. Jahrbb. **63**. 707—38. Hohenheim, Pflanzenernährungs-Inst., u. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) GRIMME.

M. v. Wrangell und **L. Meyer**, *Untersuchungen über den „wurzellöslichen" Anteil der Bodenphosphorsäure. Ein Vergleich der Neubauermethode mit den Ergebnissen von Bodenpreßsaft-Untersuchungen.* V. (Vgl. die vorst. Reff.) Kritische Gegenüberstellung der Neubauerschen Keimpflanzenmethode mit der eigenen colorimetr. Preßsaftmethode. Die Keimpflanzenmethode geht direkt auf die Best. der Wurzellöslichkeit aus u. stellt die Frage der Versuchsanstellung direkt an die Pflanze. Die colorimetr. Preßsaftmethode stellt die Frage an das Medium, auf dem die Pflanze fußt, also an den Boden, um sich von hier aus über den Grad u. die Möglichkeit einer Wrkg. auf die Pflanze grundsätzliche Klarheit zu schaffen. Die Keimpflanzenmethode gibt Antwort auf die Frage, wie reagiert die Pflanze augenblicklich auf den Boden, nicht aber auf die Frage, wie verhält sich der Boden in bezug auf nutzbares P_2O_5-Kapital. Die Voraussetzungen der Neubauermethode können in kurzer Zeit durch natürliche Einflüsse oder künstliche Maßnahmen (z. B. Bodenbearbeitung, Meliorationen, Temp., W., Mikroflora, Düngung usw.) weitgehend verändert werden, so daß neue Unterss. notwendig sind. Die Preßsaftmethode dagegen schaltet den Faktor Pflanze aus, sie gestattet einen Einblick in den vorliegenden Charakter des Hauptfaktors des Pflanzenwachstums, des Bodens u. gibt Aufschluß

über die sich unter verschiedenen Bedingungen darbietenden Möglichkeiten in bezug auf verwertbares P_2O_5-Kapital. — An eingehenden Verss. wird gezeigt, wie der Ausfall der Neubauermethode durch Qualität des Saatgutes, Temp. u. Beleuchtung beeinflußt wird. Viel wichtiger ist die Einstellung der Wasserversorgung der Keimpflanzen auf natürlichen Wassergehalt u. Wasserkapazität des Bodens. Vergleichende Unterss. verschiedener Böden nach beiden Methoden ergaben, daß Analogien bestehen zwischen Wurzellöslichkeit der Boden-P_2O_5 u. P_2O_5-Konz. der natürlichen Bodenlsg. Weitere Verss. ergaben, daß Zuführung ll. Düngungs-P_2O_5 sich je nach der Natur des Bodens (Absorptionsfähigkeit, Sättigungsgrad an P_2O_5) in der P_2O_5-Konz. der Bodenlsg. sehr verschieden äußern kann.

Unterss. über den Einfluß des W.-Gehaltes eines Bodens auf die P_2O_5-Konz. der Bodenlsg. Mit steigendem W.-Gehalt einer gleichen Menge Trockenkompostboden steigt die P_2O_5-Konz. der Bodenlsg. zunächst annähernd proportional der W.-Gehaltssteigerung. Oberhalb eines W.-Gehaltes von 200% scheint das Konz.-Maximum erreicht zu sein. Trocknung dieses Kompostbodens bewirkt sofortiges Verschwinden von P_2O_5-Ionen aus der Bodenlsg. Beim Wiederanfeuchten werden nach kurzer Zeit die ursprünglichen P_2O_5-Werte wieder erreicht. Bei humosen u. lehmigen Sandböden zeigten sich analoge Verhältnisse, bei schweren Lehmböden wurde keine vollkommene Analogie erreicht infolge der sehr geringen Geschwindigkeit der Aufhebung des gestörten Gleichgewichtszustandes zwischen Boden u. Bodenlsg. Jedoch tritt auch hier nach Anfeuchtung oberhalb der Wasserkapazität deutliche Steigerung der P_2O_5-Konz. ein. — *Einfluß einer Mischung von Boden mit Sand nach Neubauer auf den P_2O_5-Gehalt der Bodenlsg.* Quarzsand, trocken dem Boden beigemischt, setzt H_2O-Gehalt u. P_2O_5-Konz. herab. Zufügen von W. zur Mischung Boden + Sand bis zur Wiederherst. des ursprünglichen W.-Gehaltes bewirkt innerhalb 24 Stdn. ursprüngliche P_2O_5-Konz. Auch in Mischung Kompostboden + Sand erzeugt steigender W.-Gehalt sehr starke Steigerung der P_2O_5-Konz. der Preßlsg. Mit steigendem W.-Gehalte des Kompostbodens findet Mehraufnahme von P_2O_5 durch die Keimpflanzen statt. Es besteht somit Parallelität zwischen P_2O_5-Entzug durch die Pflanze u. P_2O_5-Konz. des Preßsaftes unter dem Einflusse steigenden W.-Gehaltes des Bodens. — Durch Extraktion des Kompostbodens mit W. läßt sich allmählich ein Konz.-Minimum an P_2O_5 erreichen, etwa 0,1 mg je Liter. Die Konz.-Zunahme einer Bodenlsg. unter dem Einfluß steigender W.-Gaben läßt sich am besten dadurch erklären, daß gewisse Formen der P_2O_5, wahrscheinlich die absorptiv festgehaltenen, durch Veränderung der mechan. Struktur des Bodengefüges u. seiner feinsten Teilchen in Lsg. gehen. Auswertung der erkannten Verhältnisse an der Hand von Beispielen. (Landw. Jahrbb. **63**. 739—75. Hohenheim, Pflanzenernährungs-Inst.) GRIMME.

E. Blanck und **F. Alten**, *Vegetationsversuche mit Sericit als Kaliquelle, ein Beitrag zur Frage der Ausnutzung des silicatisch gebundenen Kalis durch die Pflanze.* Es wurden in Sandkultur mit St. Andreasberger Sericit als Kaliquelle u. Senf als Versuchspflanze Vegetationsversuche ausgeführt, deren Ergebnisse eindeutig erwiesen, daß Sericit keinen fördernden Einfluß auf die Pflanzenprod. hat. (Landw. Vers.-Stat. **104**. 237 bis 243. Göttingen.) WINKELMANN.

S. Marcovitch, *Die Fluorsilicate als Insektenvertilgungsmittel.* Als Insektenvertilgungsmittel kommen vor allem Kieselfluornatrium u. -calcium in Frage; ersteres als 75%ig. Ware eingestellt mit kolloidaler Tonerde. Infolge der höheren Löslichkeit ist das Na-Salz giftiger als das Ca-Salz. Angaben zur Herst. von brauchbaren Spritzmitteln im Original. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 572—73. Knoxville [Tenn.].) GR.

—, *Die arsenhaltigen Insektenvertilgungsmittel. Calciumarsenat, Bleiarsenat, Pariser-grün (Schweinfurter Grün).* Zusammenfassende Erörterung an Hand des in der Hauptsache nordamerikan. Schrifttums der Darst. (vgl. LLOYD u. KENNEDY, Chem. Metallurg. Engineering **32**. 624; C. **1925**. II. 1625) u. Unters. dieser Mittel in Ergänzung u. Er-

weiterung der Ausführungen FRYDLENDERS über das Ca-Arsenat (Rev. des produits chim. **28**. 109; C. **1925**. I. 2111.) (Rev. des produits chim. **29**. 325—31.) RHLE.

Edward B. Meigs und **H. T. Converse**, *Der Energiebedarf der Milchkühe.* I. *Die zum Lebensunterhalt der Milchkühe im Futter notwendigen Energiemengen.* Diskussion der Frage, welche Nährstoffe erforderlich sind, um Milchkühe bei gleichem Körpergewicht zu haltem. Die Frage ist von HAECKER, von ARMSBY u. von EIKEN behandelt worden. Vff. finden sich mit ihren Verss. in Übereinstimmung mit letzterem. (Journ. of dairy science **8**. 177—95. 1925; Ber. ges. Physiol. **34**. 656—57. Washington, Research laborat., bureau of dairying. Ref. HONCAMP.) OPPENHEIMER.

Edward B. Meigs, William A. Turner, T. Swann Harding, Arthur M. Hartman und **Fred M. Grant**, *Calcium- und Phosphormetabolismus bei Milchkühen.* Bericht über *Fütterungsverss.* mit Milchkühen. Es wurde festgestellt, daß ungefähr 20% des in Futter verabreichten CaO verwertet wird, einerlei, ob CaO-armes Timoteeheu, oder CaO-reiches Alfalfaheu verfüttert wurde. Beigabe von Lebertran ist ohne Einfluß auf die CaO-Ausnutzung. Die Phosphorausnutzung läuft ungefähr der des CaO parallel, wobei auf 2 CaO ca. 1 P kommt. (Journ. Agricult. Research **32**. 833—60.) GR.

F. Honcamp und **W. Schramm**, *Untersuchungen über die Zusammensetzung und Verdaulichkeit von Gerste und deren Mahlabfällen.* Es wurde Gerstenschrot, Gerstenfuttermehl, 1., 2. u. 3. Schälabfall u. Mischschälabfall auf Zus. u. Verdaulichkeit untersucht. Die Resultate sind in ausführlichen Tabellen angegeben. Für die Fütterungsverss. wurden Hammel verwendet. Gerstenschrot stellte das wertvollste Futterprod. dar, Schälabfall I u. II hatten den geringsten Futterwert. Schälabfall III enthält viel Keimsubstanz u. ebensoviel Stärke wie Gerstenfuttermehl. Der Mischschälabfall besitzt entsprechend dem Mischungsverhältnis 10 : 8 : 5 wenig Nährwert. (Landw. Vers.-Stat. **104**. 297—312. Rostock i. Meckl.) WINKELMANN.

S. Winogradsky, *Über die Diagnostik der Eignung des Bodens zur Stickstofffixierung.* Es werden 5 Methoden zusammengestellt: 1. Vorprüfung. 50—100 Körnchen Erde werden auf eine Silicogelplatte von 9 cm Durchmesser ausgesät. Bei akt. Erde erscheinen Azotobacterkolonien im Laufe von 48 Stdn. bei 30° um 25—50% der Körnchen, bei wenig akt. zögernder (erst am 4. oder 5. Tage) u. weit spärlicher. — 2. Man versetzt 50 g Erde mit 0,5 g Mannit. Nach 48 Stdn. bei 30° zeigt mkr. Prüfung bei akt. Erde eine spontane Kultur von Azotobacter, wenig akt. erst später, inakt. gar nicht. — 3. Die mit 5% Stärke versetzte Erde wird zur Platte verarbeitet. Bei akt. Erde sind nach 48 Stdn. bei 30° zahlreiche Kolonien (mehrere Zehner pro qcm) vorhanden. — 4. 1 g Erde (Trockengewicht) wird auf eine Silicogelplatte von 20 cm Durchmesser ausgebreitet. Nach 48 Stdn. bei 30° mit akt. Erde 800—1000 Kolonien pro qcm. — 5. Best. des fixierten N auf der großen Platte; akt. Erde bindet auf Kosten von 2 g Mannit 20 mg N in 120 Stdn. — Wenn man sicher gehen will, soll man die Probe mit der Spontankultur mit derjenigen der großen Platte (4) kombinieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1061—63.) SPIEGEL.

Hermann Hilbert, Neuß a. Rh., *Erhöhung der Erzeugung und des Phosphorsäuregehaltes der Thomasschlacke* nach Patent 418102, dad. gek., daß an Stelle von reinem Kalkphosphat ein Gemisch von Kalkphosphat mit CaO verwendet wird. — Die Rückphosphorung des Fe wird verhindert. (**D. R. P. 429 767** Kl. 18b vom 23/9. 1925, ausg. 2/6. 1926. **Zus. zu D. R. P. 418 102; C. 1926. I. 219.**) KÜHLING.

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann, Elsaß, *Natriumcyanid aus Kalkstickstoff o. dgl.* Ein Gemisch von Kalkstickstoff oder einem anderen Erdalkalisalz des $CN \cdot NH_2$ mit Soda u. einem Erdalkalicarbid, vorzugsweise CaC_2, wird auf Tempp. von 450—550° erhitzt u. das Erzeugnis ausgelaugt. (**Schwz. P. 113 732** vom 18/11. 1924, ausg. 1/3. 1926. F. Prior. 24/11. 1923.) KÜHLING.

Naturdünger G. m. b. H., Hamburg, und **Johannes Benedict Carpzow**, Börnsen b. Bergedorf, *Herstellung eines Düngemittels*, 1. darin bestehend, daß die Schlämme bezw. Abwässer der Bergwerksschächte mit Torf oder ähnlichen humosen Stoffen aufgenommen u. alsdann bei niedriger Temp. getrocknet werden. — 2. Verf. nach Anspruch 1, darin bestehend, daß das Gemisch mit einer geeigneten Mikrofauna besetzt u. zur Reife gebracht wird. — Durch Beifügung geeigneter Stoffe können streufähige Erzeugnisse erhalten werden. (**D. R. P. 429 479** Kl. 16 vom 23/2. 1923, ausg. 27/5. 1926.) KÜHLING.

Frank H. Goulette, Manila, übert. von: **Fred Anderson**, Vallejo, V. St. A., *Schädlingsvertilgungsmittel*, bestehend aus Talkum, Kaolin, Salicylsäure, Menthol, Campher u. Schwefel. (**A. P. 1 581 825** vom 2/2. 1925, ausg. 20/4. 1926.) KÜHLING.

Josef Brülhart, Sensebrücke b. Wünnewil (Freiburg, Schweiz), *Ungeziefervertilgungsmittel*, bestehend aus Teer, Tabakextrakt, Na_2CO_3 u. Harzseife. — Das Ganze wird mit W. verd. Das Mittel dient zur Vertilgung des Ungeziefers der Haustiere, ohne deren Haut u. Haare zu schädigen. (**Schwz. P. 114 863** vom 22/12. 1925, ausg. 16/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Friedrich Körber, *Über Ätzfärbungen von Eisen-Siliciumlegierungen.* Vf. hat Verss. über die Ätzfärbungen an Fe-Si-Blechen, die mit Hilfe heißer Natriumpikratlösung hervorgerufen wurden, ausgeführt. Unter der Voraussetzung, daß Al u. Sn nicht vorhanden sind, geben diese Färbungen ein gutes u. schnelles Mittel in die Hand, um den ungefähren Si-Gehalt einer Legierung zu bestimmen, insbesondere aber, um Si-haltiges von Si-freiem Material zu unterscheiden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 267—74. Düsseldorf.) LÜDER.

Franz Wever, *Über zwei Beispiele rückläufiger Umwandlungskurven in anisotropen binären Systemen.* Vf. hat über den Verlauf der A_3- u. der A_4-Umwandlung in den binären Systemen *Fe-Si* u. *Fe-Sn* therm. Verss. ausgeführt. Dabei stellte sich eine Wahrscheinlichkeit dafür heraus, daß das γ-Feld durch eine geschlossene Kurve abgegrenzt wird. Hieraus ergeben sich 2 Möglichkeiten: 1. auf der Grenzlinie befindet sich ein monovarianter Tripelpunkt, bei dem die Fe-Mischkrystalle α, γ u. δ im Gleichgewicht sind. 2. das γ-Feld wird durch einen stetigen Kurvenzug ohne Tripelpunkt begrenzt, was die Identität von α- u. δ-Fe bedeuten würden. Dies ist durch Heißätzungen u. magnet. Messungen, sowie auch Röntgenunterss. anderer Forscher sehr wahrscheinlich gemacht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 294—307. Düsseldorf.) LÜDER.

K. Schönert, *Beitrag zum System: Eisen-Sauerstoff.* Auf Grund der vorhandenen Literatur stellt Vf. das Diagramm Fe—O auf, soweit die Phasen unzersetzt schmelzen (bis zur Konz. FeO). Der F. des FeO liegt bei 1380°. Die Löslichkeit von O_2 in flüssigem Fe beträgt 0,21%, wodurch der F. auf 1509° herabgesetzt wird. Die Mischungslücke liegt zwischen 0,21 u. 21% O_2, die Erstarrung der O_2-reichen Schmelze bei 1371°. Im festen Zustande lösen schätzungsweise: das α-Fe 0,03% O_2, das β-Fe 0,13% O_2, das γ-Fe 0,15—0,19% O_2. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 220—25. Bochum.) LÜ.

Kotaro Honda und **Hikozo Endo**, *Die Volumenänderung von Gußeisen beim Erstarren, nebst einer Kritik des Doppeldiagramms des Systems Eisen-Kohlenstoff.* Mit Hilfe eines eigens konstruierten App. zur Messung der Auftriebsänderung während des Erstarrens u. Schmelzens eines in einer inaktiven Flüssigkeit aufgehängten Metalles führten Vff. Verss. aus, um die Ursache der Ausdehnung des Gußeisens beim Erstarren festzustellen. Die inaktive Flüssigkeit war NaCl, dessen Dichte bei Tempp. zwischen 900 u. 1300° zunächst gemessen wurde. Dann stellten Vff. fest, daß sich reines Fe bei Erstarren zusammenzieht. Die Volumenzunahme von erstarrendem Gußeisen ist darauf zurückzuführen, daß das zunächst ausgeschiedene Fe_3C sich unter B.

von Graphit zersetzt. Unterbleibt diese Zersetzung, tritt Kontraktion ein. Aus der Beobachtung, daß sich beim Erstarren erst Fe_3C u. nicht Graphit ausscheidet, schließen Vff., daß das allgemein anerkannte Doppeldiagramm Fe—C nicht aufrecht erhalten werden kann. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 238—52. Sendai [Japan].) LÜDER.

Franz Roll, *Abkühlungsversuche an verschiedenen Gußeisenproben.* An verschieden starken Gußstücken wird die Abkühlungsgeschwindigkeit, die Seigerung u. das entstandene Gefüge beobachtet. (Gießereiztg. **23**. 295—97. Würzburg.) LÜDER.

E. Zingg, *Die Diffusion des Kohlenstoffs in das α-Eisen.* Vf. ließ ein Gemisch von H_2, CO u. KW-stoffen auf *Stahlblech* bei Tempp. von 670—800° einwirken u stellte fest, daß dabei eine Diffusion des C in das α-Fe unter B. von Zementit stattfindet. Damit ist die Ansicht von FRY (Stahl u. Eisen **43**. 1039; C. **1923**. IV. 875) bestätigt, der zwischen reiner Diffusion, die nur bis zum Gehalt der gesätt. Mischkrystalle stattfindet, u. Reaktionsdiffusion, bei der der Gehalt der höchsten chem. Verb. erreicht werden kann, unterscheidet. (Stahl u. Eisen **46**. 776—77. Vallorbe [Schweiz].) LÜDER.

Carl Pierce, *Die Herstellung von Reifenstahl.* Vf. gibt eine Reihe spezieller Vorschriften zur Herst. von Reifenstahl. Ein Gehalt von 0,08—0,10% C u. 0,30—0,35% Mn soll besonders vorteilhaft sein. (Mining and Metall **7**. 226—27. Mansfield [O.].) LÜ.

W. G. Whitman und **E. L. Chappell**, *Rosten von Stahl in der Luft.* (Vgl. WHITMAN, Chem. Rev. **2**. 419; C. **1926**. I. 3180.) Beschreibung eines App. für Laboratoriumsverss. zur Best. des Rostens von Stahlproben in abgekürzter Zeit, darauf beruhend, daß die Proben abwechselnd in feuchter u. trockner Luft sich befinden. Die Methode gibt schon nach 5 Tagen ein brauchbares Resultat. Näheres im Original. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 533—35. Cambridge [Mass.].) GRIMME.

Georg Eger, *Über den gegenwärtigen Stand der elektrolytischen Zinkgewinnung.* Vf. gibt eine Übersicht über den heutigen Stand der elektrolyt. Zn-Gewinnung aus $ZnSO_4$-Lsg., die in Amerika im großen angewendet wird, bei uns bisher aber keinen wirtschaftlichen Erfolg erringen konnte. Sulfidisches Erz wird unterhalb 650° geröstet, damit keine Zinkferrite entstehen, die in der zum Laugen verwendeten 10%ig. H_2SO_4 unl. sind. Die gewonnene Zn-Lauge muß von den Verunreinigungen sorgfältig gereinigt werden, darf pro l nicht mehr als höchstens 10 mg Cu, 1 mg As, 1 mg Sb, 30 mg Fe, 12 mg Cd, 1 mg Co enthalten, damit daraus das Zn mit guter Stromausbeute bis auf kleine Reste niedergeschlagen werden kann. Die Elektrolyse erfolgt mit 3,5—4 V Klemmspannung bei einer Stromdichte von 150—350 Amp./qm u. einer durchschnittlichen Stromausbeute von 90%, so daß auf 1 kg Elektrolyt-Zn 3,5—4,5 *kWh* benötigt werden. Die Anoden bestehen aus ungeschmolzenem Elektrolytblei, die Kathoden aus Zn-Mutterblechen, die auf Al niedergeschlagen werden. Der Elektrolyt wird durch eingeblasene Luft stark bewegt. Das erhaltene Zn hat eine Reinheit von 99,9% u. mehr. Zum Schluß stellt Vf. eine Wirtschaftsberechnung an, die nicht sonderlich günstig ausfällt. (Metall u. Erz **23**. 316—25. Berlin-Siemensstadt.) LÜDER.

P. Siebe, *Einige metallographische Beobachtungen an Kupferoxydul im Kupfer.* Vf. berichtet über die Struktur des Cu-Cu_2O-Eutekticums im Guß- u. im Walzkupfer u. das Verh. des Cu_2O beim Ausglühen, u. weist darauf hin, daß man aus der Anordnung der Cu_2O-Teilchen auf die vorhergegangene Behandlung des Cu Rückschlüsse ziehen könne. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 126—29. Osnabrück.) LÜ.

A. Makowjetzki und **K. Schabalin**, *Sulfatisierendes Rösten der kupferhaltigen Abbrände mittels des Röstgases.* Nur sehr wenig wasserlösliches *Cu* enthaltende Abbrände von Kupferkies wurden in SO_2 + Luftstrom erhitzt. Das Reaktionsprod. wurde mit k. W. ausgelaugt u. man bestimmte den gel. Bruchteil von Cu (x) u. die (auf 100 Teile Abbrände) in Lsg. übergehende Menge Fe (y). Die günstigste Temp. liegt bei 600—640°; freilich ist dabei nicht nur x, sondern auch y am größten. x erreicht 0,93 in ca. 2,5 Stdn.;

gleichzeitig wächst auch y. x (u. y) ist größer, wenn man 8%ig. SO_2-Gemisch verwendet, als wenn 4- oder 6%ig. Gas benutzt wird. Vom Cu-Gehalt der Abbrände (1,0 bis 13,2%) hängt x nicht ab, aber y ist um so geringer, je höher der Cu-Gehalt ist. Unter günstigsten Bedingungen erreicht x ca. 0,93. — Das Cu geht in die wss. Lsg. als Sulfat über, da SO_2 in Ggw. der Abbrände katalyt. oxydiert wird. — Das sulfatisierende Rösten kann in demselben Röstofen durchgeführt werden, in welchem der Kupferkies zwecks Verbrennung von S erhitzt wurde. Die von 1 Teil Kies gelieferte SO_2-Menge genügt, um ca. 2 Teile Abbrände zu sulfatisieren. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **1**. Nr. 3. 21—23. 1925.) BIKERMAN.

N. Juschkewitsch, *Gewinnung des Kupfers mittels Schwefelsäure aus kupferhaltigen Abbränden der Schwefelsäurefabrik Polewsky.* Die Abbrände des zur H_2SO_4-Herst. gebrauchten Kupferkieses enthalten ca. 6,3% Cu u. ca. 4,5% S, davon ca. 1,7% als SO_3. Durch Auslaugen mit W. kann ca. ein Drittel des Cu gewonnen werden, durch 4%ig. H_2SO_4 bei Zimmertemp. bis 60%, beim Kochen bis 65% des Cu. Erhöhung der Konz. der H_2SO_4 bis 20% u. Verwendung größerer Mengen H_2SO_4 (bis 2 Teile H_2SO_4 auf 1 Teil Probe) steigerten die ausgezogene Cu-Menge nicht. Ein großer Teil der Säure wird dabei auf Neutralisation u. Auflösung von Fe_2O_3 u. anderen bas. Bestandteilen des Kieses verbraucht. Bessere Ergebnisse werden erzielt, wenn man die Rückstände mit H_2SO_4 (8 g Säure vom spezif. Gewicht 52° Bé. auf 100 g Rückstände) befeuchtete u. bei ca. 590° 2—4 Stdn. lang erhitzte; stärkere Erhitzung wirkte ungünstig. Nach dem Erhitzen ließ sich aus den Abbränden bis 90% Cu mit W., bis 97% Cu mit 4%ig. H_2SO_4 extrahieren. — Eine techn. Bedeutung kann das Verf. haben nur, wenn es gelingt, die Erhitzung mit H_2SO_4 gleich im Röstofen der Schwefelsäurefabrik durchzuführen. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **1**. Nr. 1. 5—11. 1924.) BIKERMAN.

G. Masing und **O. Dahl**, *Über die Ausdehnung bei der Erstarrung von eisenhaltigem Aluminium.* Vff. bestätigen durch Schmelzverss., daß das Eutekticum Al-Fe bei 2,2% Fe liegt. — Beim Erstarren von Fe-Al-Legierungen bilden sich an der Oberfläche Erhöhungen (Warzen), die zum größten Teil aus genanntem Eutekticum bestehen. Durch Erhitzen der flüssigen Legierungen auf verschiedene Tempp. u. unter verschiedenen Atmosphären (H_2, N_2, Vakuum) wurde nachgewiesen, daß die Verb. $FeAl_3$ im fl. Zustande Gase aufnimmt. Diese werden beim Erstarren frei, treiben das noch fl. Eutekticum aus dem Gußstück hinaus u. verursachen die B. von Warzen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 189—96. Berlin-Siemensstadt.) LÜDER.

E. H. Schulz, **W. Jenge** und **F. Bauerfeld**, *Neue Fortschritte auf dem Gebiet der Hochleistungslegierungen.* Im Anschluß an die Unterss. von E. H. Schulz (Ztschr. f. Metallkunde **16**. 337—43) werden einige Ergänzungen über die Wärmebehandlung von Co-Magnetstahl auf Grund von Gefüge- u. magnet. Unterss. mitgeteilt, ferner über die Bezeichnungen, das Verh. bei Raumtemp., Anwendung, Verschleiß u. Korrosionswiderstand stellitartiger Legierungen berichtet. (Ztschr. f. Metallkunde **18**. 155—58. Dortmund.) LÜDER.

W. Sander, *Der Einfluß der Verbindung $MgZn_2$ auf die Vergütbarkeit von Aluminiumlegierungen.* (Unter Mitarbeit von **K. L. Meissner**.) Im System Al-Mg-Zn ist der Schnitt Al-$MgZn_2$ quasibinär. Er wurde therm. u. mkr. untersucht. Die Schmelzkurven schneiden sich in einem Eutektikum bei etwa 75% $MgZn_2$, F. 475°. Bei der eutekt. Temp. nimmt das Al 28% $MgZn_2$ in fester Lsg. auf, bei Zimmertemp. jedoch nur 4—5%. Legierungen von 4—11% $MgZn_2$ können, wie zu erwarten war, wie D u r a l u m i n vergütet werden. Gewalzte Proben wurden 10—15 Min. lang bei 550° ausgeglüht u. in W. abgeschreckt. Die Festigkeitseigenschaften wurden sofort nach dem Abschrecken u. nach 5-tägigem Altern bei Zimmertemp. ermittelt. Es wurden Festigkeitswerte von über 45 kg/qmm bei 20% Dehnung erreicht. Vergleichsverss. mit Zuss., die nicht auf dem quasibinären Schnitt lagen, ergaben durchweg geringere Werte. Mit einer Legierung von 9% $MgZn_2$ wurden Alterungsverss. bei höherer Temp. (bis

100°) ausgeführt. Es genügten wenige Stdn., um die Alterung zu Ende zu führen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 144—51. Essen.) LÜDER.

A. W. Guertler, *Über die direkte Erzeugung von Messing aus gemischten Erzen.* Beim Zusammenschmelzen von sulfid. Pb-Zn-Erzen mit metall. Cu im Überschuß entsteht Cu-Stein u. metall. Pb-Zn-Cu, welches sich im fl. Zustand in eine Pb-reiche Schicht mit wenig Zn u. Pb u. eine Cu-Zn-Schicht mit geringem Pb-Gehalt trennt. Diese wird mit Cu zusammengeschmolzen u. ergibt direkt ein brauchbares Messing. Das Pb wird in üblicher Weise raffiniert. (Metall u. Erz **23**. 325. Berlin.) LÜDER.

W. Köster, *Das technologische Verhalten gepreßter Messingstangen.* Beim Pressen von Messingstangen ändert sich das Gefüge des Preßblockes infolge der Abkühlung u. dementsprechend die mechan. Eigenschaften solcher Stangen vom Anfang zum Ende. Um diese Unterschiede auszugleichen, wurde das Material (Messing mit etwa 60% Cu, 1,5—2% Pb) verschiedener mechan. u. therm. Behandlung ausgesetzt. Gleichzeitig wurde die Neigung zum Aufreißen an gezogenen Stangen verschiedenen Ausgangszustandes untersucht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 197—208. Thun [Schweiz].) LÜDER.

E. Richards, *Das Schmelzen von Grauguß im elektrischen Ofen.* Ein Meinungsaustausch zwischen Vf. u. F. LEITNER über die Entphosphorung u. Sauerstoffentfernung aus Grauguß im elektr. Ofen, der sich auf den unter obigem Titel erscheinenden Aufsatz des Vf. bezieht. (Vgl. Stahl u. Eisen **46**. 249; C. **1926**. I. 2960.) (Stahl u. Eisen **46**. 718. Berlin u. Kapfenberg.) LÜDER.

H. Reininger, *Das Löten und autogene Schweißen von Aluminium und seinen Legierungen.* Man unterscheidet drei verschiedene Arbeitsmethoden: I. Das Weichlötverf., II. das Hartlötverf., III. das autogene Schweißen. Beim Verf. I. spielt die Oberfläche des Al eine wesentliche Rolle. Als Lötmetall eignen sich besonders solche, die geringe Potentialdifferenzen gegenüber Al aufweisen. Beim Verf. II. wendet man höhere Tempp. an, die den F. des Al fast erreichen. Beim Verf. III. wird ein örtliches Schmelzen der erhitzten Stellen unter Anwendung von Flußmitteln, angewandt. Die Anwendungsmöglichkeiten der drei Verff. werden ausführlich erörtert. Zum Schluß wird auf einige Gefahren aufmerksam gemacht, die beim Anwärmen, Weich-Hartlötverf. — oder autogenen — Schweißen in Form von Rissen auftreten. (Auto-Technik **15**. Nr. 10. 13—16. Leipzig.) REINER.

Fr. Heinrich und **W. Voigt**, *Zur Kenntnis des Oberhofferschen Ätzmittels.* Das Oberhoffersche Ätzmittel, das bekanntlich zur Feststellung der primären Verteilung des P in Fe u. Stahl dient u. die Zus. 500 ccm W., 500 ccm A., 50 ccm konz. HCl, 0,5 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$, 1,0 g $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$, 90 g $FeCl_3$ hat, wurde auf die Wirksamkeit seiner einzelnen Bestandteile geprüft. Im Gegensatz zu der Ansicht von FRY wurde festgestellt, daß nicht der Gehalt an $CuCl_2$ die maßgebende Wrkg. ausübt, sondern daß die Primärstruktur durch das auch in der Menge überwiegende $FeCl_3$ hervorgerufen wird. Das $CuCl_2$ u. das $SnCl_2$ wirken vielleicht nur katalytisch. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 209—12. Dortmund.) LÜDER.

W. H. Creutzfeldt, *Über Sparzusätze zu Beizbädern in der Metallindustrie.* Zum Beizen von Stahlblechen mit Hilfe von H_2SO_4 stellte Vf. eine Reihe von Verss. an, die die verschiedene Wrkg. einer Anzahl empfohlener u. benutzter Sparzusätze, Anthracen, Carbazol, Harz, Stärke, Hefe usw. feststellen sollten. Es ergab sich, daß der Zusatz von Bierhefe, von Rückständen aus der Teerdestillation, von gewissen schweren Teerölen besonders empfehlenswert ist. Die günstigste Beiztemp. liegt bei 40° u. soll 50° nicht überschreiten. Die Verss. wurden auch im großen durchgeführt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 213—19. Hamm i. Westf.) LÜDER.

John R. Baylis, *Verhütung von Korrosionen im Zusammenhang mit „rotem Wasser“.* Die Arbeit behandelt eingehend Theorie der Korrosion, Löslichkeitsprod. der Fe-Salze, Löslichkeitstension des Fe, Ursachen der Fe-Korrosion, Narben u. Rostknoten,

Korrosion von Zn, Pb, Messing, Cu, zementausgekleideten Rohren, Behandlung von W. zur Verhütung von Korrosionen u. von *rotem W.* (vgl. hierzu Journ. Amer. Water Works Assoc. **15**. 271; C. **1926**. I. 3502), Maßnahmen zur Erzeugung von Schutzüberzügen aus $CaCO_3$, Reinigung der Leitungsrohre, Studien über den Einfluß verschiedener Tempp. u. schließlich die mit dem Gegenstand zusammenhängenden wirtschaftlichen Fragen. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **15**. 598—633. Baltimore, Wasserwerkslaboratorium.) SPLITTGERBER.

Mathieson Alkali Works, New York, übert. von: **G. S. Evans**, Oak Park, V. St. A., *Reinigen von Eisen.* In einem Kupolofen o. dgl. wird das zu reinigende Fe geschmolzen u. durch eine, gegebenenfalls verschließbare Bodenöffnung in einen Kessel abgezogen, in dem sich oberhalb eines Bades von gereinigtem Fe das Reinigungsmittel, Na_2O, K_2O, CaO, BaO oder MgO bezw. Mischungen dieser Verbb. oder ihrer Carbonate befinden. (**E. P. 250 522** vom 6/7. 1925, Auszug veröff. 16/6. 1926. Prior. 10/4. 1925.) KÜHLING.

Eben M. Byers, Pittsburgh, V. St. A., *Herstellung von Schweißeisen* aus granuliertem Flußeisen mittels geschmolzener Schlacke, dad. gek., daß während des Eingießens des Flußeisens in das Schlackenbad die Temp. des Schlackenbades beständig soweit unter der Temp. des Flußeisens gehalten wird (entweder durch künstliche Kühlung der Schlacke oder durch k. Zuschläge zum Schlackenbad oder durch eine ausreichende Menge Schlacke), daß das gesamte Flußeisen, wenn es in das Schlackenbad eintritt u. mit der Schlacke in Berührung kommt, granuliert, das Zusammenfließen von Flußeisentropfen u. die B. schlackenloser MM. in der granulierten Mischung verhindert wird. — Vor der Granulierung wird dem Flußeisen ein desoxydierendes Metalloid oder Metall, wie Si, P, Mn oder Ti, zugefügt. (**D. R. P. 429 733** Kl. 18b vom 24/8. 1923, ausg. 2/6. 1926.) KÜHLING.

Alexander Nathansohn, Metall- und Farbwerke A.-G., Oker a. Harz, **Otavi Minen- und Eisenbahn-Gesellschaft**, Berlin, **Aron Hirsch & Sohn**, Halberstadt, **Zinkhütte Hamburg**, Hamburg-Billbrock, und **Co. Metallurgique Franco-Belge de Montagne (Soc. an.)**, Brüssel, *Aufschluß bleihaltiger Rohstoffe mit Hilfe von Chloriden*, dad. gek., daß der Aufschluß mit einer für die Auflsg. des im Rohstoff enthaltenen Pb unzureichenden Chloridmenge bei höherer Temp. vorgenommen u. die hierbei entstehende Trübe mit Chloridlauge von niedriger Temp. derart verd. wird, daß nach der Verdünnung das gesamte Pb in Lsg. geht. — Die Trübe wird gefiltert u. das Filtrat in bekannter Weise weiterbehandelt. (**D. R. P. 429 667** Kl. 40a vom 29/11. 1924, ausg. 4/6. 1926.) KÜHLING.

Axel Herman Rafael Sundius, Stockholm, *Bleilegierung, besonders für Kabelmäntel.* Die Bleilegierung enthält außer Mg noch Sn, Bi, Sb oder As. Die Gesamtmenge der mit Pb legierten Metalle soll höchstens $2^0/_0$, vorteilhaft nicht mehr als $0,5^0/_0$ betragen. (**N. P. 40 552** vom 19/7. 1923, ausg. 15/12. 1924.) KÜHLING.

Ernest Aichele, Lomersheim-Mühlacker, *Herstellung einer nicht schweißenden schmelzsicheren Legierung für elektrische Kontaktvorrichtungen u. dgl.*, 1. dad. gek., daß die Legierung aus einer Mischung von Pb, einem weiteren Metall von guter Leitfähigkeit u. Hg besteht. — 2. dad. gek., daß das stromleitende Metall aus Cu bezw. Messing besteht. — Die Legierungen behalten bei jeder, prakt. in Frage kommenden Temp. eine halbplast. Beschaffenheit, bei welcher Schweißen, Zusammenbacken oder Abschmelzen der Berührungsflächen nicht erfolgt. (**D. R. P. 429 806** Kl. 40b vom 29/5. 1925, ausg. 3/6. 1926. A. Prior. 17/4. 1925.) KÜHLING.

Gelsenkirchener Gußstahl- u. Eisenwerke A.-G., Abteilung Stahlwerk Krieger, Düsseldorf-Oberkassel, übert. von: **B. Raschke**, Hannover, *Legierungen*, bestehend aus etwa $0,46^0/_0$ Cr, $4,18^0/_0$ Ni, $1,69^0/_0$ Mo, $0,33^0/_0$ C, $0,16^0/_0$ Si, $0,2^0/_0$ Mn u. Fe. (**E. P. 250 560** vom 26/3. 1926, Auszug veröff. 16/6. 1926. Prior. 11/4. 1925.) KÜH.

Soc. Nouvelle de Metallisation, Paris, *Rostschützende Metallüberzüge.* Ein geeignetes Metall, wie Al, wird auf die zu schützenden Flächen aufgesprüht, der entstandene Überzug mit einer Lsg. von Na_2CO_3 o. dgl. behandelt u. dann die M. erhitzt, um Träger u. Belagmetall zu legieren. (**E. P. 249 544** vom 18/3. 1926. Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 18/3. 1925.) KÜHLING.

Kurt Richter, Berlin-Treptow, *Erzielung blanker und fettfreier Metalloberflächen*, 1 dad. gek., daß die Metalle mit Laugen der Alkalien oder Erdalkalien, die gleichzeitig Chlorsauerstoffsäuren enthalten, behandelt werden. — 2. dad. gek., daß als Chlorsauerstoffsäuren Hypochlorite zugesetzt werden. — 3. dad. gek., daß als Chlorsauerstoffsäuren Hypochlorite in Mischung mit Perchloraten Verwendung finden. — Das zu reinigende Metall kann auch als Anode oder Kathode geschaltet werden. (**D. R. P. 429 822** Kl. 48a vom 19/3. 1925, ausg. 3/6. 1926.) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

W. Ssorokin, *Darstellung von Aldehydammoniak.* Aldehydammoniak wird als „*Vulkazit A*“ bei der Kautschukvulkanisation benutzt. Es wird in 93—95%ig. Ausbeute beim Einführen von Aldehyd- u. NH_3-Dämpfen in ein größeres Gefäß gewonnen, wobei das NH_3 im Überschuß anwesend sein (sonst fällt das Prod. gelb aus) u. die Temp. unter 30° bleiben muß, oder aus 10%ig. Aldehydlsg. in techn. Aceton u. wss. NH_3 in geringem Überschuß (Ausbeute 90%). (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **2**. 64—66. 1925. Moskau, Kautschukfabrik „Bogatyr“.) BIKERMAN.

H. Haunschild, *Essigsäureanhydrid. Herstellung nach dem Beatty-Mc Lang-Verfahren.* Vf. beschreibt das Beatty-Mc Lang-Verf. zur Herst. von *Essigsäureanhydrid*, das darauf beruht, daß Natriumacetatlsg. in Ggw. von Petroleum eingedampft wird, wodurch das entwässerte Natriumacetat als lockeres, sandiges Pulver erhalten wird. Diese Form ermöglicht es, das Essigsäureanhydrid restlos abzudestillieren. Die Umsetzung mit Acetylchlorid u. die Dest. erfolgt in demselben App. (Chem. Trade Journ. **78**. 661—62. München.) JUNG.

G. Moragas und **J. Uhthoff**, *Die Herstellung von Sulfonal.* Die übliche Synthese über K-Äthylsulfat, Äthylmercaptan, *Acetondimercaptol* in techn. Maßstab wird genau beschrieben. Das Ca-Salz wird mit Hilfe von Oleum dargestellt u. mit K_2CO_3 in das K-Salz verwandelt. Bzgl. der Herst. von *Äthylmercaptan* vgl. Quimica e Industria **2**. 169; (C. **1925**. II. 2203). Die Kondensation mit *Aceton* kann durch HCl-Gas oder 66-grädige H_2SO_4 bewerkstelligt werden. Oxydiert wird (unter Kühlung) mit gesätt. $KMnO_4$-Lsg. unter Zugabe von Essigsäurelsg. (Ausbeute mit reinem Mercaptol 93%). Neuerdings geht man billiger vom Äthylen statt vom A. aus oder gewinnt das Mercaptan nach SABATIER aus A. u. H_2S oder setzt Äthylchlorid u. KSH in alkoh. Lsg. in einem Autoklaven um. (Quimica e Industria **3**. 117—19.) W. A. ROTH.

L. A. Pinck und **H. C. Hetherington**, *Herstellung von Cyanamidhydrochlorid.* Trockenes HCl-Gas wird in 95%ig. A. geleitet, bis dieser ca. 40% HCl enthält. Dann trägt man in die alkoh. HCl festes Cyanamid, bis ca. 95% HCl abgesätt. sind. Die Temp. soll 45° nicht überschreiten. Mischung 5—10 Min. rühren, filtrieren, auswaschen mit Ä. u. trocknen bei 80°. $H_2CN_2 \cdot 2\,HCl$ bildet weiße Krystalle, bei gewöhnlicher Temp. gut haltbar, hydrolysiert in wss. Lsg. Zers. bei 100° u. B. von HCl. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 629—30. Washington [D. C.].) GRIMME.

F. A. Schoeppe, *Campher und seine synthetische Herstellung.* Beschreibung der Verff. nach SCHERING, der Société Le Camphre, der Electrochemical Company, vorwiegend an Hand der Patentliteratur. (Riechstoffindustrie **1926**. 13—16. Berlin.) HELLER.

—, *Herstellung von synthetischem Campher.* Kurze Übersicht der gegenwärtigen Methoden. (Chemicals **25**. No. 20. 7—9.) BEHRLE.

Ralph L. Brown, *Über die Polymerisation und Oxydation des Indens in Dampfform.* Kohlengas u. karburiertes Wassergas enthalten immer kleine Mengen *Inden*, welches, da es sich leicht zu harzigen Prodd. polymerisiert u. oxydiert, die Veranlassung zur Verstopfung der Rohre u. Störung der Gasmesser bilden kann. Vf. hat die Polymerisation des Indens in N u. die Polymerisation + Oxydation in N mit einem O-Gehalt von 2,5—20% bei Tempp. zwischen 300 u. 500° untersucht. Versuchsdauer 1—5 Min., Indenkonz. 0,03—0,15 g pro l. Unter den angegebenen Bedingungen erfolgt die Polymerisation u. Oxydation sehr schnell, u. das Inden wird infolgedessen aus dem Gas entfernt. Die Wrkg. steigt mit der Erhöhung der Temp., des O-Gehalts des Gases u. der Versuchsdauer sowie mit der Verminderung der Indenkonz. Die Hauptreaktionsprodd. sind Teer, Harz, W., CO_2 u. CO. Wenn man demnach in das noch 400° h. Gas etwas O einführt, so muß es gelingen, den Indengehalt zu reduzieren. Von den anderen Bestandteilen des Gases werden bei dieser Temp. höchstens C_2H_2, CS_2 u. H_2S oxydiert. Das angegebene Verf. gibt auch ein Mittel an die Hand, um den Indengehalt des Gases zu kontrollieren. Abbildung, Kurven u. Tabelle im Original. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 920—24. 1925. Pittsburgh, Bureau of Mines.) LB.

Elvin H. Killheffer, *Neue Lösungsmittel, die durch Hydrierung erhalten werden.* Vf. bespricht die Darst., Eigenschaften u. Verwendung hydrierter Bzl.- u. Naphthalinderivv., wie *Tetralin*, *Dekalin*, *Hexalin* (Cyclohexanol), *Cyclohexanon*, *Hexalinacetat* u. *Methylhexalin.* (Amer. Dyestuff Reporter **14**. 345—50.) BRAUNS.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung von dispersen Systemen.* (**D. R. P. 430 090** Kl. 12g vom 24/11. 1923, ausg. 11/6. 1926. — C. **1925**. I. 2410 (A. P. 1 527 869). II. 609 [Schwz. P. 109 475].) KA.

Röchlingsche Eisen- und Stahlwerke Akt.-Ges., Völklingen a. Saar, *Hydratisieren von Olefinen.* Kurzes Ref. nach E. P. 238900; C. **1926**. I. 2838. Nachzutragen ist folgendes: Wesentlich für das Verf. ist, daß es in fl. Phase durchgeführt wird. Es eignet sich besonders zur Herst. von *Äthylalkohol* aus *Äthylen.* Z. B. wird vorher verflüssigtes C_2H_4 mit 4,3%ig. wss. HCl unter 70—200 at. Druck auf 220° erhitzt. Die Ausbeute an *Alkohol* beträgt 63% der Theorie u. erfolgt im Sinne der Gleichung: $C_2H_4 + H_2O = C_2H_5OH$. (**F. P. 605 988** vom 18/8. 1925, ausg. 4/6. 1926. D. Prior. 23/8. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Standard Development Company, New York, V. St. A., *Alkylverbindungen des Bleies u. dgl.* Zu dem Ref. nach E. P. 214221, F. P. 578858 u. Schwed. P. 58069; C. **1926**. I. 491 ist nachzutragen, daß sich außer den Alkylverbb. des Pb u. Sn nach dem gleichen Verf. auch *Alkylverbb. des Germaniums* gewinnen lassen. (**D. R. P. 428 637** Kl. 12o vom 25/3. 1924, ausg. 7/5. 1926. A. Prior. 13/4. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Société chimique des Usines du Rhône, Paris, *Acetaldehyd aus Acetylen.* (**D. R. P. 428 930** Kl. 12o vom 22/8. 1924, ausg. 14/5. 1926. — C. **1925**. II. 92.) SCHOTTL.

H. Stoltzenberg, Hamburg, *Additionsverbindungen der Blausäure.* Bei Tempp. von 0—5° läßt man gasförmige CNH auf wasserfreie Metallchloride, wie $FeCl_3$, $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ o. dgl., einwirken. Die Erzeugnisse werden in Form trockner Pulver erhalten. (**E. P. 250 453** vom 15/8. 1925, ausg. 6/5. 1926.) KÜHLING.

Hubert Schulz, Potsdam, *Vorrichtung zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff*, 1. aus S u. Kohle, gek. durch einen Heizraum mit Innenbeheizung durch Heizkörper, wie z. B. vertikal angeordnete Heizwiderstände oder entsprechend angeordnete Kanäle, die von Generatorgas, Preßgas o. dgl. durchzogen werden. — 2. dad. gek., daß die Heizwiderstände mit einer Schutzhülle aus geeignetem Material, vorzugsweise aus Metall, versehen u. diese Metallhüllen in Röhren aus Chamotte o. dgl. angeordnet sind. — 3. dad. gek., daß die Wandung des Ofens aus feuerfestem Isolationsmaterial hergestellt ist, das innen u. außen mit einer Metallbekleidung versehen ist, u. Einrichtungen zum Erhitzen u. Vergasen des S in entsprechenden Hohlräumen der Ofen-

wandung vorgesehen sind. — 4. dad. gek., daß der bezw. die Heizkörper mit Bezug zu der Ofenwandung so angeordnet sind, daß die letztere an der Stelle, wo die Schwefelbehälter sich befinden, stärker als an den übrigen Teilen erhitzt wird. (**D. R. P. 407 656** Kl. 12i vom 1/4. 1923, ausg. 31/5. 1926.) KAUSCH.

Giuseppe Bruni, Mailand, Italien, *Herstellung von Derivaten der Inositphosphorsäure.* Das Serum von Kautschuklatex wird im Vakuum zur Trockne eingedampft u. die entstandene krystallin. M. mit H_3PO_4 unter vermindertem Druck erhitzt. Durch Neutralisieren der Säure mit Basen entstehen die entsprechenden Salze. — Z. B. wird das nach Koagulation des Kautschuks in *Hevealatex* mit CH_3CO_2H oder anderen Mitteln erhältliche Serum im Vakuum stark eingedampft. Aus dem konz. Sirup scheidet sich beim Stehen eine krystallin. M., das *Quebrachitol* oder der *Monomethyläther des l. Inosits* $C_6H_6(OCH_3)\cdot(OH)_5$ ab. Die gepulverte krystallin. M. wird unter 15 cm Hg-Druck auf 130—150° erhitzt, wobei sich W. abscheidet. Das entstandene Prod., das *Methoxyinositylpentadihydrophosphat* der Zus. $C_6H_6(OCH_3)\cdot(O\cdot PO_3H_2)_5$, gibt bei der Neutralisation mit Basen, wie $Ca(OH)_2$ oder $Mg(OH)_2$ die entsprechenden Salze $C_6H_6(OCH_3)\cdot(O\cdot PO_3Ca)_5$ u. $C_6H_6(OCH_3)\cdot(OPO_3Mg)_5$. Auch Doppelsalze, wie Ca Mg-Salze lassen sich bei Verwendung von Gemischen der Basen erhalten. Diese Salze weisen eine dem *Phytin* völlig analoge physiolog. Wrkg. auf. (**E. P. 216 982** vom 28/3. 1923, ausg. 3/7. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Hans Rupe, Basel, Schweiz, *Sekundäre Basen der Naphthalinreihe.* (**D. R. P. 429 042** Kl. 12q vom 28/6. 1924, ausg. 15/5. 1926. Schwz. Prior. 30/6. 1923. — C. **1926**. I. 496.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik Rohner A.-G. Pratteln, Pratteln (Schweiz), *Herstellung von 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-m-nitranilid.* Man erwärmt äquimolekulare Mengen von *m-Nitranilin* u. *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure* in einer Lsg. von tertiärer Base mit PCl_3. — Z. B. werden Säure u. Base mit Dimethylanilin bis zur Lsg. auf 100° erhitzt, hierauf langsam PCl_3 zufließen gelassen u. einige Zeit das Ganze bei 100° weiter gerührt. Man gießt in k. verd. HCl, filtriert vom gel. Dimethylanilinchlorhydrat ab, rührt den Rückstand mit W. an, macht mit Na_2CO_3 alkal. u. kocht bis zur Entfernung der letzten Reste Dimethylanilin. Es hinterbleibt techn. reines *Oxynaphthoesäure-m-nitranilid.* Das Verf. verläuft besonders glatt. (**Schwz. P. 111 922** vom 19/9. 1924, ausg. 16/9. 1925. **Zus. zu Schwz. P. 108072; C. 1926. I. 498.**) SCHOTTLÄNDER.

Felice Bensa, Genua, Italien, *Perylen.* (**D. R. P. 428 240** Kl. 12o vom 27/6. 1922, ausg. 3/5. 1926. **Zus. zu D. R. P. 390619; C. 1924. I. 2544.** — C. **1924**. I. 1869 [E. P. 199401].) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Herstellung von N-Dialkylamiden der Pyridin-3-carbonsäure. Pyridin-2,3-dicarbonsäureanhydrid* (*Chinolinsäureanhydrid*) wird mit sek. Basen umgesetzt u. das bzgl. Reaktionsprod. auf höhere Tempp. erhitzt. — Man erhitzt z. B. *Pyridin-2,3-dicarbonsäureanhydrid* mit *Diäthylamin* unter Rückfluß 2 Stdn., dest. das überschüssige Diäthylamin ab u. erhitzt den Rückstand bis auf 180°, wobei Entw. von CO_2 u. Diäthylamin eintritt. Das ölige Rohprod. wird erneut im Vakuum dest., wobei das *Pyridin-3-carbonsäurediäthylamid* als helles Öl übergeht. — Analog erhält man aus dem Anhydrid u. *Dipropylamin* das *Dipropylamid,* — aus *Diamylamin* das *Diamylamid,* — u. aus *Piperidin* das *Piperidid* der *Pyridin-3-carbonsäure.* (**Schwz. P. 114 376** u. **Schwz. PP. 114 626, 114 627, 114 628** (Zus.-Patt.) vom 20/12. 1924, ausg. 1/4. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Merville S. Thompson**, Penns Grove, New Jersey, *Herstellung von N-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazin und seinen Derivaten.* Man verschm. 2-Aminoanthrachinon mit Ätzalkalien unter Zusatz von Alkalialkoholaten oder -phenolaten, insbesondere Natriumbutylat oder -phenolat, hierdurch wird die Ausbeute an Farbstoff wesentlich erhöht. (**A. P. 1 580 700** vom 9/6. 1922, ausg. 13/4. 1926.) FRANZ.

Winthrop Chemical Company, Inc., New York, V. St. A., übert. von: **Werner Ursum, Ludwig Schütz** und **Ludwig Taub**, Elberfeld, Deutschland, *Herstellung von C,C-disubstituierten Barbitursäuren.* Man führt in Monoalkyl-, Monoaralkyl- oder Monoarylsubstitutionsprodd. der Malonsäure oder Cyanessigsäure oder in die Säuren selbst einen gesätt. oder ungesätt. Halogenalkylrest ein u. wandelt die Reaktionsprodd. in die entsprechenden Derivv. der Barbitursäure nach den üblichen Methoden, z. B. durch Kondensation mit Harnstoff, um. Der zweite Substituent kann auch nach B. des Barbitursäurederiv. eingeführt werden. — Z. B. wird der *Monoäthylmalonsäurediäthylester* mit *Monochlorcrotylbromid*, $CH_3 \cdot CH : C(Cl) \cdot CH_2 \cdot Br$, in Ggw. von $NaOC_2H_5$ in absol. alkoh. Lsg. bis zur neutralen Rk. unter Rückfluß erhitzt, der A. abdest., der Rückstand auf Eis gegossen, mit W. gewaschen u. überdest. Man erhält so den *Monochlorcrotyläthylmalonsäurediäthylester*, Kp.$_{18}$ 154—157°. Dieser gibt, in üblicher Weise mit *Harnstoff* kondensiert, die *Monochlorcrotyläthylbarbitursäure*, aus W. Krystalle, F. 162°. — *C,C-Dichlorcrotylbarbitursäure*, F. 210—212°. — *Monochlorcrotylphenylbarbitursäure*, F. 240—242°. Die Alkalisalze der Säuren bilden haltbare, reizlose wss. Lsgg. Die Prodd. sind wertvolle *Schlafmittel*, deren Durchschnittsdosis $^1/_4$—$^1/_2$ g beträgt, u. die keine narkot. Wrkg. zeigen. (**A. P. 1 584 156** vom 17/12. 1924, ausg. 11/5. 1926.) SCHO.

Haco-Gesellschaft A.-G. Bern, Bern, Schweiz, *Wasserunlösliche Eiweißfarbstoffverbindungen.* (**D. R. P. 429 041** Kl. 12p vom 18/11. 1923, ausg. 20/5. 1926. — C. **1925**. II. 2097 [F. P. 29187]. 2098 [A. P. 1543543].) SCHOTTLÄNDER.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Marianne Pieck, *Die Kautschukforschung im Jahre 1925.* (Gummi-Ztg. **40**. 1977 bis 1979. 2033—34.) PFLÜCKE.

B. Bysow, *Übersicht der Arbeiten über die Chemie und Technologie des Kautschuks für das Jahr 1924.* (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **1**. Nr. 3. 24—28. 1925.) BIKERMAN.

R. Pummerer, *Über die Gewinnung von Kautschukkohlenwasserstoff aus Kautschukmilchsaft und seine Zerlegung in Fraktionen.* Durch Behandeln von Latex, der mit NH_3 präserviert ist, mit 2%ig. NaOH wird der Kautschuk-KW-stoff von Harz u. Eiweiß befreit. Der Latex rahmt bei dieser Behandlung auf u. das gefärbte Serum läßt sich abhebern. Durch Waschen mit H_2O u. Dialyse werden alle Elektrolyte entfernt u. der dann gefällte Kautschuk hat die Zus. $(C_5H_8)_x$. Dieses Verf. ist besser als das Verf. von DE VRIES u. N. BEUMÉE-Neuwland. Der so gereinigte Kautschuk wird durch Quellen in Ä. in 2 Teile, einen Ä.-Sol-Kautschuk u. Ä.-Gel-Kautschuk getrennt, die beide die Zus. $(C_5H_8)_x$ haben. Die Erweichungspunkte des Sol-Kautschuks liegen niedriger als die des Gel-Kautschuks. (Kautschuk **1926**. 85—88. Erlangen.) EVERS.

H. Loewen, *Der Zustand des „Harzes" im Kautschuk.* Aus den Arbeiten von SPENCE u. SCOTT (Ztschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide **9**. 83; C. **1911**. II. 1282), sowie von REINER (Kautschuk **1926**. 5; C. **1926**. I. 2517) kann nicht gefolgert werden, daß das Harz im Kautschuk absorbiert ist. Vf. nimmt an, daß das Harz in den Kautschukkügelchen gel. ist u. nicht additiv gebunden sei oder die Lücken des Kautschukmol. ausfülle. (Kautschuk **1926**. 90—91. Duisburg.) EVERS.

W. H. Arisz, *Untersuchungen über das Ausfließen des Latex.* IV. *Einfluß der Ringschnitte auf die Latexproduktion.* Beschreibung von Verss., aus denen hervorgeht, daß Ringschnitte die Latexproduktion bisweilen auf weniger als $^1/_2$ erniedrigen. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **10**. 127—40. Djember.) GROSZFELD.

C. R. Park, *Studien über die physikalischen Eigenschaften von Balata und Kautschuk.* (Vgl. India Rubber Journ. **69**. 421; C. **1925**. II. 357.) Vf. untersucht die Zugdehnungskurve sowie die Plastizität von Balata u. Balata-Kautschukgemischen. Balata dehnt sich bei Belastung wie ein Metall; Gemische von Balata u. Kautschuk zeigen Übergänge in den Eigenschaften derart, daß bei vorherrschendem Balatagehalt die Kurven

verlaufen wie die Kurve der Balata, bei höherem Kautschukgehalt ähnlich der Kurve von Kautschuk. Vulkanisierte Mischungen verhalten sich ähnlich, sind aber steifer u. kautschukähnlicher. Erhöhung der Temp. macht die Balata kautschukähnlicher, Erniedrigung der Temp. den Kautschuk balataähnlich. Vf. gibt dann eine Erklärung der beobachteten Erscheinungen durch eine Theorie über die Teilchengröße u. Teilchenform, deren Einzelheiten im Original nachgelesen werden mögen. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 152—60. 1925. Akron [Ohio].) EVERS.

M. Kröger, *Über die physikalischen und die normalen Vulkanisationsprozesse, ihre gegenseitige Abhängigkeit und ihr Zusammenwirken.* Die Aggregation des Kautschuks bezw. seine Reaggregation u. die Vulkanisation sind ihrem Wesen nach ident. Der Vulkanisationsprozeß wird als ein Koagulationsprozeß aufgefaßt, dessen Geschwindigkeit durch die Vulkanisation beschleunigt wird. Die Beziehungen zwischen physikal. Ausgangszustand, S-Bindung u. elast. Eigenschaften der Vulkanisate wurden untersucht; ferner die Aufnahme von H_2S in Abhängigkeit von Reaggregation u. Vulkanisation untersucht. (Einzelheiten im Original.) (Gummi-Ztg. **40**. 1803—07. 1926. Leipzig, Phys.-chem. Inst. Univ.) EVERS.

Friedr. Emden, *Theorie und Praxis der Vulkanisationsbeschleunigung.* Vf. schildert die Entdeckungsgeschichte, sowie die Polysulfid- u. Orthothiozonattheorie der Beschleuniger. (Kautschuk **1926**. 91—94. 110—12. 137—38. Berlin-Spandau.) EVERS.

B. Bysow, *Über die Heißvulkanisation in der Luftatmosphäre.* Um eine Erklärung zu finden für die Unfähigkeit der afrikan. *Kautschuk*arten zum Vulkanisieren mit PbO u. S in der Luft, untersuchte Vf. die Rolle der Harzbestandteile. Der mit Aceton extrahierte u. also harzfreie Parakautschuk wird nicht vulkanisierbar. Der afrikan. Kautschuk wird vulkanisierbar, wenn man ihn mit Kolophonium oder Schellack vermischt. Es kommt aber nicht auf den Harzgehalt des Kautschuks an, vielmehr auf die gesamte Acidität des Harzes (d. h. das Prod. aus dem Harzgehalt u. der SZ. des Harzes). 100 Teile Kautschuk lassen sich mit 30 Teilen PbO u. 3 Teilen S nur dann vulkanisieren, wenn die Gesamtacidität des Kautschuks über 60—75 beträgt. *PbO* kann durch bas. (aber nicht neutrale) Bleisalze der Mineralsäuren, sowie durch Pb-Palmitat, -Sterat oder -Oleat ersetzt werden. *HgO* u. Ag_2O sind mit dem PbO gleichwertig. Afrikan. Kautschuk (Benguella) läßt sich ohne übrige Zusätze mit 0,3 Teilen PbO u. 0,05 Teil S (oder mehr) vulkanisieren. — Vom verwendeten PbO werden bei der Vulkanisation nur 10—40% in PbS übergeführt (außerdem ca. 10—15% ins $PbSO_4$), das übrige Pb liegt in einer essigsäurelöslichen Form vor. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **1**. Nr. 2. 14—17. 1925.) BIKERMAN.

—, *Die wirklichen Temperaturen in Gummireifen während der Vulkanisation.* Die bei der Vulkanisation von Radreifen auftretenden wirklichen Tempp. werden in Schaubildern dargestellt. (Chem.-Ztg. **50**. 341—43.) NEIDHARDT.

H. T. Tenen, *Die Verwendung von Füllmaterialien in der Gummiindustrie.* Vf. bespricht die Eigenschaften u. Verwendung von Füllmaterialien für die *Gummi*fabrikation. (Chemicals **25**. Nr. 23. 7—8.) JUNG.

Fritz Hofmann, *Von der Kohle zum Kautschuk.* Vortrag. Alle Kautschukforschung u. seine Synthese baut sich auf dem bei der Zersetzungsdest. des Kautschuks in geringen Mengen erhaltenen Isopren auf. In zweijähriger Arbeit wurde ein techn. Verf. zur Herst. von Isopren ausgearbeitet; durch Druckerhitzung dann Isopren zu Kautschuk polymerisiert, der zu den gleichen Spaltungsprodd. abgebaut werden konnte, wie sie HARRIES durch Ozoneinw. auf natürlichen Pflanzenkautschuk erhielt. Der Gang der Synthese vom Koks über Calciumcarbid, Acetylen, Azetaldehyd, Essigs., Aceton, Natriumalkoholat, 1,3-Butinol, Butenol, β-Methyl.1,3-butadien wird beschrieben, der im Krieg auch techn. angewandte Methylkautschuk erwähnt. Die Qualität des synthet. Kautschuks erwies sich als vorzüglich zur Herst. von Hartgummiwaren, aber als nicht

ausreichend für herzustellende Weichgummiwaren. (Mitt. aus dem Schlesischen Kohlenforschungsinst. d. Kaiser-Wilhelm-Ges. **2**. 235—48. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

Lothar Hock und **Philipp Siedler**, *Beobachtungen zum Joule-Effekt an synthetischem Kautschuk.* (Vgl. Kautschuk **1925**. Oktoberheft 10; C. **1926**. I. 1058.) Die Faserstruktur von synthet. Kautschuk war bisher schwer nachweisbar gewesen. Vff. untersuchen *Methylisoprenkautschuk* (sowohl H- als auch W-Kautschuk) u. dessen Vulkanisate u. finden, daß auch bei synthet. Kautschuk sich die Faserstruktur nachweisen läßt. Nur liegt das Temp.-Gebiet, in dem die Erscheinung am deutlichsten ist, tiefer als bei Naturkautschuk. Es entspricht das Vulkanisat des künstlichen Methylkautschuks etwa dem natürlichen Kautschuk bzgl. Polymerisationsgrad. (Kautschuk **1926**. 88—90.) EVERS.

H. Rimpel, *Aus der Praxis der Regenmäntelfabrikation.* Es wurde festgestellt, daß Fe den Kautschuk auf dem Gewebe nicht besonders angreift. Eine katalyt. Oxydation des Kautschuks kommt also nicht in Frage. Dagegen ließen sich die beobachteten Übelstände (vgl. Kautschuk **1926**. 71—72; C. **1926**. I. 3280) durch genügende Vulkanisation beseitigen. Die Vulkanisation mit S_2Cl_2 führt nicht zu so genau bestimmbaren Vulkanisationsgraden, wie die n. Vulkanisation. (Kautschuk **1926**. 95—96. Hamburg.) EVERS.

Beech-Nut Packing Co., Brooklyn, übert. von: **W. A. Beatty**, New York, V. St. A., *Gewinnung von Jelutong.* Man trocknet Jelutonglatex durch Zerstäuben, Verdampfen usw. (**E. P. 245 405** vom 13/1. 1925, Auszug veröff. 24/2. 1926. Prior. vom 30/12. 1924.) FRANZ.

Anode Rubber Co. Ltd., London, England, **P. Klein** und **A. Szegvari**, Budapest, Ungarn, *Gewinnung von Kautschuk aus Kautschukmilch* u. anderen Kautschukemulsionen. Bei der Gewinnung von Kautschuk aus Kautschukmilch mit Hilfe des elektr. Stromes wird zwecks Ableitung der entwickelten Gase zwischen die Anode u. Kathode ein Sieb eingeschaltet; das Sieb kann undurchlässig u. mit Öffnungen versehen sein, durch die die Gase von der Anode abgeleitet werden oder das Sieb ist durchlässig für die Kautschukemulsion u. verhindert den Durchgang der Gase, oder das Sieb ist halbdurchlässig u. läßt die Fl., aber nicht den Kautschuk u. die Gase durch; in letzterem Falle kann das Sieb die Vorr. in zwei Kammern teilen, der Anodenraum enthält die Kautschukemulsion, der Kathodenraum den Elektrolyten, beim Durchleiten des Stromes sammelt sich der Kautschuk als pastenförmiges Konzentrat oder als koaguliertes Häutchen an der Anode, während das Serum durch das Diaphragma in den Kathodenraum gelangt u. durch eine Öffnung abfließt; die Anode kann als Förderband oder als Gipsform mit eingebettetem Leiter usw. ausgebildet werden; der Kathodenraum kann unter Vakuum gesetzt werden, um das Durchgehen des Serums durch das Diaphragma zu erleichtern. (**E. P. 245 177** vom 31/7. 1924, ausg. 28/1. 1926.) FRANZ.

B. F. Goodrich Co., New York, V. St. A., *Isomere des Kautschuks.* Man vermischt Kautschuk mit einem isomerisierend wirkenden Mittel u. erwärmt; je nach den Versuchsbedingungen erhält man ein dem vulkanisierten Weichkautschuk, ein der Balata ähnliche, in der Wärme knetbare M. oder eine brüchige, dem Schellack gleichende M. Als Isomerisierungsmittel verwendet man vorzugsweise Arylsulfosäuren oder ihre Chloride, wie p-Toluolsulfosäure. Man vermischt z. B. Kautschuk durch Masticieren mit 4—5% seines Gewichtes p-Toluolsulfosäure u. erwärmt 20—40 Stdn. auf 120°, es entsteht ein elast., dem Weichkautschuk gleichendes Prod. Ein der Balata ähnliches Prod. entsteht, wenn man Kautschuk mit 10% p-Toluolsulfosäure vermischt, zunächst 48 Stdn. auf 110° u. dann 48 Stdn. auf 120° erhitzt. Erhitzt man ein Gemisch von 100 Teilen Kautschuk mit 8 Teilen p-Toluolsulfosäure, 2 Teilen Schwefelsäure u. 2 Teilen W. 8 Stdn. auf 140°, so setzt eine exotherme Rk. ein, bei der die

Temp. auf 220° steigt; hierbei entsteht ein dem Schellack gleichendes Prod. (**E. P. 249 172** vom 24/9. 1924, ausg. 15/4. 1926.) FRANZ.

H. C. L. Dunker, Helsingborg, und **A. Holmquist**, Trelleborg, Schweden, *Formen von Kautschukmassen.* An Stelle der bisher verwendeten Metallfolien zum Bekleiden der zu formenden Kautschukmassen sollen Gewebe, Papier usw. verwendet werden; um ein Kleben der Kautschukmischung zu verhüten, kann man die Oberfläche des Kautschuks vulkanisieren. Man überzieht z. B. einen Schuhleisten mit Leinwand u. bringt dann die Kautschukmischung auf, die Sohle wird mit einem Gewebe überzogen, während der obere Teil mit Chlorschwefel vulkanisiert wird, hierauf wird geformt u. nach dem Entfernen aus der Form mit oder ohne Leisten vulkanisiert. (**E. P. 244 921** vom 3/1. 1925, ausg. 21/1. 1926.) FRANZ.

Weldox Ltd., London, *Verfahren zum Ausbessern von Kautschukwaren oder zum Verbinden von Kautschukstücken durch Kaltvulkanisieren* unter Anwendung von Kautschuklsgg. u. Vulkanisiermitteln, 1. dad. gek., daß der zu vulkanisierende Gegenstand zunächst mit einer M., bestehend aus Kautschuk u. einem gleichzeitig Kautschuk u. das Vulkanisiermittel lösenden Lösungsm. behandelt u. auf den so vorbehandelten Gegenstand eine mit dem Vulkanisier- u. Kautschuklösungsm. gesätt. plast., teilweise vulkanisierte Kautschukmasse aufgetragen wird, worauf der Gegenstand einem erhöhten Druck ausgesetzt wird, — 2. dad. gek., daß zur Herst. der plast., teilweise vulkanisierten Kautschukmasse ein unvulkanisierter Kautschuk von besonderem Absorptionsvermögen, z. B. poröser Kautschuk, benutzt wird, — 3. dad. gek., daß dem Kautschuklösungsm. Stoffe zugesetzt werden, welche, wie z. B. Amylacetat, die Verdampfung beschleunigen. (**D. R. P. 429 060** Kl. 39b vom 6/2. 1924, ausg. 19/5. 1926. E. Prior. 5/6. 1923.) FRANZ.

The B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: **Benton Dales** und **William S. Cable**, Akron, Ohio, V. St. A., *Geformte Kautschukgegenstände.* Die zur Herst. der Kautschukgegenstände, z. B. Batteriegefäße, dienenden Formen werden mit dem in W. unl. *Zuckerrohrwachs* eingefettet. (**A. P. 1 580 967** vom 17/11. 1924, ausg. 13/4. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Waldemar Zieser**, Elberfeld), *Herstellung gefärbter Kautschukwaren* aus mit organ. Farbstoffen hergestellten Kautschukmischungen, darin bestehend, daß man Mischungen, die neben piperidyldithiocarbaminsauren Salzen noch ZnO u. eine beträchtlich unter der üblichen liegende Schwefelmenge enthalten, bei niedrigen Tempp. vulkanisiert. — Bei Anwendung dieses schonenden Vulkanisationsverf. bleiben die organ. Farbstoffe unverändert erhalten, man erhält lebhaft gefärbte Vulkanisate. (**D. R. P. 427 873** Kl. 39b vom 20/3. 1921, ausg. 21/4. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Waldemar Zieser**, Elberfeld), *Herstellung gefärbter Kautschukwaren* nach D. R. P. 427873, darin bestehend, daß man die entsprechenden mit solchen anorgan. Farbstoffen hergestellten Kautschukmischungen, die bei der üblichen Art des Vulkanisierens einen starken Farbenumschlag erleiden, bei Tempp. unter 100° vulkanisiert. (**D. R. P. 428 687** Kl. 39b vom 24/9. 1921, ausg. 15/5. 1926; **Zus. zu D. R. P. 427873 vorst. Ref.**) FRANZ.

Heinrich Frerichs, Hamburg, *Herstellung einer hartgummiähnlichen Masse.* (**D. R. P. 429770** Kl. 39b vom 9/9. 1922, ausg. 2/6. 1926. — C. **1924**. II. 2717.) FRANZ.

The B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: **Benton Dales** und **William S. Cable**, Akron, Ohio, V. St. A., *Geformte Kautschukgegenstände.* Zum Ausschmieren der Formen verwendet man eine Lsg. von *Montan-*, *Carnauba-*, *Candelilla-* oder *Zuckerrohrwachs* in Bzl., der Lsg. kann noch Pech zugesetzt werden, das Verf. eignet sich besonders zur Herst. von Batteriegefäßen; Öle, Fette, Fettsäuren, tier. Wachse, feste KW-stoffe, Schellack, Harze sind nicht brauchbar, weil sie sich beim Vulkanisieren im Kautschuk lösen. (**A. P. 1 580 966** vom 17/11. 1924, ausg. 13/4. 1926.) FRANZ.

Ajax-Rubber Co. Inc., New York, V. St. A., *Aufbewahren von Kautschukgegenständen.* Man bringt die Kautschukgegenstände in einem luftfreigemachten mit einem indifferenten Gase, CO_2, N_2, He, Ne, Ar gefülltem Behälter unter, vor dem Verschließen kann man noch $CaCl_2$, NaCl, Na_2CO_3, $CaSO_4$, einbringen. (**E. P. 244 870** vom 22/10. 1924, ausg. 21/1. 1926.) FRANZ.

Robert Morse Withycombe, Sidney, New South Wales, Australien, *Vereinigen von Kautschuk mit Metallen.* Die gereinigte Metallfläche wird mit einer Mischung aus einem gasabsorbierenden Stoff, gepulverte Holzkohle, NaCl u. Kautschuklsg., der etwas Guttapercha zugesetzt sein kann, überzogen, dann bringt man die Weich- oder Hartkautschukmischung auf u. vulkanisiert. (**A. P. 1 581 823** vom 3/11. 1924, ausg. 20/4. 1926.) FRANZ.

XV. Gärungsgewerbe.

Chem. Laboratorium Dr. Herm. Ulex, *Trockenhefe.* Bericht über die Analyse von extrahierter u. nicht extrahierter *Trockenhefe* (Tabellen im Original). Die nicht extrahierte Hefe hat einen Durchschnittsgehalt von 48,8% Protein u. 36% Extraktstoffen, die extrahierte nur 34,9% Protein u. 15% Extraktstoffe. (Chem.-Ztg. **50**. 475—76. Hamburg.) JUNG.

H. Guinot, *Absoluter Alkohol durch Destillation.* Bei der Dest. eines Gemisches von Bzn., *A.* u. W. geht zuerst ein ternäres Gemisch über unter Entfernung des ganzen W., dann ein binäres Gemisch von Bzn. u. A. u. absol. A. bleibt zurück (vgl. BARBAUDY, Dissertation Paris). Eine Apparatur zur Ausführung des Verf. im großen wird beschrieben. (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 340.) JUNG.

Aubouy, *Die Weine des Gard und der Ardèche, Ernte 1925.* Es werden die Analysen von 60 Weinen aus dem Departement des Gard u. von 29 Weinen der Ardèche gegeben. Das Wetter war der Entw. der Trauben ungünstig, weshalb die Weine vielfach schwach an A. u. reich an Säure sind. (Ann. des Falsifications **19**. 275 bis 282.) RÜHLE.

Alfred Heiduschka und **Constantin Pyriki**, *Untersuchung von* 1925-*er Traubenmosten des Weinbaugebietes Lößnitz-Meißen-Seußlitz.* Angaben über Mostgewichte. freie Säuren, Mineralbestandteile, klimat. u. sonstige Einflüsse von 21 Mostproben, Von den geernteten Trauben war etwa die Hälfte gesund. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 289—93. Dresden, Staatl. Landesstelle f. öffentliche Gesundheitspflege.) GROSZFELD.

F. Mach und **M. Fischler**, *Die Zusammensetzung der Moste des Jahres 1925 in Baden.* Von 211 untersuchten Mosten lag das Mostgewicht zwischen 43 bis 115 Oechslegraden, der Säuregehalt zwischen 6,2—18,8 g/l. Tafel über Säurerückgang bei 1925er bad. Weinen; gefunden Rückgang von 3,2—52,7% des ursprünglichen Gehaltes. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 294—97. Augustenberg, Staatl. Landwirtschaftl. Versuchsanstalt.) GROSZFELD.

Richard Schmitt, *Die* 1925-*er Traubenmoste Frankens.* Bericht über 236 Traubenmoste. Mostgewichte meist 50—90° OECHSLE, vereinzelt bis 180°, freie Säure meist 7,1—14 g/l, vereinzelt herab bis 5,1, herauf bis 17. Gute Mittelweine. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 298—99. Würzburg.) GROSZFELD.

O. Reichard, *Nachweis und Bestimmung von Citronensäure und die Ergebnisse der an Wein bisher angestellten Untersuchungen.* Die älteren Methoden (bis 1895) haben bei Wein nur den Wert von Vorprüfungen. Die Rk. von DENIGÈS ist leicht ausführbar, im positiven Falle aber nicht immer beweisend, da z. B. auch Äpfelsäure eine Trübung der $HgSO_4$-Lsg. verursachen kann. Die Rk. von STAHRE, abgeändert von R. KUNZ, ermöglicht einen sicheren Nachweis über Pentabromaceton, F. 73°, u. liefert auch in quantitativer Ausführung nach KUNZ u. v. D. HEIDE gute Ergebnisse; genauere Arbeitsvorschrift in der Quelle. Mit größter Wahrscheinlichkeit ist auch

in Wein deutscher Herkunft die Citronensäure ein natürlicher Bestandteil, der Nachweis eines Zusatzes ist daher nur durch quantitative Best. möglich. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 274—89. Speyer, Kreis-Untersuchungsamt.) GROSZFELD.

Jean Ivan Auguste Effront, Frankreich, *Herstellung von Preßhefe.* Die mit Hilfe von Melasse hergestellte Würze wird von Alkalicarbonaten gereinigt u. N_2 während der Gärung in solcher Menge eingeleitet, daß im l Würze 30—150 mg N_2 vorhanden sind; während der Gärung werden noch kleine Mengen von Stickoxyden zur Beschleunigung des Assimilationsvorganges eingeführt. (**F. P. 601 484** vom 18/4. 1925, ausg. 3/3. 1926.) THIEL.

Fleischmann Co., New York, *Herstellung von Trockenhefe.* Die Hefe wird mit einem W. absorbierenden Füllmittel (Maismehl), Glycerin u. einer Lsg. eines unschädlichen Salzes ($CaSO_4$) gegebenenfalls auch noch N-Verbb. [$(NH_4)_2SO_4$)] vermengt u. bei einer Temp. von 18—30° getrocknet. (**Holl. P. 14 283** vom 12/5. 1922, ausg. 15/2. 1926. A. Prior. 4/6. 1921.) THIEL.

J. L. Baker, Maidenhead, *Bier.* Bier u. ähnliche durchlüftete Getränke werden durch Zusatz einer geringen Menge desselben Getränkes, welches mit Hilfe eines Zerstäubers mit Luft übersättigt worden ist, wiederbelebt. (**E. P. 235 646** vom 20/3. 1924, ausg. 16/7. 1925.) THIEL.

Jean Pierre Nibaut, Frankreich, *Herstellung von Limonade.* Damit die Citronensäure das dem Fruchtsirup beigemischte Bicarbonat nicht zers., wird ihre Lsg. in W. mit CO_2 gesätt. u. unter Druck mit dem Sirup vermischt. (**F. P. 603 588** vom 15/9. 1925, ausg. 19/4. 1926.) THIEL.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

D. B. Dill und **P. B. Clark**, *Büchsenrostung und Schwärzung bei gewissen Meeresprodukten.* Unters. von Büchsenmaterial von Krabben- u. Fischkonserven bei mehr als sechsjähriger Beobachtungszeit. Rostung u. Schwärzung ist weder durch O_2 noch durch flüchtige Basen bedingt. Für die Schwärzung kommen ausschließlich Sulfide in Frage, ihre Menge ist bei Fischen relativ klein u. wenig wirksam, bei Krabben stärker u. nimmt mit der Lagerung ständig zu. Haben sie höhere p_H als 6,5, so bewirken sie Rostung, bei p_H-Werten unter 6,5 schwärzen u. rosten sie nicht mehr. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 560—63. San Francisco [Calif.].) GRIMME.

Kurt Ritter, *Einfache Versuche im Mühlenlaboratorium. Eine Einführung in die Getreidechemie.* Gemeinverständliche Darst. der Grundbegriffe der Chemie, besonders für den Müller. (Ztschr. f. ges. Mühlenwesen **2**. 209—11. **3**. 5—8. Frankfurt a. M.) GD.

S. Camilla, *Die zur Brotbereitung tauglichen Mehle.* Vf. bespricht die Anforderungen an ein gutes Backmehl u. die verschiedenen Methoden zu seiner Gewinnung. Die besten Resultate erzielt man mit der Vorbehandlung des Getreides in mit Heißluft beschickten Radiatoren mit nachfolgender Kaltluftbehandlung. (Giorn. Farm. Chim. **75**. 107—13. Turin.) GRIMME.

C. E. Mangels, *Beziehung zwischen Proteingehalt und Backfähigkeit von Mehl aus hartem, rotem Sommerweizen und Durumweizen.* Für 8 Erntejahre wurde bei ersterem Weizen die genannte Beziehung als vorhanden festgestellt. Doch ist der Proteingehalt nicht der einzige Faktor, sondern wird durch Kleberbeschaffenheit u. diastat. Kraft wesentlich ergänzt. Durumweizenmehle lieferten stets kleinere Brotvolumina. Eine positive Beziehung wurde zwischen Proteingehalt u. Backfähigkeit von Durumweizenmehlen (am Brotvol. gemessen) für 6 von 10 Erntejahren gefunden. Die relativ geringe Backfähigkeit der Durumsorten beruht anscheinend auf deren geringer Klebergüte. (Cereal Chemistry **3**. 150—57. Fargo, North Dakota Agricultural Experiment. Station.) GROSZFELD.

Lawrence Earlenbaugh, *Wirkung von Monocalciumphosphat auf die Viscosität von angesäuerten Suspensionen von Mehl in Wasser.* Berichtigung von Zahlenangaben in der früheren Mitteilung (Cereal Chemistry **3**. 102; C. **1926**. II. 121). (Cereal Chemistry **3**. 198.) GROSZFELD.

Jehiel Davidson und **J. H. Shollenberger**, *Die Wirkung von bei verschiedenen Wachstumsstufen von Weizen angewendetem Natriumnitrat auf die Backfähigkeit des Mehles.* Die N-Zunahme von Weizen mit hohem Proteingehalt als Folge der Düngung mit $NaNO_3$ zur Zeit der Ährenbildung verteilt sich auf die drei Mahlprodd. Auszugsmehl, 2. Prod. (shorts) u. Kleie. Solcher Weizen, ebenso schwer (plump) u. gehaltreich wie n. unter gleichen Verhältnissen gewachsener, lieferte ein Brot von besserer Beschaffenheit. (Cereal Chemistry **3**. 137—43.) GROSZFELD.

R. C. Sherwood und **C. H. Bailey**, *Kontrolle der diastatischen Kraft in Weizenmehl.* II. *Versuche mit in handelsmäßigem Maßstabe gemahlenem Mehl.* (I. vgl. Cereal Chemistry **3**. 107; C. **1926**. II. 121.) Zur Erhöhung der diastat. Kraft kann gekeimter Weizen zugesetzt werden; doch ist die Keimung dann genau zu überwachen: Keimung von 3 Tagen reicht aus, solche von 5 Tagen schadet. Die Katalasezahl gibt ein brauchbares Maß der Keimungsstufe. Verhältnismäßig kleine Zusätze von gekeimtem Weizen erhöhten die diastat. Kraft beträchtlich; Zusätze von 3—5% scheinen die wirksamsten zu sein; bei 2—3% von 3 Tage gekeimtem Weizen wird die Vermahlung in techn. Hinsicht nicht beeinflußt. Die Backfähigkeit wird durch den Zusatz erhöht, vermehrte B. von CO_2, kleine Zunahme der Gaszurückhaltung, größeres Brotvol., bessere Struktur, Abkürzung der Gärzeit, hellere Krume, Kruste brauner u. von besserem Aussehen. Bei 3-tägiger Keimung u. 2—3% Zusatz war die Klebergüte nicht beeinflußt, die proteat. Kraft nachweisbar nicht merklich erhöht. Auch nach 26-monatiger Aufbewahrung war das Mehl gesund u. solchem überlegen, das zur gleichen Zeit aus ungekeimtem Weizen vermahlen war. (Cereal Chemistry **3**. 163—82. St. Paul, Minnesota Agricultural Experiment Station.) GROSZFELD.

B. d'Arbouet, *Notiz über den Kleber.* Besprochen werden: Zus. des Weizenmehlteiges, Darst. des Klebers, dessen Zus. u. physikal. Eigenschaften, Verh. des Klebers beim Backen, Anwendung der Kolloidlehre auf die Erhöhung der Backfähigkeit von Roggen- u. Weizenmehlen. (Rev. gén. des Colloides **4**. 97—107.) GROSZFELD.

M. J. Blish und **R. M. Sandstedt**, *Ein verbessertes Verfahren zur Bereitung von Weizengliadin.* Wenn roher Kleber, bei 65—70° im Vakuum getrocknet u. in Pulverform mit 0,01—0,1-n. Essigsäure behandelt wird, geht nur Gliadin in Lsg. Der Auszug läßt sich wasserklar filtrieren u. scheidet durch Aussalzen oder bei Neutralisation reines Gliadin ab. (Cereal Chemistry **3**. 144—49. Nebraska, Univ.) GROSZFELD.

J. R. Magness und **W. S. Ballard**, *Die Atmung von Bartlettbirnen.* Eingehende Unterss. über Atmung u. Nachreifung von eingelagerten Birnen bei verschiedenen Tempp. Eine Temp. von 60° F. bewirkt hohe CO_2-Konz. bei niedrigem O_2-Gehalt der Atmungsluft, wodurch gutes Aroma u. bester Geschmack der ausgereiften Frucht bedingt wird. (Journ. Agricult. Research **32**. 801—32.) GRIMME.

Willy Weitzel, *Die Bedeutung des Spinats für die menschliche Ernährung.* Der Wert des Spinates wird durch dessen hohen Gehalt an anorgan. Stoffen, besonders an organ. gebundenem Fe, dessen Vitamine u. Sekretine, dessen reichen Chlorophyll- u. Proteingehalt u. gute Bekömmlichkeit bedingt. Der Gehalt an Purinkörpern, Oxalsäure u. Saponinen ist bei funktionstüchtigen Nieren als harmlos anzusehen. (Volksernährung **1**. 253—55. Bad Dürkheim.) GROSZFELD.

A. W. Knapp, *Die Trocknung von Gemüsen.* Besprochen werden Lage der Fabrik. Vorbereitung der Kartoffel- u. Wurzelernte, der Kohlköpfe, Trockenmaschinen, Trocknung der verschiedenen Gemüsesorten, Gehalt der Trockenware an W., deren Haltbarkeit u. küchenmäßige Zubereitung. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T 123 bis 128.) GROSZFELD.

C. F. Muttelet, *Der Einfluß der Reife auf die Zusammensetzung der Erbsen.* II. (I. vgl. Ann. des Falsifications **19**. 74; C. **1926**. I. 3366.) Um die aus seinen früheren (l. c.) Unterss. hierüber gezogenen Schlüsse zu stützen, hat Vf. seine Unterss. noch auf 3 weitere Sorten von Erbsen ausgedehnt u. berichtet jetzt über die dabei erhaltenen Ergebnisse, die die früheren Ergebnisse in der Tat bestätigen. (Vgl. nachf. Ref.) (Ann. des Falsifications **19**. 283—89.) RÜHLE.

Ed. Lasausse, *Die Siebung der konservierten Erbsen. Antwort auf eine Äußerung von Muttelet.* (Ann. des Falsifications **19**. 74; C. **1926**. I. 3366; vgl. vorst. Ref.) Die Unterss. MUTTELETS sind noch nicht soweit gediehen, um sichere Schlüsse über den Reifegrad u. die Siebung (criblage) von *Konservenerbsen* zuzulassen. (Ann. des Falsifications **19**. 290—93. Nantes.) RÜHLE.

W. H. Dore, *Die Pektinsubstanzen.* Die Darst. des Vfs. behandelt im einzelnen die Chemie der Pektinverbb., die Rolle des Pektins in den Pflanzen, Pektin als Kolloid, den Nährwert des Pektins u. die verschiedenen techn. Verwendungen von Pektinstoffen. (Journ. Chem. Education **3**. 505—13.) GROSSMANN.

Mary A. Griggs und **Ruth Johnstin**, *Herstellung und kolloidale Eigenschaften von Pektin.* Vorläufige Mitteilung. Als Ausgangsmaterial dient die weiße Schicht von Citronenschalen, welche mit A. extrahiert u. dann bei 65° getrocknet wird. Zerkleinern u. mit 0,01-n. HCl bei 90° extrahieren. Dialysieren der Lsg. durch Pergament gegen 0,01-n. HCl, wodurch die anorgan. Verunreinigungen, hauptsächlich Ca-Salze, entfernt werden. Fällen des Pektins durch tropfenweisen Zusatz von A. u. Ausflocken des gelatinösen Nd. durch Elektrolysieren zwischen Pt-Elektroden 2 Stdn. bei 110 Volt. Absaugen durch Filtertuch, auswaschen mit A. u. zuletzt mit Ä. Es stellt ein schneeweißes Pulver mit 11% W. u. 0,18% Asche dar. $[\alpha]_D = +230°$ bei 23°. Es löst sich in W. zu kolloidaler, in reflektiertem Lichte opalescierender, in durchfallendem Lichte klarer Lsg. Tyndalleffekt u. Brownsche Bewegung sehr deutlich. Metallionen flocken aus, die Viscosität seiner Lsgg. ist größer als die von Gelatinelsgg. gleicher Konz. Weitere Verss. befaßten sich mit der Gelierungskraft für Alkohol u. W.-Zucker-Säuremischungen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 623—25. Wellesley [Mass.].) GR.

Reyher, *Die Milch als Nahrungsmittel.* Zusammenhängende Darst., besonders der Frage des *Vitamingehaltes* der Milch. Nur ausreichend u. hochwertig gefütterte Kühe, frei von Tuberkulose u. in gutem Ernährungszustande, können bei geeigneter Fütterung Vitamine absondern; solche Kühe dürfen auch nicht belegt werden, solange sie vitaminreiche Milch liefern sollen, weil der Fötus die Vitamine an sich reißt. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. **36**. 291—94. Berlin, Städt. Säuglingskrankenhaus Weißensee.) GROSZFELD.

G. Viale, *Die Anwesenheit von Aminosäuren in der Milch.* Frische Kuhmilch enthält kein NH_3, dagegen 8,6 mg Amino-N pro 100 ccm. Nach 14 Stdn. Stehen (40°) nimmt Amino-N nicht zu, woraus geschlossen wird, daß die Aminsosäuren nicht fermentativ gebildet werden, sondern von der Milchdrüse ausgeschieden werden. Tyrosinrk. negativ, Indol- u. Cystinrkk. positiv. (Arch. ital. de biol. **73**. 116—19. 1924; Ber. ges. Physiol. **34**. 764. Turin, Inst. de physiol. Ref. ARON.) OPP.

Anne G. Benton und **H. G. Albery**, *Untersuchungen über die Stabilität eingedampfter Milch während der Sterilisierung, unter Berücksichtigung der Wasserstoffionenkonzentration, der Alkoholprobe und des Zusatzes spezifischer Puffer.* Die Milch von ein u. derselben Kuh ändert von Tag zu Tag p_H u. die Widerstandsfähigkeit gegen Hitzekoagulation. Citrate u. Borate erhöhen die Stabilität bis zu einem Maximum. Bei zu starkem Zusatz wird dieses Maximum (ausgedrückt in der Zeit bis zu Koagulation) überschritten u. der gegenteilige Effekt erzielt. Der p_H-Einfluß ist unter Umständen noch wesentlicher als der Salzzusatz, wenigstens jenseits der Werte p_H 6,58—6,65. Innerhalb dieser Spanne ist die Salzbilanz ausschlaggebend. Unter- u. oberhalb dieser Werte rufen die p_H-Änderungen stärkeren Effekt hervor. Für die Hitze-

beständigkeit ist der Ausfall der A.-Probe gleichgültig. Umkehr einer positiven A.-Probe durch Citratzusatz in eine negative muß, wenn das Kombinationsoptimum von p_H u. Salzgleichgewicht annähernd vorliegt, die Stabilität nicht ändern. (Journ. Biol. Chem. **68**. 251—63. Washington, Unit. Stat. Dep. of Agricult.) OPPENH.

L. T. Anderegg und **V. E. Nelson**, *Milchpulver als Nahrungsmittel.* II. *Beobachtungen über die Anwesenheit von Vitamin E.* (I. Mitt. vgl. Ind. and Engin. Chem. **17**. 451; C. **1925**. II. 697.) Magermilchpulver erwies sich auch bei diesen Verss. frei von Vitamin E. Es kann auch nicht durch Lebertran vervollständigt werden, da es zers. auf diesen wirkt. Die Zers. kann durch Zusatz von W. vermindert werden. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 620—22. Ames [Jowa].) GRIMME.

Paul Ehrenberg, *Die Verwertung der Abfälle des Zuckerrübenbaues für die Pferdefütterung.* Es wird die Verfütterung von Melasse, Trocken- u. Zuckerschnitzeln, von Rübenköpfen u. -blättern frisch oder getrocknet empfohlen auf Grund von damit angestellten, erfolgreichen Fütterungsverss. (Dtsch. Zuckerind. **51**. 525—26. Breslau.) RÜHLE.

Karl Schmidt, *Studien über die Säurebildung bei der Silage von Futtermitteln.* Bestätigung der Angaben MANGOLDs, daß bei der Silage nach 2 Tagen das Maximum der Säurebildung erreicht ist. Bei Luzerne wurde am Abend des zweiten Tages gefunden 0,62% Milchsäure, 0,711% gebundene Buttersäure, 0,377% freie u. 0,994% gebundene Essigsäure. Laboratoriumsverss. ergaben, daß Silage im Vakuum oder einem inerten Gase die B. von Essigsäure u. Buttersäure erheblich herabdrückt, desgleichen findet nur ein verschwindender Abbau der N-Verbb. bis NH_3 statt, d. h. die Nährstoffe werden besser erhalten. Zusätze von sehr trocknem Material zur frischen Silagesubstanz, z. B. Maisstroh, setzt ebenfalls die Buttersäurebildung herab. (Landw. Jahrbb. **63**. 776—79. Halle.) GRIMME.

F. Honcamp und **W. Schramm**, *Über den Futterwert der verschiedenen Gerstesortierungen, wie sie bei einer moderenn Saatreinigungsanlage* (*System Schule*) *anfallen.* (Vgl. HONCAMP u. PFAFF, Landw. Vers.-Stat. **103**. 259; C. **1925**. II. 1107.) Von 7 Ztr. Wintergerste, welche über die Reinigungsanlage gingen, werden gewonnen, 4,61 Ztr. Saatgut I a, 0,90 Ztr. Leichtgut, 1,1 Ztr. I. Ausputz (kleines Korn) u. 0,35 Ztr. II. Ausputz (großes, vielfach taubes Korn.) Von diesen Sortierungen wurden täglich 150 g an Hammel verfüttert, die als Grundfutter 360 g Heu u. 150 g Palmkernmelasse erhielten. Dabei zeigte es sich, daß ein großer Unterschied bezüglich des Futterwertes nicht besteht. Am meisten verdauliches Eiweiß u. Stärke enthält das Leichtkorn, wahrscheinlich weil es den geringsten Spelzenanteil aufweist. Da dem bei einer modernen Reinigungsanlage gewonnenen Saatgut kein höherer Futterwert zukommt als den anderen Körnersortierungen, sollte nur Gerste zur Saat verwendet werden, die über eine solche Anlage gegangen ist. (Landw. Vers.-Stat. **104**. 285—96. Augustenberg, Staatl. Landw. Versuchs-Stat.) WINKELMANN.

Paul Fortner, *Über Veraschungen.* Um das *Aufblähen* zuckerreicher Fll. zu vermeiden, wird empfohlen, durch mäßiges Erhitzen erst sämtliches W. zu vertreiben u. dann erst weiter zu veraschen. *Spritzen*, besonders sehr wasser-, fett- u. NaCl-reicher Stoffe, wird durch Überdecken der Schale mit (aschefreiem) Filtrierpapier vollständig vermieden. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 300—01. Prag.) GROSZFELD.

R. T. Bohn und **R. J. Martz**, *Eine Schnellmethode zur colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von harten Biskuits.* Einige Tropfen W. werden auf der frischen Bruchfläche des Gebäcks verteilt, dann einige Tropfen wss. oder alkoh. Phenolrotlsg. darüber gegeben u. die entstehende Farbe mit Vergleichslsgg. verglichen. Liegt die Farbe nahe der Grenze der Zwischenfärbung, wird Kresolrot verwendet. Ergebnisse infolge der Eigenfärbung des Gebäcks meist etwas höher als bei dem elektrometr. Verf. (Biochem. Ztschr. **172**. 183—87. Fort Wayne, Ind., Perfection Biscuit Company.) GROSZFELD.

H. J. Denham und **G. W. Scott Blair**, *Eine elektrometrische Schnellmethod zur Messung der Wasserstoffionenkonzentration von Mehl-Wasser-Suspensionen.* Empfehlung der Chinhydronelektrode. Beschreibung u. Abbildung eines geeignete Gerätes. Die Ergebnisse stimmten mit den mit der H-Elektrode erhaltenen überei (Cereal Chemistry **3**. 158—62. Manchester, Messrs. Simon Ltd., Research Department.) GROSZFELD.

D. A. Coleman und **Alfred Christie**, *Der Gasolinfarbwert verschiedener Weizensorten.* (Vgl. S. 123.) Die Pigmentmenge, die die Gasolinfärbung bewirkt, schwank erheblich (0,64 in einem weichen, roten Winterweizen, 2,40°/$_0$ in hartem, weiße Weizen); im Mittel enthielten harte, rote Winterweizen die größte Pigmentmeng Überraschenderweise zeigten Durumweizen im Mittel niedrige Gehalte, doch fande sich große Schwankungen, große Pigmentmengen bei den Sorten Arnautha, Kubank Kuhla u. Mindum, kleine bei Acme, Monad u. Pentad. Keine Beziehung wurd zwischen N- u. Aschengehalt von Durumweizenmehl u. Farbwert gefunden. Ebens wie auf Mehle ist die Probe mit Vorteil auf Weizen selbst anwendbar. (Cere Chemistry **3**. 188—93.) GROSZFELD.

D. Breese Jones, *Ein neuer Faktor zur Umrechnung des Stickstoffgehaltes vo Weizen in den Proteingehalt.* Gefunden wurden die Faktoren für Kleie 6,31, Endosperm 5,70, Embryo 5,80, ganzes Korn 5,83 (früher 5,7). (Cereal Chemistry **3**. 19 bis 198. Washington, Bureau of Chemistry.) GROSZFELD.

Hanns Eckart und **Albert Diem**, *Die Bestimmung von Stärke in Pektin- un Apfelsäften auf sedimetrischem Wege.* An Stelle der colorimetr. Methode (vgl. Konserven-Ind. **12**. 409; C. **1925**. II. 2106) wird empfohlen, die Stärke aus der CaCl Lsg. mit $KJ \cdot J_2$ auszufällen, abzuschleudern u. das Vol. des Sedimentes im Vergleic mit dem aus reiner Stärkelsg. abzulesen. Angabe einer genauen Arbeitsvorschrif die sich für die Praxis bewährt hat. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 272—7 München, Konservenfabrik Johs. Eckert.) GROSZFELD.

C. B. Gnadinger, *Piperonal in Vanilleextrakt.* Der Nachweis von Piperonal kan nach der Phloroglucinmethode u. mit dem Gallussäureverf. ausgeführt werde 1. Phloroglucinmethode. 50 ccm Vanilleextrakt werden durch Abdampfe auf 40 ccm entalkoholisiert, mit W. in einen Schütteltrichter gebracht, mit 50 cc Ä. ausgeschüttelt. Äther. Lsg. dreimal mit je 15 ccm 2°/$_0$ig. NaOH u. einmal mit W ausschütteln, Ä. abdampfen in Porzellanschale, einige Körnchen Phloroglucin 5 Tropfen konz. HCl zugeben. Eine tiefe Rotfärbung zeigt Piperonal an. — 2. Gallussäureverf. 100 ccm Extrakt werden wie bei 1 entalkoholisier mit Ä. ausgeschüttelt u. die äther. Lsg. gereinigt. Äther. Lsg. mit 30 ccm 15°/$_0$i $NaHSO_4$-Lsg. kräftig durchschütteln, dann 2 Stdn. unter öfterem Umschütteln stehe lassen. Wss. Lsg. abziehen, mit Na_2CO_3 gegen Lackmus alkalisieren, mit 25 ccm Ä ausschütteln u. äther. Lsg. in Porzellanschale abdampfen. Rückstand in 1 ccm A gel., 0,1 ccm der Lsg. im Wasserbad 2 Min. mit 0,1 ccm 20°/$_0$ig. alkoh. Gallussäur lsg. + 2 ccm konz. H_2SO_4 erhitzen. Smaragdblaue Färbung zeigt Piperonal an. — Nach beiden Methoden erwiesen sich Extrakte aus Bourbon-, Mexiko-, Java- u. Süd amerikavanille als frei von Piperonal, während Tahitivanille u. Vanillon positiv Rk. gaben. Man kann somit in allen echten Vanilleextrakten Verfälschungen m Piperonal nach beiden Methoden nachweisen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 588—8 Minneapolis [Minn.].) GRIMME.

J. Großfeld, *Nachweis und Bestimmung der Kakaoschalen in Kakao und Schokolade.* Zum Nachweise größerer Schalenmengen dienen vorteilhaft Rohfaser u. Ve hältniszahl ($N \times 6{,}25$): Rohfaser; letztere ist bei Kakao > 4, bei Schalen etwa u. ist vom Fettgehalt unabhängig. Ein Sandgehalt < 0,1°/$_0$ spricht mit ziemlich Sicherheit gegen die Ggw. von Schalen, ein größerer mit Wahrscheinlichkeit dafü Das Filsingersche Abschlämmverf. liefert bei den heutigen Kakaosorten auch b

Berücksichtigung des Rohfasergehaltes erheblich zu hohe Werte, nicht nur, weil sich dem Rückstande Kakaoteilchen beimischen, sondern auch, wie gezeigt wird, weil der Rohfasergehalt von Kakao u. Schalen durch die Behandlung mit W. um im Mittel 45 bezw. 28% ansteigt, während der N-Gehalt, besonders bei Kakao, erheblich abnimmt. Dagegen wird die Konstanz der Werte für Rohfaser nach dem Weenderverf., die zwar auch bei Schalen u. Kakao sich etwas nähern, wesentlich verbessert, so daß der Rohfasergehalt des Abschlämmrückstandes zur Ermittlung von dessen Gehalt an Schalensubstanz sehr geeignet ist. Nennt man, alles auf 1 bezogen, die Menge des Abschlämmrückstandes A, dessen Rohfasergehalt q, so berechnet sich der Gehalt an fett-, wasser- u. extraktfreier Schalensubstanz x oder an der entsprechenden Menge ursprünglicher Schalen X wie folgt: $x = 6{,}4\,A\,(q - 0{,}0912)$; $X = 1{,}5\,x$. — Bestimmt man ferner in näher beschriebener Weise die Rohfaser p des in W. unl. entfetteten u. wasserfreien Kakaos, so ergibt sich der Rohfasergehalt n des schalenfrei gedachten (abschlämmbaren) Anteiles nach der Formel $n = (p - A\,q):(1 - A)$; hieraus unter Einsetzung des gefundenen Wertes von n erhält man den genaueren, von Schwankungen im Rohfasergehalte der Kakaosorten unabhängigen Wert für x: $x = A\,(q - n):(0{,}2474 - n)$. Angabe einer genauen Arbeitsvorschrift; Probeverss. an selbst bereiteten Gemischen. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 249—62. Recklinghausen, Untersuchungsamt.) GROSZFELD.

St. Biernacki und **Irena Galasówna**, *Einige Untersuchungen über die Verfälschung von Tabak in Inn- und Auslandszigaretten.* Vf. beschreiben Methoden zur Best. der Ggw. von Blättern der Gattung *Nicotiana* in Zigaretten. Einzelheiten sind im Original nachzusehen. (Roczniki Farmacji **3**. 89—126. 1925. Poznań. Inst. f. Pharmakognosie, Univ.) SCHÖNFELD.

H. W. de Kruyff und **G. L. Voerman**, *Über die Beurteilung von Fleischwaren in besonderer Beziehung zur Federschen Zahl.* Analysenergebnisse von Rind-, Kalb-, Schweine-, Pferde-, Schaffleisch, Kalb-, Rind- u. Schweineleber, bei denen die Federsche Zahl stets unter 4 lag, außer bei einer Probe Fleisch von einem nüchternen Kalbe (4,4). Die Best. von ($N \times 6{,}25$) (vgl. GROSZFELD, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **42**. 173; C. **1922**. II. 97) kann bei Fleisch die Best. des organ. Nichtfettes gewöhnlich ersetzen; in einigen Fällen, besonders bei Leber, Abweichungen. Auch für Wurstsorten ist die Zahl 4 brauchbar, sie wird aber bei mehlhaltigen Würsten am besten auf mehlfreien Stoff bezogen. Zum Nachweise von Milchpulver u. Casein kann der CaO-Gehalt dienen, der bei Fleisch meist etwa 0,08% der fettfreien Trockenmasse, bei Magermilchpulver $>$ 2% beträgt. Wertvoll, aber schwierig ist auch der Lactosenachweis. (Pharm. Weekblad **63**. 794—802; Chem. Weekblad **23**. 296—99.) GD.

Glamser, *Ein Beitrag zur mikroskopischen Untersuchung von Wurstwaren mit der Gelatineeinbettungs-Gefrierschnittmethode.* Die genannte Methode in Verb. mit der Giemsafärbung war zur qualitativen Feststellung der verwendeten Organe brauchbar, gestattet eine quantitative Ermittlung aber nur schätzungsweise. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. **36**. 287—91. Stuttgart, Tierärztl. Landesuntersuchungsamt.) GD.

O. Baumann, *Über die Gewinnung und Untersuchung von Käsefett.* Vergleichende Verss. über alkal. Fettabscheidung nach DEVARDA, neutrale nach BUTTENBERG u. KÖNIG u. saure nach GROSZFELD mit Trichloräthylen. Letzteres Verf. führte nach Vf. am einfachsten, schnellsten u. billigsten zum Ziele, lieferte die beste Ausbeute u. war auch hinsichtlich der qualitativen Beschaffenheit des abgeschiedenen Fettes von Vorteil. Bei sehr alten Käsen ist es aber angebracht, das so erhaltene Fett für die Best. der RMZ. erst zu entsäuern. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 267—72. Hamburg, Hygien. Staatsinstitut.) GROSZFELD.

F. Mach und **W. Lepper**, *Über die Bestimmung der Rohfaser bei Gegenwart von Abfällen tierischer Herkunft.* Vff. sind der Ansicht, daß bei Futtermitteln mit tier. Abfällen (*Fischmehl, Kadavermehl, Rehknochen*) eine N-Best. in der Rohfaser erforderlich

ist, da dieselben viel Eiweißsubstanz enthalten. Bei Haaren u. Federn stimmt der Gehalt an Unlöslichem mit den Proteinzahlen überein. Die Rohfaser getrockneter Pilze enthält ebenfalls große Mengen N-Substanz. — Bei Ggw. von Knochen oder Knochenmehl sind zur Rohfaserbest. statt 200 ccm 1,25%ig. Säure 400 ccm zu verwenden. Da bei Benutzung von Asbest beim Filtrieren ein Verlust entsteht, ist derselbe durch blinde Best. zu ermitteln u. bei der Berechnung der Rohfaser zu berücksichtigen. (Landw. Vers.-Stat. **104**. 313—16. Augustenberg, Staatl. Landw. Versuchsanstalt.) WI

F. Mach und **W. Lepper**, *Zur Bestimmung der freien Säure im Sauerfutter.* Die Gesamtsäure im Sauerfutter läßt sich durch Tüpfeln mit Lackmuspapier zuverlässiger feststellen als durch Titration mit Phenolphthalein, die meist zu hohe Werte ergibt. (Landw. Vers.-Stat. **104**. 317—20. Augustenberg, Staatl. Landw. Versuchsanstalt.) WI

Gladys Lutz, Schweiz, *Konservierung von Nahrungsmitteln* in Pastenform. Man zerteilt die Nahrungsmittel in sehr feine Teile u. mischt sie innig mit für Genußzwecke präpariertem Mineralöl. (**F. P. 605002** vom 24/10. 1925, ausg. 18/5. 1926.) KAU.

Charles Brehier, **Gaston Brehier** und **Ferdinand Pierre Jean**, Frankreich, *Herstellung hochwertiger Nährmittel aus Pflanzenstoffen.* Das Verf. ist gekennzeichnet durch Behandlung von Körner- oder anderen Früchten, mit hydrolysierend wirkenden proteolyt. Fermenten. (**F. P. 601 198** vom 24/10. 1924, ausg. 24/2. 1926.) THIEL.

N. V. Internationale Oxygenium Mij Novadel, Deventer, Holland, *Mehl u. dgl.* Man führt in das Mehl, das erhitzt, gedämpft oder mit Luft u. Gasen, festen Stoffen, Strahlen usw. behandelt werden soll, Benzaldehyd u. Essigsäureanhydrid, Acetaldehyd u. Essigsäureanhydrid, Butylaldehyd u. Bernsteinsäureanhydrid ein. Wenn man Anhydride u. H_2O_2 oder Persalze u. Anhydride verwendet, braucht man keine Luft durch das Mehl zu blasen. Auch können Katalysatoren (Salze des Cr, Co, Fe, Ur u. Vd) zugefügt werden. (**E. P. 249 139** vom 11/3. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 11/3. 1925.) KAUSCH.

Louis Gabriel Patrouilleau, Frankreich, *Reinigung von Getreidemehlen* durch ein oxydierendes Mittel (NO_2), das das Allylsulfid ($[C_3H_5]_2S$) in den Hülsen in Allylsulfoxyd ($[C_3H_5]_2SO$), ein nicht viscoses, geruchloses Prod., welches in W. l. ist, überführt. (**F. P. 604 950** vom 22/10. 1925, ausg. 17/5. 1926.) KAUSCH.

Hary M. Heimerdinger, Blackfoot, *Backverfahren.* Dem Backteig wird Kartoffelmehl, das 5—8% W. u. Hefenährmittel enthält, zugesetzt. (**A. P. 1 580 487** vom 21/10. 1925, ausg. 13/4. 1926.) THIEL.

Paul Victor de Villèle, Cochinchina, *Weißer Reis.* Roher Reis wird entschält, u. gebleicht durch Reiben zwischen rauhen Flächen u. mit einem die Fettstoffe lösenden Mittel (Trichloräthylen, Bzn., PAe. usw.) gemischt. (**F. P. 604 504** vom 5/1. 1925, ausg. 6/5. 1926.) KAUSCH.

André Eugène Adolphe Prosper Liot und **Louis Adrien Macé**, Frankreich, *Pektinpräparat.* Man bringt mit Hilfe einer Fl., die Pektaseextrakte aus Pflanzen (Luzerne usw.) enthält eine Fl. zur Koagulation, die man durch Behandeln von Apfel- u. Birnenfleisch in Ggw. eines Erdalkalicarbonats erhält. Das erhaltene Prod. dient als Gelatinierungsmittel. (**F. P. 604 529** vom 8/1. 1925, ausg. 6/5. 1926.) KAUSCH.

Société anonyme des Anciens Établissements David Liebschütz et Venve J. Mathieu réunis, Frankreich, *Würze für Nahrungsmittel.* Eine Mischung aus Butter, Olivenöl, Tomatenextrakt, Fleischextrakt, Salz u. W. verrührt man mit einer Abkochung aus Mohrrüben, Sellerieblättern, Petersilie, Knoblauch u. Citrone. (**F. P. 601 719** vom 7/8. 1925, ausg. 6/3. 1926.) THIEL.

Charles Brehier, **Gaston Brehier** und **Ferdinand Pierre Jean**, Frankreich, *Herstellung von löslichem Kakao.* Man behandelt Kakaopulver mit proteolyt. Fermenten zum Löslichmachen der im Kakao enthaltenen Eiweißstoffe. (**F. P. 601 199** vom 24/10. 1924, ausg. 24/2. 1926.) THIEL.

Milk Oil Corporation, Wilmington, übert. von: **Charles E. North**, Montclair, N. J., *Extraktion von Öl aus Milch.* Man trennt die Sahne von der Magermilch, wäscht erstere u. verd. sie mit W. u. erhitzt sie so lange auf 95° F, bis die Emulsion zerstört ist, koaguliert das Casein u. läßt das Öl an die Oberfläche steigen. Dann wird das h. Öl abfiltriert u. getrocknet. (**A. P. 1 584 123** vom 2/3. 1923, ausg. 11/5. 1926.) Kau.

Milk Oil Corporation, Wilmington, Del., übert. von: **Charles E. North**, Montclair, und **Herbet B. Larner**, East Orange, N. J., *Öl und Casein aus Sahne.* Man kühlt die Sahne, kippt u. erhitzt sie auf eine Temp., die ausreicht, um das Fett zu schmelzen u. koaguliert den Käsestoff. Zu dem geschmolzenen Rahm setzt man soviel W., daß ein Prod. mit höchstens 20% Fett, entsteht. Hierauf läßt man die Mischung stehen, bis das Öl an die Oberfläche steigt u. der Käsestoff zu Boden sinkt. (**A. P. 1 584 124** vom 19/2. 1924, ausg. 11/5. 1926.) Kausch.

Milk Oil Corporation, Wilmington, übert. von: **Charles E. North**, Montclair, N. J., *Milchöl aus saurer Sahne.* Die Sahne wird bis zum Austreiben des gesamten W. eingedampft, dann das abgeschiedene Öl abfiltriert. (**A. P. 1 584 125** vom 5/4. 1924, ausg. 11/5. 1926.) Kausch.

Milk Oil Corporation, Wilmington, übert. von: **Charles E. North**, Montclair, N. J., *Emulgieren und Überführen von Fett in Sahne.* Das Fett wird geschmolzen zu einem Öl, zu diesem ein Emulgiermittel (entrahmte Milch) gesetzt u. das Ganze in einem Behälter gerührt. (**A. P. 1 584 126** vom 27/1. 1925, ausg. 11/5. 1926.) Kau.

Ravo-Rapid S. A., Schweiz, *Herstellung eines Nährmittels aus Milch.* Die Milch wird getrocknet u. das trockene Milchpulver mit Fett, Käse u. gegebenenfalls vitaminreichen Stoffen, z. B. *Lebertran*, vermengt. (**F. P. 604 090** vom 29/9. 1925, ausg. 28/4. 1926. D. Prior. 17/12. 1924 u. 9/1. 1925.) Thiel.

Velweeta Cheese Co., Inc., übert. von: **Max O. Schaefer** und **Emil Frey**, Monroe, N. Y., *Behandlung von Käse.* Fester Käse wird in Stücke zerschnitten, gemahlen, in die Käsemasse unter teilweisem Vakuum Wasserdampf eingeführt, ohne ihn aber zu pasteurisieren, gerührt u. geformt. (**Can. P. 255 578** vom 11/8. 1924, ausg. 17/11. 1925.) Kausch.

W. P. M. Grelck, St. Paul, Minnesota, *Tierfutter.* Man bringt 1000 Pfund Gerste od. dgl. 48—60 Stdn. in W. u. entfernt durch Aufspritzen des Prod. auf eine Fläche dieses von den Hülsen usw. Dann wird das Prod. zerkleinert u. hierauf werden 16,800 Pfund W. zugesetzt, u. hierauf auf 135—160° F. bis zur Überführung des Hauptanteils der Stärke in Maltose erhalten. Dann wird die Fl. abgezogen u. die Hülsen usw. in Mühlen gemahlen. Das so erhaltene pastöse Prod. wird in luftdichten Gefäßen nach Zusatz von 4—6% Milchsäure aufbewahrt. (**E. P. 249 746** vom 9/9. 1925, ausg. 22/4. 1926.) Kausch.

XVIII. Faser- und Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

M. L. Wilson, *Stückcarbonisierung.* Vf. bespricht die Carbonisierung im Stück, wobei besonders folgende Punkte zu beachten sind. Vor dem Eintauchen in die Säure muß das Stück sorgfältig gereinigt werden, besonders von Fett u. Seife, weil sonst später beim Färben Flecken entstehen. Die Säure muß gleichmäßig verteilt sein u. die überschüssige Säure sorgfältig entfernt werden. Die Stärke der Säure ist für jedes Stück vorher auszuprobieren u. durch Titration zu bestimmen. Die Stücke dürfen nach dem Auswringen nicht länger als 20—30 Min. stehen, da leicht Wanderung der Fl. eintritt. (Journ. Soc. Dyers Colourists **42**. 109—10.) Brauns.

Robert George Fargher und **Lucy Higginbotham**, *Die chemische Analyse der Baumwolle.* XIII. *Reinigungsverluste.* (XII. Birtwell, vgl. S. 507.) Vff. untersuchen die Reinigungsverluste, die bei der Behandlung von Baumwolle mit NaOH, Kalk u. Na_2CO_3

eintreten; dabei wurde das Verh. einer Anzahl von typ. Baumwollen unter Standardbedingungen verglichen. Es wurden die Reinigungsverluste u. die chem. Eigenschaften (zurückgebliebenes Wachs, Absorption von Methylenblau u. Cu-Zahl) bestimmt u. ihr Aussehen verglichen. Es zeigte sich, daß beim Kochen mit NaOH die verschiedenen Arten von Baumwolle 6—9% an Gewicht verloren, davon kommen 3—4% auf Wachs, N-Verbb., Mineralsalze oder andere Verbb., die schon von k. W. oder k. verd. Mineralsäuren herausgel. werden. Der größte Teil wird schon beim Kochen unter gewöhnlichem Druck entfernt. Die Erhöhung der Konz. des Alkalis ist von ebenso großer Bedeutung wie die Erhöhung der Temp. Der Gewichtsverlust ist bei der Anwendung von Kalk geringer als bei der äquivalenten Menge NaOH u. entspricht bei 120° dem Verlust bei NaOH bei 100°. Mit Na_2CO_3 ist der Verlust geringer als bei NaOH von äquivalenter Konz., die Entfernung von Wachs, reduzierten Substanzen u. gefärbten Verunreinigungen ist geringer, während die Absorption von Methylenblau oft nur wenig geringer ist. W. bei 120° entspricht in seiner Wrkg. einer NaOH bei 50°. Bei der Behandlung mit NaOH ist die Methylenblauabsorption ein qualitatives Maß des Gewichtsverlustes. Bei Tempp. von 100—140° u. Konz. der NaOH von 0,5—3% ist die Absorptionskraft annähernd proportional dem Gewichtsverlust; die Abnahme der Methylenblauabsorption ist aber bei Baumwollen mit hohem Absorptionsvermögen größer. Für Kalk u. Na_2CO_3 trifft dies nicht ganz zu. Die Cu-Zahl als Maß für den Reinigungsgrad anzusehen, ist nur bei Tempp. unter 100° zulässig. Die Entfernung von Wachs entspricht dem Reinigungsgrad. (Journ. Textile Inst. **17**. T. 233—46.) BRAUNS.

Bodinus, *Deutscher Seidenbau.* Vf. erörtert die Bedingungen u. Aussichten der Seidenraupenzucht in Deutschland. (Chem.-Ztg. **50**. 445. Bielefeld.) JUNG.

Rudolf Hopp, **jr**., *Umstellung einer Feinpapierfabrik auf Braunkohlenfeuerung und Abdampfverwertung und die hierdurch erzielte Ersparnis.* Der Umbau des Kesselhauses auf Braunkohlenfeuerung u. der Hauptdampfmaschine auf Gegendruck u. Zwischendampfentnahme für Heizung in einer Papierfabrik brachte eine jährliche Ersparnis von rund 78 000 Mark an Dampfkosten. (Die Wärme **49**. 309—14. Birkesdorf b. Düren.) NEIDHARDT.

Jarl Enckell, *Harzschwierigkeiten in der Papierfabrikation.* (Paper Industry **8**. 279—83. — C. **1925**. I. 1146.) BRAUNS.

D. S. Davis, *Die Durchlässigkeit von Sulfitzellstoff.* Beschreibung eines prakt. App. zur Best. der Durchlässigkeitszahl nach WILLIAMS. Gearbeitet wird mit 0,4%ig. Ausschüttelungen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 631—33. Glens Falls [N Y.].) GR.

Ugo Orlandi, *Die Wiedergewinnung von abgepreßter Natronlauge aus den Alkalicelluloseverfahren.* Besprechung der bekannteren Verff. zur Entfernung der Hemicellulosen aus im Alkalicelluloseverf. benutzter NaOH. Am besten bewährt hat sich die Anreicherung durch Zugabe von festem NaOH mit oder ohne Zusatz von Persulfat oder durch Vermischen mit hochkonz. NaOH-Lsg. Eine techn. Einrichtung wird an der Hand einer Fig. beschrieben. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **27**. 235—37. Rom.) GRIMME.

F. Kiefer, *Über die Betriebskontrolle im Rohcelluloidbetrieb.* (Forts. v. Kautschuk **1926**. 73; C. **1926**. I. 3368.) (Kautschuk **1926**. 96—98. Elz b. Limburg.) EVERS.

A. Bahls, *Die Herstellung kastenförmiger Gegenstände aus Celluloid.* (Gummi-Ztg. **40**. 2061—63.) EVERS.

Robert Hazard, *Die Erscheinung des Reifens der Viscose vom chemischen Gesichtspunkt aus.* Vf. bespricht die Ergebnisse der Unterss. von LEUCHS (Chem.-Ztg. **47**. 801; C. **1924**. I. 263; Kunstseide **7**. 286; C. **1926**. I. 2415) u. G. DE WYSS (S. 134) u. kommt zu dem Schluß, daß das Reifen der Viscose ein rein chem. Vorgang ist. (Rev. gén. des Matières plastiques **2**. 283—91.) BRAUNS.

Leonardo Cerini, *Reinigung von bei der Viscoseherstellung abfallender Natronlauge.* Beschreibung einer industriellen Anlage zur Reinigung von NaOH durch Osmose in kontinuierlichem Betriebe. Als Dialysiermembranen dienen in großen Batterien montierte Baumwolltücher. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **8**. 227—35. Castellanza.) GR.

Maurice Deschiens, *Eigenschaften und Analysen von Celluloseacetaten.* (Vgl. Rev. des produits chim. **29**. 5. 37; C. **1926**. I. 2521.) In Fortsetzung seiner Arbeit bespricht Vf. die Eigenschaften, den Feuchtigkeits- u. Aschengehalt u. die Löslichkeit von Celluloseacetaten in direkten u. indirekten Lösungsmm. Letztere sind solche, in denen sich Celluloseacetate nur bei Ggw. von A. oder Bzl. lösen. Weiter folgt eine Übersicht über Lösungsmittelgemische für Acetylcellulose. (Rev. gén. des Matières plastiques **2**. 291—96.) BRAUNS.

P. Martell, *Der Kork und seine Herstellung.* Besprechung der Gewinnung des Korkes als Rohmaterial u. dessen Sortierung, u. der Verarbeitung zu Korken. (Dtsch. Essigind. **30**. 162—63. 172—73.) RÜHLE.

Franz Noziczka, *Über das Verhalten von Triolin und Linoleum als Fußbodenbelag hinsichtlich der Abgabe von gesundheitsschädlichen Substanzen an die Raumluft.* 1. Triolin (I) wird bei 60° weich, bei 100° treten Blasen auf, bei 120° verfärbt sich die M., bei 140° zers. sie sich unter Entw. von Rauch; bei Tempp. unter 130° schreitet die durch örtliches starkes Erhitzen eingeleitete Zers. des Triolinfußbodenbelages nicht weiter fort. Linoleum (II) kann ohne tiefgreifende Veränderungen bis 170° erhitzt werden. — 2. Bei Anzünden von **I** u. Verbrennen mit Flamme wie auch beim Verglimmen desselben (Zers. bei 140°) entstehen CO_2, CO, Oxyde des N u. HCN, die beiden letzten in beachtenswerten Mengen, bei Verbrennen von **II** entsteht, bezogen auf gleiches Gewicht, neben CO_2 nur ca. $^1/_2$ so viel CO als bei **I**, keine N-Oxyde u. keine HCN. Tierverss. bestätigten, daß nach Verbrennen von **I** die Raumluft giftiger ist als nach dem von **II**. Bis 50° spaltet **I** keine N-Oxyde oder höchstens Spuren ab, bei 85° geringe, aber meßbare Mengen. — 3. Bei 25—33° zeigten Versuchstiere in mit **I** ausgekleideten Räumen auch nach 7-tägigem Aufenthalt keinerlei Gesundheitsschädigungen. — Danach scheinen, Gleichmäßigkeit von **I** vorausgesetzt, Einwände gegen die Verwendung desselben als Fußbodenbelag in gewöhnlichen Wohn- u. Schlafräumen wegen angeblich zu erwartender ungünstiger Beeinflussung der Raumluft prinzipiell nicht berechtigt, wohl aber ist in Räumen mit erhöhter Brandgefahr erhöhte Vorsicht am Platze. (Arch. f. Hyg. **97**. 47—81. Wien, Univ.) SPIEGEL.

—, *Casein und seine Verwendung in der Industrie.* Zusammenfassende Darst. mit Übersicht über die Patentliteratur unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse Kanadas. (Chemistry and Ind. **44**. 986—95. 1009—11. [1925].) JUNG.

G. P. Genberg und **T. Jonsson**, *Roe's Chlorzahl und ein Vergleich derselben mit dem Prozentgehalt an Lignin, nach einer modifizierten Halse-Methode bestimmt.* Nach einer Beschreibung des von ROE (Paper Trade Journ. **1924**. 43; C. **1925**. I. 785) konstruierten App. zur Best. der *Cl*-Zahl u. seiner Anwendung, beschreibt Vf. eine modifizierte Ligninbestimmungsmethode von HALSE, die darin besteht, daß 1 g Zellstoff mit 5 ccm 38%ig. HCl u. 10 ccm H_2SO_4 nach Umschütteln 1 Stde. bei 40° u. über Nacht bei Zimmertemp. aufbewahrt wird, dann nach dem Verdünnen auf 1 l 1 Stde. am Rückfluß gekocht wird, das ungel. Lignin abgesaugt u. bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird. Ein Vergleich der Cl-Zahlen mit den gefundenen Ligninwerten zeigt gute Übereinstimmung. (Paper Trade Journ. **82**. No. 22. 50—51.) BR.

Carlo Sandoz und **Giulio Tocco**, *Die Herstellung von künstlichen Fasern nach dem Viscoseverfahren.* (Vgl. Giorn. di Chim. ind. ed appl. **8**. 69; C. **1926**. I. 3506.) Zusammenstellung der erprobten Verff. zu mkr., chem. u. physikal. Unterss. von Cellulose. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **8**. 183—89.) GRIMME.

A. Rechberg Ges. und **G. Braun Ges.**, Hersfeld, Nassau, *Entfetten von Textilstoffen* mit Hilfe von *Methylenchlorid,* z. B. von Rohwolle in einem sich drehenden Extraktionsapp. Nach Abziehen der Fettlsg. läßt man W. von 50° durch den Heizmantel des App. hindurchgehen u. läßt letzteren sich langsam drehen. Durch Vakuum wird das Lösungsm. entfernt. (**E. P. 249 496** vom 2/3. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 18/3. 1925.) KAUSCH.

D. Gestetner Ltd., London, übert. von: **Richard Lant**, Wien, *Schablone.* Man imprägniert ein offenes poröses Material mit einer wss. Lsg. von Eiweiß u. nicht hygroskop. Stoffen (Ammoniumstearat u. -oleat), worauf das Eiweiß koaguliert u. das ganze getrocknet wird. (**A. P. 1 584 951** vom 16/11. 1922, aug. 18/5. 1926.) KAUSCH.

J. Benda, Prag, *Wachsen und Schmieren von Nähfäden.* Man imprägniert die Fäden, die hauptsächlich zum Nähen von Schuhwerk auf der Schuhmaschine dienen sollen, mit einer Lsg. von Celluloid oder anderen Cellulosederivv. in Aceton oder an einem anderen Lösungsm., zusammen mit harzigen Stoffen, wie Kolophonium, Pech, Paraffin, Stearin, Guttapercha, Talg u. Ölen, wie Ricinusöl, Leinöl. Die Fäden werden luftdicht aufbewahrt u. kurz vor dem Gebrauch oder vor dem Eintritt in die Maschine der Einw. von Lösungsmitteldämpfen ausgesetzt, an Stelle des Acetons kann man Ameisensäuremethylester oder Amylacetat verwenden. (**E. P. 246 345** vom 16/10. 1924, ausg. 18/2. 1926.) FRANZ.

Vultex Limited, St. Helier, Kanalinseln, *Herstellung kautschukhaltiger Fasermassen.* (**D. R. P. 426 895** Kl. 39b vom 16/2. 1924, ausg. 20/3. 1926. — C. **1924**. II. 2303.) FRANZ.

Färberei & Appreturgesellschaft vorm. A. Clavel & F. Lindenmeyer, Basel, Schweiz, *Behandeln von erschwerter Seide.* Um die Haltbarkeit der erschwerten Seide zu erhöhen, behandelt man sie während oder nach dem Färben oder beim Appretieren mit alkal. reagierenden Fll., wie Lsgg. von NH_3, Trinatriumphosphat, Borate, organ. Basen usw. Die üblichen Schutzmittel, wie Thiosulfate, Formaldehydbisulfit, Hydroxylamin, Hydrochinon, oder Thioharnstoffe, können außerdem verwendet werden. (**E. P. 244 282** vom 6/1. 1925, ausg. 7/1. 1926. **F. P. 602 712** vom 13/12. 1924, ausg. 25/3. 1926.) FR.

Köln-Rottweil A.-G. und **E. Opfermann**, Berlin, *Bleichen von Cellulose.* Das Bleichen erfolgt mit Hypochloriten bei Ggw. geringer Mengen von Alkalien oder alkal. Erden (etwa 1%). (**E. P. 234 454** vom 19/3. 1925, Auszug veröff. 15/7. 1925. Prior. 22/5. 1924.) THIEL.

Nathan Sulzberger, New York, *Asbestpapier.* Asbestbrei wird mit einem kolloiden anorgan. Bindemittel, wie kolloidem Aluminiumsilicat oder $BaSO_4$, oder mit einem organ. Bindemittel versetzt u. geformt. Bei Verwendung eines organ. Bindemittels wird das, zweckmäßig noch ein Oxydationsmittel, wie $NaNO_3$, enthaltende Erzeugnis zwecks Zerstörung des organ. Stoffes oxydierend geglüht. Das erhaltene Asbestpapier dient als Wärmeisolator, zur Herst. *feuersicherer Gewebe* oder Geräte, vornehmlich aber als *Zigarettenpapier.* (**A. P. 1 581 619** vom 18/8. 1921, ausg. 20/4. 1926.) KÜH.

Alfred I. Cone, New York, *Sicherheitspapier.* Man imprägniert Papier mit Mercurosulfanilat u. Sulfanilinsäure oder einem l. Salz dieser. (**A. P. 1 584 850** vom 6/5. 1925, ausg. 18/5. 1926.) KAUSCH.

Stavros F. Peterson, New London, Connecticut, *Gefriersalz.* Papierblätter werden mit NaCl überzogen, indem man es durch ein Bindemittel darauf befestigt. (**A. P. 1 584 891** vom 17/10. 1923, ausg. 18/5. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Kuno Franz**), *Herstellung farbig gemusterter Papiere* durch Einw. faltig gemusterter oder mit erhabenen Musterungen oder Unterbrechungen versehener Körper auf gefärbte Papierflächen, dad. gek., daß mittels dieser Körper Lsgg. von Ätzmitteln aufgetragen werden, die gleichzeitig gegen die Ätzmittel widerstandsfähige Farbstoffe in Lsg. oder Suspension

u. gegebenenfalls auch Bindemittel enthalten. (**D. R. P. 426 665** Kl. 75 c vom 30/11. 1924, ausg. 15/3. 1926.) FRANZ.

Société d'Études et d'Applications pour le Progrès de l'Industrie Resinière, Frankreich, *Herstellung von Halbstoff aus Holz.* Das Holz wird mit Lsgg. von Alkalien, Alkali- oder Erdalkalisalzen k. oder in der Wärme getränkt. Die Fasern werden hierdurch gelockert, so daß z. B. nach 50-tägiger Einw. von $1^0/_0$iger NaOH in der Kälte nur noch ein Drittel oder bei 170° mit $1^0/_0$ig. Sodalsg. nur die Hälfte der sonst erforderlichen Kraft für die mechan. Aufbereitung nötig ist. (**F. P. 603 953** vom 8/8. 1925, ausg. 27/4. 1926.) THIEL.

Hans Eberhardt, Aschaffenburg, *Kühler für heiße Gase, vorzugsweise für SO_2-Gase in Sulfitzellstoffabriken,* dad. gek., daß in einem außen gekühlten u. durch rings in W. tauchende Deckel abgedeckten Gasdurchströmungskasten eine Reihe von Kühlwasser durchflossene, mit abwechselnd äußeren oder inneren Gasdurchgängen versehene Prallplatten mit Zwischenräumen lose, z. B. zwischen Leisten eingesetzt sind. (**D. R. P. 428 219** Kl. 55 b vom 29/4. 1924, ausg. 28/4. 1926.) OELKER.

Carl G. Schwalbe, Eberswalde, *Verkohlung der organischen Bestandteile von Sulfitzellstoffablauge.* (**D. R. P. 428 206** Kl. 10 a vom 31/1. 1924, ausg. 26/4. 1926. — C. **1925**. I. 2520.) OELKER.

G. Leysieffer, Troisdorf b. Köln a. Rh., Deutschland, *Gegenstände aus Celluloid.* Dünne, etwa 0,5 mm starke Schichten von Celluloid, aus denen der größte Teil der flüchtigen Lösungsmm. entfernt worden ist, werden durch Pressen in der Wärme vereinigt; die noch vorhandenen geringen Mengen flüchtiger Lösungsmm. werden durch kurzes Erwärmen auf höhere Tempp. entfernt. (**E. P. 245 420** vom 13/11. 1925, Auszug veröff. 24/2. 1926. Prior. 30/12. 1924.) FRANZ.

Pathé Cinéma (Anciens Établissement Pathé Frères), Seine, Frankreich, *Celluloidartige Massen.* Als Plastizierungsmittel verwendet man Phosphinderivv., wie *Mono-, Di-* oder *Triphenylphosphin, Tetraphenylphosphoniumsalze, Diäthyl-* oder *Diphenyläther* der *Phosphenylsäure*; man vermischt z. B. 4 Teile Celluloseacetat mit 1 Teil des Diäthylesters der Phosphenylsäure; die Phosphinderivv. setzen gleichzeitig die Entflammbarkeit herab. (**F. P. 603 840** vom 29/12. 1924, ausg. 23/4. 1926.) FRANZ.

Eberhard Meyer, Troisdorf b. Köln a. Rh., und **Walther Claasen**, Köln a. Rh., *Herstellung von plastischen, celluloid- oder kautschukartigen Massen oder von Lacken.* (**D. R. P. 428 058** Kl. 39 b vom 18/10. 1922, ausg. 24/4. 1926. — C. **1926**. I. 1743.) FR.

Wilhelm Helmut Schweitzer, Heidelberg, *Oxydation (Chlorierung) tierischer Textilgebilde, wie Wolle, Seide u. dgl.*, 1. dad. gek., daß diese Gebilde bei höheren Tempp. oder in der Kälte mit einer Lsg. des Na-Salzes des p-Toluolsulfochloramids über die Menge von $1^0/_0$ vom Gewicht der Fasern hinaus behandelt werden; — 2. dad. gek., daß vor dem p-Toluolsulfosäurechloramid eins der bekannten Oxydationsmittel, wie NaOCl, zur Anwendung gelangt. (**D. R. P. 430 109** Kl. 29b vom 21/5. 1924, ausg. 9/6. 1926.) KAUSCH.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld, *Herstellung von Spinnbädern für Rohviscose zwecks Herstellung von Kunstseide,* darin bestehend, daß statt H_2SO_4 allein im Kern sulfurierte aromat. KW-stoffe oder deren Derivv., gegebenenfalls in Form ihrer Salze in Ggw. von H_2SO_4 verwendet werden, wobei mit fast gleichem Erfolge sowohl verhältnismäßig frische wie weit gereifte Viscose verwendet werden kann. (**D. R. P. 430 358** Kl. 29b vom 20/5. 1919, ausg. 15/6. 1926.) KAUSCH.

William Porter Dreaper, London, *Viscosekunstseide u. dgl.* Das Fällbad enthält $20^0/_0$ Na_2SO_4, 7—$14^0/_0$ H_2SO_4, etwa $5^0/_0$ $(NH_4)_2SO_4$. Die Fäden werden mit einer Geschwindigkeit von 50 m in der Minute oder mehr abgezogen. (**A. P. 1 583 534** vom 18/10. 1923, ausg. 4/5. 1926.) KAUSCH.

W. Schulz, Lichterfelde-West, *Kunstseide.* Beim Aufspulen der Kunstseide wird das Prod. durch ein Führungsrohr durch einen Flüssigkeitsstrahl, am besten

Fällfl., auf die Spule geleitet. (**E. P. 249 490** vom 23/2. 1926, Auszug veröff. 28/5. 1926. Prior. 17/3. 1925.) KAUSCH.

Alberto Fassini, Italien, *Trocknen von Kunstfäden* (Kunstseide aus Celluloselsgg.). Man unterwirft die gewaschenen u. entschwefelten Fäden der Einw. eines schnellen, großen Luftstromes. (**F. P. 604 958** vom 22/10. 1925, ausg. 17/5. 1926. It. Prior. 23/10. 1924.) KAUSCH.

British Enka Artificial Silk Co., Ltd., London, übert. von: **N. V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek,** Arnhem, Holland, *Kunstfäden usw.* Beim Viscoseverspinnen wird dem sauren Fällbad ein Salz eines zweiwertigen Metalles (außer Zn), dessen Sulfid in Ggw. einer Säure nicht gefällt wird ($NiSO_4$, $CoSO_4$), zugesetzt. (**E. P. 248 750** vom 2/3. 1926, Auszug veröff. 25/5. 1926. Prior. 5/3. 1925.) KAUSCH.

L. Mostny, Linz a. d. Donau, Österreich, *Künstliche Schwämme.* Man vermischt *Viscose,* der gegebenenfalls faserige Stoffe zugesetzt sein können, mit einem l. oder schmelzbaren Stoff, wie Natriumsulfat, u. behandelt dann mit Dampf. (**E. P. 245 049** vom 3/11. 1925, ausg. 21/1. 1926. Prior. 25/2. 1925.) FRANZ.

Courtaulds Ltd., London, *Herstellung von Fäden, Bändern, Filmen u. dgl., aus Celluloseätherlösungen.* (**D. R. P. 430 009** Kl. 29b vom 22/10. 1924, ausg. 5/6. 1926. E. Prior. 5/1. 1924. — C. **1926**. I. 1472.) KAUSCH.

V. Plinatus, Paris, *Gelatinieren von Celluloseestern.* Man behandelt Celluloseester, wie Nitrocellulose, Celluloseacetat, auf der Knetmaschine mit W., bis sie mehr als 18% W. aufgenommen haben, dann gibt man ein unverdünntes Butyrin zu, das Prod. kann geknetet, gewalzt u. gepreßt werden. (**E. P. 246 272** vom 4/12. 1924, ausg. 18/2. 1926.) FRANZ.

Henry Dreyfus, London, *Celluloseacetat.* Man behandelt Zellstoff wie Sulfit-, Natron- oder Sulfatzellstoff, mit verd. unter 3%ig. Alkalilsgg., wie Ätzalkalien, Alkalicarbonaten, Bariumhydroxyd, Natriumaluminat oder -zinkat, Ammoniak, Methylamin usw., in der Wärme; bei Anwendung stärkerer Konzentrationen muß die Behandlung bei niedriger Temp. stattfinden, eine Mercerisation der Cellulose ist zu vermeiden; durch diese Behandlung sollen die Lignocellulose, Pentosane, Harze usw. völlig entfernt werden. Hierauf wird mit verd. Essigsäure oder Eg. behandelt u. dann acetyliert. (**E. P. 249 173** vom 25/9. 1924, ausg. 15/4. 1926.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, und **American Cellulose & Chemical Mfg. Co., Ltd.**, New York, V. St. A., *Formbare Pulver aus plastischen Massen.* Fein pulverisierte Cellulosederivate werden mit einem Erweichungsmittel, einem die Cellulosederivv. nicht lösenden Verdünnungsmittel u. W. vermischt u. hierauf das W. u. das Verdünnungsmittel verdampft; als Erweichungsmittel kann man hochsd. Lösungsmm. oder Plastizierungsmittel verwenden, während des Mischens können Füllmittel, Farbstoffe, Harze usw. zugesetzt werden. Man vermischt z. B. 100 Teile fein gemahlenes Celluloseacetat mit der gleichen Gewichtsmenge W. u. gibt hierzu eine Lsg. von 30 Teilen Triacetin in 100 Teilen Bzl., nach zweistd. Mischen wird das Lösungsm. u. das W. verdampft u. das Pulver getrocknet; das Pulver kann in der Wärme unter Druck geformt werden. (**E. P. 249 600** vom 24/12. 1924, ausg. 22/4. 1926.) FRANZ.

Casanin A.-G., Luzern, *Bindemittel aus Casein.* Casein wird mit $Ca(OH)_2$ u. indifferenten Pulvern gemischt. (70 g Casein, 15 g Kreide, 15 g $Ca(OH)_2$.) (**Schwz. P. 114 287** vom 8/1. 1925, ausg. 16/3. 1926.) THIEL.

Edward F. Higgins, V. St. A., *Herstellung von künstlichem Perlmutter oder anderen glänzenden Stoffen.* In einer Mischvorr. wird eine Celluloidpaste mit einem Überschuß an Lösungsm. u. dem gewünschten Pigment, wie Fischschuppen, geknetet, nach dem Entfernen des Lösungsm. wird die Mischung unter Erwärmen einem Druck von 70 bis 140 kg auf 1 qcm ausgesetzt, der Druck wird allmählich auf 140—280 kg gesteigert, die Mischung wird dann durch eine erwärmte Metallöffnung, die eine große Länge u. sehr kleine Breite besitzt, gepreßt, beim Durchgang durch den Schlitz werden die dünnen

Blättchen poliert u. die Pigmentteilchen gleichgerichtet, die Blättchen werden dann zerschnitten, übereinander gelegt u. bei etwa 83—93° einem Druck von 50—84 kg auf 1 qcm ausgesetzt, der Block wird in Stücke von der gewünschten Größe zerschnitten. (**F. P. 592 906** vom 2/1. 1925, ausg. 12/8. 1925. **E. P. 247 717** vom 14/1. 1925, ausg. 18/3. 1926.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Schmolke, *Die Bedeutung der Thermochemie für die Wärmetechnik.* Die thermochem. Theorien sind wichtige Hilfsmittel bei Festsetzung des Heizwertes der Brennstoffe, bei Berechnung der Arbeitsfähigkeit der Brennstoffe u. bei Erforschung der Vorgänge, die sich bei hohen Drucken u. Tempp. im Verdampfer abspielen. (Die Wärme **49**. 343—46. Berlin.) NEIDHARDT.

P. Pawlowitsch, *Über das Verbrennen von feuchtem Heizmaterial.* Vf. bespricht die Bedingungen, bei denen feuchtes Heizmaterial, insonderheit ausgelaugte Gerbmittel der Extraktfabriken — mit Vorteil verbrannt werden kann. Es sind dazu besonders konstruierte Heizvorr. notwendig, von denen die vom Vf. konstruierte Feuerung näher beschrieben wird. (Feuerungstechnik **14**. 165—69. 180—82. Taganrog.) NEI.

A. G. Fieldner, *Tieftemperaturverkokung von Kohle.* Kurze Beschreibung des GREENE-LAUCKS-Prozesses in feststehenden Horizontalretorten mit innerem schneckenartigen Rührwerk u. der deutschen Drehöfen von FISCHER u. THYSSEN. (Amer. Gas Journ. **124**. 426—28.) WOLFRAM.

Arthur D. Little, *Die Romantik der Kohle.* Sammelbericht über die Theorien der Entstehung von Kohle, Graphit u. Diamant, ihre Gewinnung u. Verarbeitung, sowie ihre Zusammenhänge mit Naturgas u. Petroleum. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 444—51. Cambridge [Mass.].) GRIMME.

Fritz Hofmann, *Probleme der Kohlenforschung.* Vortrag. (Mitt. aus dem Schlesischen Kohlenforschungsinst. d. Kaiser Wilhelm-Ges. **2**. 218—34. 1925. Sep.) FRIE.

Franz Fischer und **Albert Jaeger**, *Über die Reduktion des Kohlenoxyds mit Wasserstoff im kalt-warmen Rohr an einer erhitzten Eisenspirale.* In einem Eisenautoklaven, der in kaltem W. stand u. in dem eine Spirale aus Fe-Draht elektr. zum Glühen erhitzt wurde, befand sich ein Gasgemisch von 15% CO_2, 23% CO, 56% H_2 unter 120—150 Atm. Es entstand unter Verminderung des Druckes auf 70—80 Atm. ein Gas der Zus. ca. 9% CO_2, ca. 40% CO, 22—29% H_2, 15—19% C_nH_{2n+2}. Außerdem hatte sich W. mit starkem CH_2O-Gehalt (Carbazol-H_2SO_4-Rk.) gebildet u. etwas fester C an der Spirale abgeschieden. Wurde die Spirale vorsichtiger erhitzt (auf ca. 620°), so verschwand der H_2 fast vollständig, es entstanden größere Mengen gesätt. KW-stoffe, viel freier C u. eine sauer reagierende, wss. Fl., die CH_2O enthielt. Der gleiche Versuch mit einer mit Alkali bestrichenen Eisenspirale hatte kein wesentlich anderes Ergebnis; die CH_2O-B. schien geringer zu sein. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 68—74. 1925. Sep. Mülheim-Ruhr.) Frhr. v. WANGENHEIM.

Hans Tropsch, **Albert Schellenberg** und **Alexander v. Philippovich**, *Versuche über die Beeinflussung der Reduktion des Kohlenoxyds.* Die CH_4-B. aus 1 CO + 3 H_2 am Ni-Kontakt, die sonst bei 240—250° quantitativ erfolgt, wurde durch Beimengung von NH_3 zum Gas stark herabgesetzt. CH_2O u. Hexamethylentetramin bildeten sich nicht. Nur 13% CH_4 sowie 15% CO, 64% H_2 u. 8% N_2 waren im Endgase vorhanden. An einem alkalisierten Ni-Kontakt wurden aus demselben Ausgangsgase bei 400° u. gewöhnlichem Druck 53% CH_4 u. 1,1% ungesätt. KW-stoffe gebildet. Fl. Reaktionsprodd. konnten außer H_2O nicht festgestellt werden. Am nichtalkalisierten Ni-Kontakt fand die gleiche Rk. statt, nur entstanden keine ungesätt. KW-stoffe. Ein Gemisch von gleichen Mengen CO u. H_2 schied bei 400° am alkalisierten Ni viel C aus. Das Endgas enthielt bei schwacher Alkalität des Kontaktes 27% CO_2, % CO, 26% H_2 u. 45% CH_4, bei stärkerer Alkalität 11% CO_2, 29% CO, 50% H_2,

9% CH_4. Bei Verbrennung des gebildeten CH_4 über CuO u. getrennter Wägung des resultierenden CO_2 u. H_2O ergab sich am alkal. u. am neutralen Kontakt ein Gehalt des CH_4 an 1,5% höheren Homologen, berechnet auf C_2H_6. Aus $CO_2 + H_2$ entstand bei 400° an neutralem Ni ein Gas von 10% CO_2, 42% H_2, 48% CH_4, an alkalisiertem Ni von 7% CO_2, 70% H_2, 23% CH_4. Die Prüfung auf CH_3OH verlief bei allen Verss. negativ. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 63—67. 1925. Sep. Mülheim, Ruhr.) v. WAN.

Georg Weißenberger, *Studien über Gaswaschung.* Verwendung von *Tetralin* zur Auswaschung von C_6H_6 aus dem Gase. Beschreibung der Versuchsanlage auf einer mitteldeutschen Kokerei u. ausführliche Mitteilung der mit Tetralin u. vergleichsweise mit Teerwaschöl erzielten Ergebnisse. (Gas- u. Wasserfach **69**. 493—96. Wien.) WOLFRAM.

Gwosdz, *Über die Schachtausmauerung bei Gasgeneratoren.* An Hand von Abbildungen werden neuere Ausführungen von Schachtausmauerungen besprochen. (Feuerfest **2**. 45—49.) NEIDHARDT.

F. Muhlert, *Neue Apparate für die Gasindustrie.* Der Ströder-Wäscher ist ein App., in welchem durch rasch umlaufende, in Waschfl. tauchende Scheiben feine Schleier der Waschfl. erzeugt werden, durch welche das zu reinigende Gas hindurchgehen muß. Die Allgemeine Vergasungsges. hat einen Gaskühler mit Wärmerückgewinnung gebaut. Beide App. werden durch Abbildungen erläutert. (Apparatebau **38**. 106—07. Göttingen.) NEIDHARDT.

E. Palkowsky und **K. d'Huart**, *Die Wrasenrückführung bei der Feuergastrocknung von Rohbraunkohle.* Bei Trockentrommeln zum Trocknen von Rohbraunkohle wird ein Wärmegewinn erzielt dadurch, daß man einen Teil des Wrasen zurückführt u. zur Abkühlung der Feuergase verwendet, die bisher gewöhnlich mit Zusatzluft gekühlt wurden. (Die Wärme **49**. 415—16. Berlin.) NEIDHARDT.

E. Rammler, *Kohlenstaubfeuerung und hygroskopische Eigenschaften der Braunkohle.* Vf. untersuchte verschiedene Kohlenstaubarten — verschieden nach Herkunft u. Feinheitsgrad — bei verschiedener Temp. u. verschiedenem Luftfeuchtigkeitsgehalt auf ihre Aufnahmefähigkeit von Feuchtigkeit aus der Luft u. findet, daß der sogenannte hygroskop. Punkt — d. h. der Zustand, in welchem Feuchtigkeit aus der Luft weder aufgenommen noch abgegeben wird — weniger von der Art der Kohle — Zus. u. Feinheitsgrad — als durch die Temperatur- u. Feuchtigkeitsverhältnisse der Luft beeinflußt wird. Er folgert daraus, daß Kohle, die unter dem hygroskop. Punkt getrocknet ist, bei entsprechenden Maßregeln gefördert, gemahlen u. gelagert werden kann, ohne daß erhebliche Mengen Feuchtigkeit aufgenommen werden können. (Arch. f. Wärmewirtsch. **7**. 159—66. Freiberg.) NEIDHARDT.

A. Faber, *Ein italienischer Großraumgaser für Torf und Braunkohle.* Beschreibung mit Abbildungen eines italienischen Großraumgasers für Torf- u. Braunkohle von 3—5 t. stündlicher Durchsatzfähigkeit. Die Ein- u. Ablaßorgane werden durch Preßwasser betätigt. Zum Schluß werden Analysen, Gasausbeuten, Wärmebilanz u. Wirkungsgrade der Vergasung von Torf u. Braunkohle angegeben. (Feuerungstechnik **14**. 189 bis 91. 202—04. Leipzig.) NEIDHARDT.

Robert E. Wilson und **H. G. Schnetzler**, *Einwirkung von Druck und Temperatur auf das Totalvolumen von teilweise verdampftem, mittelkontinentalem Rohöl.* Mittelkontinentales Rohöl enthält stets gewisse Mengen von W. Den Gehalt an letzterem kann man prakt. durch Messen des Druckes feststellen, welcher beim Erhitzen auftritt. So zeigte ein vollständig wasserfreies Rohöl bei 300° F. u. 40 Pfund Druck eine Expansion von ca. 15%, während ein Rohöl mit 1,75% W. unter gleichen Bedingungen eine Expansion von 1100% aufwies. Einzelheiten im Original. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 523—25. Whiting [Ind.].) GRIMME.

St. Reiner, *Über die Angreifbarkeit von Metallen durch Isolieröl-Harzmasse.* Einleitend gibt Vf. einen kurzen Überblick über die Frage des Veralterns der *Isolier-* u.

Schalteröle. Um die Angreifbarkeit von Metallen durch Isolieröl-Harzmasse, welche in der Kabelindustrie in größeren Mengen angewandt wird, bezw. eine Verschlechterung durch dieselbe festzustellen, wurden drei Versuchsreihen durchgeführt. In der ersten Versuchsreihe wurden Isolieröl-Harzmassen verschiedener Konzz. ohne Metallberührung 560 Stdn. bei 100° Temp. in geschlossenen Gefäßen geschüttelt. Bei allen Proben verminderte sich der Wassergehalt der M. Die SZZ. blieben unverändert. In der zweiten Versuchsreihe hat Vf. M. von verschiedenen Konzz. mit *Pb* u. *Cu* u. in der dritten Versuchsreihe Fe-Streifen 560 Stdn. bei 100° Temp. geschüttelt. Die Ergebnisse zeigten, daß bei den sämtlichen Proben die SZZ. stiegen, die Wassergehalte sich verminderten u. beim Pb bis 0,97, beim Cu 0,38 u. beim Fe 2,06°/₀ in die Lsg. gegangen ist. Ein Kontrollvers. mit *Fe* über 700 Stdn. bestätigte die obigen Fe-Verluste. Es schien ein Gleichgewicht entstanden zu sein. Der Wassergehalt der M. ist als ein Oxydationsmittel anzusehen. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 588—91. Duisburg.) REINER.

W. C. Wilharm, *Die Rolle der Schlüpfrigkeit bei technischen Schmierungen.* Das Wesen der Schmierung, der Einfluß u. die Natur der Schlüpfrigkeit werden näher besprochen. Zur Best. der Schlüpfrigkeit benutzt Verf. einen prakt. App., der in der Hauptsache aus einer Bronzeplatte mit aufgeschliffenem Stahlschlitten besteht. Man mißt damit die Reibung bei aufgetragenem Schmiermittel. In mehreren Tabellen die erhaltenen Werte für die verschiedenen Rohöle. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 463—67. East Pittsburgh [PA.].) GRIMME.

M. V. Dover, *Vergleich der Schmierkraft von Ölen mit einigen ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften.* Von 3 verschiedenen Mineralölen u. von Olivenöl wurden Jodzahl, SZ., Flammpunkt, D., Viscosität, Oberflächenspannung, Zwischenflächenspannung (Öl + W.) u. Wirksamkeit als Schmiermittel bestimmt. Olivenöl ist ein besseres Schmiermittel als Mineralöle, was auf der höheren Jodzahl u. SZ., sowie niedrigeren Zwischenflächenspannung beruht. Höhere Jodzahl bewirkt besseres Haften auf den Schmierflächen. Bei Mineralölen konnte kein Zusammenhang zwischen Jodzahlhöhe u. Schmiereffekt festgestellt werden, weil die Unterschiede in der Jodzahl zu gering sind. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 499—501. Columbia [Mo.].) GR.

L. W. Parsons und **G. R. Taylor**, *Schmierungswert als Beziehung zu gewissen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Öle.* Zur Best. des Schmierungswertes muß man die Oxydationszahl u. die Emulgierungskraft des betreffenden Öles kennen. Es soll möglichst schlüpfrig sein, soll bei niedrigen Tempp. noch genügende Fl. zeigen. Automobilöle werden am besten plastometr. geprüft. Prakt. App. im Original. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 493—96. Bayonne [N. J.].) GRIMME.

F. L. Koethen, *Die Rolle des Graphits bei der Schmierung.* Exakte Unterss. ergaben, daß Graphit ein längeres Zusammenhalten des Ölfilms bewirkt u. in gerissenen Filmen die Reibung verringert u. somit das Schleifen von Metall an Metall auf ein Minimum reduziert. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 497—99. Niagara Falls [N. Y.].) GR.

A. E. Becker, *Oberflächenwirkung und Schmierung mit flüssigem Überzug. Einige Überzugsdickenmessungen.* Angaben zur Berechnung der Schmierwrkg. aus der Dicke der Schmierschicht, der Belastung, der Umdrehungszahl u. der Viscosität des Schmiermittels. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 471—77. Elizabeth [N. J.].) GRIMME.

E. G. Gilson, *Einige kleine Erfahrungsfaktoren, welche die Schmierung beeinflussen.* Veränderungen in der Reibung können nicht durch Änderung der Viscosität des Schmiermittels ausgeglichen werden. Von großem Einfluß ist, daß durch das Schmiermittel in dem Lager eine nicht oxydierende Atmosphäre gebildet wird, wodurch chem. Rkk. u. ungewollte Erwärmungen vermieden werden. Sehr wichtig ist auch der völlige Ausschluß von W. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 467—70. Schenectady [N. Y.].) GR.

S. W. Sparrow und **J. O. Eisinger**, *Schmierungsdaten aus gemeinschaftlichen Schmierőluntersuchungen.* Bericht über den Ausfall von an mehreren Vers.-Stationen

angestellten Unterss. von Schmierölen. Zahlreiche Tabellen im Original. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 482—85. Washington [D. C.].) GRIMME.

Fred Norton und **Ralph R. Matthews**, *Ein Problem der Dieselmaschinenschmierung.* Der geringe Verbrauch an Schmiermitteln beim Dieselmotor erlaubt eine besondere Auswahl des Öles. Sehr gut bewährt hat sich ein Öl vom Flammpunkt 405° F., Brennpunkt 460° F., Viscosität nach SAYBOLT 375 (100° F.) bezw. 56 (210° F.). Es ist nicht nötig, die Viscosität zu hoch zu treiben, da hierdurch der Schmiereffekt beeinträchtigt werden kann. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 480—81. St. Louis [Mo.].) GR.

P. L. Scott, *Dieselmaschinenschmierung.* Die einwandfreie Schmierung von Dieselmotoren muß folgendes berücksichtigen: wirksame Ergänzung des Schmiermittels, mäßige Belastung der Lager, angemessene Reinigung des Öles u. dauernde Beobachtung. An mehreren Figg. werden App. zur mechanischen Schmierung beschrieben. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 477—80. Chicago [Ill.].) GRIMME.

Robert E. Wilson und **Robert E. Wilkin**, *Grundlagen für den Gebrauch von Gleichgewichtsölen für Automobilmaschinen.* Automobilschmieröle sollen prakt. den gleichen Wirkungswert beim schnellen Lauf wie bei kalter Schmierung haben. Man erreicht dies durch Verdünnen eines geeigneten Öles mit einer Viscosität von etwa 425—525 (37,8°) mit 10—12% eines Destillats mit einem Kp. in der Höhe, wie die Arbeitstemp. im Schmierkasten ist. Man kommt hierdurch zu Ölen mit einer Anfangsviscosität von ca. 200, welche in der Ruhe wie beim Lauf den gleichen Schmiereffekt aufweisen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 486—90. Whiting [Ind.].) GRIMME.

C. J. Livingstone, **S. P. Marley** und **W. A. Gruse**, *Motorkohlenablagerungen, unter kontrollierten Bedingungen abgelagert von typischen Automobilölen.* Beschreibung eines schnellaufenden Kontrollapp. zur prakt. Ausprobierung von Automobilschmierölen auf Anbrennung (Absatz von Kohlepartikelchen auf den Reibflächen). Fig. u. zahlreiche Tabellen im Original. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 502—04. Pittsburgh [PA.].) GRIMME.

George L. Clark und **Walter C. Thee**, *Ultraviolettspektroskopie von Flammen von Motorölen.* Vff. haben die Ultraviolettspektra von Detonations-, Explosions- u. Verbrennungsflammen von Bzn., Bzn. + Butylnitrit, Bzn. + Tetraäthylblei, von Rohölen u. Crackprodd. photographiert u. in Vergleich mit dem Standardspektrum des Hg-Bogens in Vakuum gestellt. Die beigegebene Abbildung erlaubt interessante Einblicke in den Mechanismus der Verbrennung (B. von CH, CH_2, CO, CN usw.), typ. Linien für Pb aus Tetraäthylblei, für Cu, Al usw. aus dem Elektrodenmaterial. Die Auswertung der Erkenntnisse soll in einer späteren Mitteilung erfolgen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 528—31. Cambridge [Mass.].) GRIMME.

Sedlaczek, *Die Entwickelung der Motortreibmittel.* Aufzählung verschiedener Patente, welche die Mischbarkeit u. Wrkg., die Zündfähigkeit der Erdölprodd., Gasolin, Bzn., Petroleum, Gasöl usw. erhöhen u. ferner solche Zusätze, welche explosiver Natur sind u. dgl. Aufzählung von Patenten, die die Zusätze der Teerölprodd., Bzl., Homologe u. dgl. behandeln. Im weiteren wird der A. als *Treibmittel* behandelt, seine verschiedene Herst. Einige wirkungserhöhende Mittel. (Auto-Technik **15**. Nr. 4. 13—15. Nr. 10. 8—10.) REINER.

E. Humboldt, *Fabrikation eines Alkohol-Äther-Gemisches als Motortriebstoff in Kuba.* Beschreibung einer Anlage zur Gewinnung von A. u. Ä. durch Vergärung von Abfallmelasse. (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 333—36. West Everett, Mass.) JUNG.

A. B. Helbig, *Fragen der Wärmerechnung.* Vf. tritt dafür ein, daß in Wärmerechnungen der untere Heizwert des Brennstoffes verwendet wird. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. **30**. 189—92.) NEIDHARDT.

Niederstraßer, *Heizwertverminderung von Brennstoffen infolge Asche und Wassergehalt.* Entgegen der weitverbreiteten Ansicht, daß ein Mehrgehalt an W. den Heiz-

wert einer Kohle stärker vermindert als ein Mehrgehalt an Asche, beweist Vf., daß beide Bestandteile den Heizwert etwa im gleichen Maße herabsetzen. (Feuerungstechnik 14. 177—78. Breslau.) NEIDHARDT.

F. E. Hobson, Bellingham, V. St. A., *Brennstoffbriketts.* Insbesondere Kohlenstaub oder Rückstände von der Steinkohlendest. werden mit einem Bindemittel (z. B. Asphalt) gemischt, u. h. gepreßt. (**E. P. 233 463** vom 22/2. 1924, ausg. 4/6. 1925.) TH.

R. A. Burrows, Atherton, **F. S. Sinnatt**, Higher Broughton, **L. Slater**, Sheffield, und **N. Simpkin**, Whitefield, *Waschen von Kohlen.* Dem zum Waschen benutzten W. wird ein Koagulationsmittel zugesetzt, z. B. Leim, Na_2CO_3, $Al_2(SO_4)_3$, $MgCl_2$, SiO_2, Casein, o. dgl., wodurch das Absetzen des im W. suspendierten Kohlenstaubes gefördert wird. (**E. P. 233 842** vom 1/4. 1924, ausg. 11/6. 1925.) THIEL.

M. F. Waters, Tulsa, V. St. A., *Entfernung von Öl aus Gasen.* Ein Gaswascher ist mit schräg angeordneten Prallplatten ausgerüstet, von denen die untere gelocht ist u. sich bis zur Wand des Waschers erstreckt; während die obere massiv ist u. einen Zwischenraum zwischen der Wascherwand läßt; sie wird von der unteren Platte getragen. (**E. P. 234 436** vom 17/11. 1924, Auszug veröff. 15/7. 1925, Prior. 23/5. 1924.) THIEL.

Gas Accumulator Co., Brentford, übert. von: **Autogen Gasaccumulator A.-G.**, Berlin, *Speichermittel für Acetylen in Gasflaschen.* Es wird Silicagel für sich allein oder in Mischung mit anderen Stoffen verwendet. (**E. P. 234 462** vom 20/4. 1925, Auszug veröff. 15/7. 1925. Prior. 22/5. 1924.) THIEL.

N. V. Bataafsche Petroleum Maatschappij, Gravenhage, **Eric Stanley Hillman**, Hurghada, und **Donald Ernest Chase**, London, *Zerlegen von Emulsionen in ihre Bestandteile.* Die Emulsionen werden oscillierenden Entladungen von Hochfrequenzströmen ausgesetzt. (**Holl. P. 14 502** vom 27/4. 1923, ausg. 15/4. 1926.) THIEL.

E. Wecker, Heilbronn a. Neckar, *Trennung flüchtiger Stoffe*, z. B. Fettsäuren, Harzöle, Destillationsprodd. des Steinkohlenteers, Rohpetroleum. Die Fll. werden mit fein verteilten durch Gase oder Dämpfe zerstäubten Fll. im Gegenstrom behandelt. (**E. P. 235 792** vom 19/3. 1924, ausg. 16/7. 1925. **Zus. zu E. P. 213267; C. 1924. II. 1414**). THIEL.

Marcel Bondriaux und **Fernand Bondriaux**, Belgien, *Verwertung der Petroleumdestillationsrückstände.* Die sauren Dest.-Rückstände werden mit Alkalien, Alkali- oder Erdalkalisalzen neutralisiert. Die Neutralisationswärme reicht zur Entfernung aller Feuchtigkeit aus u. es entsteht ein trockenes, für Heizzwecke verwendbares Pulver. (**F. P. 603 645** vom 24/9. 1925, ausg. 20/4. 1926. Blg. Prior. 27/9. 1924.) THIEL.

Robert Breining, Stuttgart-Berg, *Teerkochkessel*, dad. gek., daß eine Absperrung u. Umleitung der Heizgase in der Weise erfolgt, daß durch Umlegen eines Gewichtshebels (durch Handbetätigung oder durch Einw. eines Schwimmers) eine Klappe den Abzugskanal für die Heizgase verschließt, zur Abkühlung frische Luft einströmen läßt u. eine gegenüberliegende Klappe für den Abzug der Heizgase öffnet. (**D. R. P. 428 723** Kl. 22h vom 20/9. 1925, ausg. 12/5. 1926.) RÖHMER.

James W. Weir, Fillmore, *Herstellung von Schmieröl.* Das Mineralöl wird unter Einblasen von Luft mit H_2SO_4 behandelt, neutralisiert, erneut mit Säure behandelt; abgeschiedener Schlamm o. dgl. wird abgezogen. Dann wird unter Rühren ein fester Koagulator zugesetzt, um die letzten Schlammreste zu entfernen. (**A. P. 1 581 370** vom 9/11. 1925, ausg. 20/4. 1926.) THIEL.

W. B. Clifford, Framingham, V. St. A., *Ölraffination.* Das Schmiersystem eines Motors wird ausgestattet mit einer Nebenleitung, die einen Reiniger enthält, der durch die Auspuffgase erhitzt wird u. sich nach der Ölzuführung hin selbsttätig öffnet u. schließt, wenn die Temp. steigt oder fällt über bezw. unter den vorher bestimmten Punkt. Die verdampften Verunreinigungen, wie W. u. Gasolin, entweichen in die

Atmosphäre, einen Kondensator oder den Carburator. (**E. P. 234 082** vom 5/5. 1925, Auszug veröff. 15/7. 1925. Prior. 16/5. 1924.) THIEL.

Ferrucio Trinchero, Italien, *Schmiermittel für Pressen.* Man stellt eine Mischung aus Pb-Pulver, Bleiweiß, Mennige u. Graphit her, die trocken oder mit W. oder Öl verrieben angewendet wird. (**F. P. 603 516** vom 24/9. 1925, ausg. 17/4. 1926.) THIEL.

M. Melamid, Zehlendorf b. Berlin, *Herstellung von flüssigen Motortreibmitteln aus Kohlen o. dgl.* Die Kohlen werden unter Atmosphären- oder höherem Druck bei Luftabschluß mit Metallkatalysatoren erhitzt, deren F. niedriger liegt als die Rk.-Temp. W., Mineralöl, Teeröl oder andere Öle können zugesetzt werden u. die Mischung mit Hilfe von H, CH_4, Dampf oder anderer H-haltiger Gase in ein verzinntes Gefäß verstäubt, das Sn oder Sn-Verbb. enthält. Man arbeitet bei einer Temp. von 300—600°. Die Rk. kann auch in einem Druckgefäß durchgeführt werden. (**E. P. 235 828** vom 5/9. 1924, Auszug veröff. 12/8. 1925. Prior. 17/6. 1924.) THIEL.

Eugène Albert Prudhomme, Frankreich, *Motortreibmittel.* Man vermischt Rohsprit mit Petroleum. Die nach dem Absetzen der beiden sich nicht mischenden Fll. erhaltenen Schichten stellen Präparate dar, von denen man das spezif. leichtere unmittelbar als Motortreibmittel, das spezif. schwerere nach Zusatz von hydrierten Naphthalinen als Treibmittel verwenden kann. (**F. P. 603 640** vom 19/12. 1924, ausg. 20/4. 1926.) THIEL.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin (Erfinder: **Theodor Stein**, Friedenau), *Fortlaufende Prüfung von Rauchgas*, 1. dad. gek., daß das Rauchgas, nachdem in bekannter Weise die verbrannten oder gegebenenfalls die verbrannten u. verbrennbaren Bestandteile z. B. durch Absorption aus diesem beseitigt sind, durch eine Meßvorr. geleitet wird, mittels welcher das Verhältnis von N_2 u. O_2 im verbleibenden Gase festgestellt wird. — 2. Einrichtung zur Durchführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß der Absorptionsvorr., welche aus einem oder mehreren mit verschiedenen Mitteln arbeitenden Absorptionsgefäßen bestehen kann, ein Gasdichtemesser zur Feststellung des Verhältnisses von O_2 u. Luft nachgeschaltet ist. — Die Beeinflussung der Ergebnisse durch nicht an der Verbrennung beteiligte Vorgänge ist ausgeschlossen. (**D. R. P. 429 491** Kl. 421 vom 20/7. 1924, ausg. 28/5. 1926.) KÜHLING.

G. Sokolow-Wichnevsky, Leningrad, *Analyse von Schornsteingasen.* Die Gase werden durch einen Kühler hindurch einem Filter u. von diesem aus einer Kammer zugeführt, in dem ein als Zweig einer Wheatstoneschen Brücke geschalteter Draht angeordnet ist. Ein zweiter, ebenfalls mit der Brücke verbundener Draht befindet sich in einer benachbarten, von Luft durchflossenen Kammer. Der Unterschied in den Widerständen beider Drähte bei gleicher Temp. bildet das Maß für den zu bestimmenden Teil des zu untersuchenden Gases. (**E. P. 250 478** vom 12/10. 1925, ausg. 6/5. 1926.) KÜHLING.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

G. Powarnin, *Ein Beitrag zur Theorie der Gerbung.* Krit. Bemerkungen zu den Unterss. von THOMAS u. KELLY (Ind. and Engin. Chem. **16**. 31; C. **1924**. I. 2488) über die Stabilität von Proteingerbstoffverbb. u. zu denen von THOMAS u. F. L. SEYMOUR-JONES (Ind. and Engin. Chem. **16**. 157; C. **1924**. II. 786) über die Einw. von *Trypsin* auf *Leder.* (Collegium **1926**. 130—31. Moskau.) LOEWE.

Arthur W. Thomas und **Stuart B. Foster**, *Das Verhalten desamidierten Kollagens. Ein weiterer Beweis von der chemischen Natur der Gerbung.* Durch HNO_2 — Einlegen von Hautpulver in 6,6%ig. $NaNO_2$-Lsg. u. Zusatz von $CH_3 \cdot COOH$ — wird eine Desamidierung bewirkt. Das kanariengelb gewordene Hautpulver enthält statt 17,81% nur 17,32% N. Durch Färbeverss. (THOMAS u. KELLY, Amer. Chem. Journ. **44**. 195; C. **1923**. III. 494), ferner Best. des Quellungsminimums u. Gerbungsminimums mit vegetabil. Gerbstoffen wird gezeigt, daß sein isoelektr. Punkt von p_H ca. 5 auf p_H

3,7—4,2 ins Saure verschoben ist. Auffallend ist der im Vergleich zum gewöhnlichen Hautpulver enorm steile u. starke Anstieg der Quellung nach Überwindung der isoelektr. Zone im alkal. Gebiet. Die Fähigkeit des desamidierten Hautpulvers, Gerbstoff aufzunehmen, ist vermindert, desgl. auch, sich mit *Chinon* zu verbinden. In Übereinstimmung mit Verss., die HITCHCOCK (Journ. Gen. Physiol. **6**. 95. C. **1924**. I. 1044) an desamidierter Gelatine vorgenommen, werden diese Ergebnisse als ein sicherer Beweis dafür aufgefaßt, daß die Gerbsäuren sich chem. — u. nicht nur mit NH-Gruppen, sondern vor allem mit offenbar vorhandenen freien NH_2-Gruppen — zu unl. *Kollagentannaten* bei der vegetab. Gerbung verbinden. In den p_H-Quellungs- u. Gerbungskurven wird ein 2. isoelektr. Punkt des Kollagens (WILSON u. KERN, Amer. Chem. Journ. **44**. 2633; C. **1923**. I. 457) bei p_H 7—8 bestätigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 489—501. New York, Columbia Univ.) GERNGROSS.

K. H. Gustavson und **P. J. Widen**, *Der Konzentrationsfaktor bei der Fixierung von Bestandteilen von Chromchloriden durch Hautsubstanz. Ein Beitrag zur Theorie der Chromgerbung und der Technik von Chromlederuntersuchungen.* Vf. behandelte Hautpulver mit Cr-Chloridbrühen von den Basizitätszahlen 54,6%, 33% u. 12,8%, in 3 Versuchsserien mit Brühen von steigender Konz. Bestimmt wurden Cr u. Cl im Hautpulver sowie auch in den Restbrühen, ferner p_H-Werte der Brühen vor u. nach dem Gerbvers. Eine vergleichende Betrachtung der direkt im Hautpulver gefundenen Cr- u. Cl-Gehalte mit den Resultaten, die indirekt aus der Analyse der Restbrühen erhalten wurden, ergab solche Differenzen, daß letztere nach Ansicht des Vf. bei gerbereichem. Unterss. unter Verwendung von Hautpulver stets zu falschen Ergebnissen führen u. folglich unbedingt ausgeschaltet werden müssen. Während das Hautpulver aus den Brühen mit steigender Konz. immer mehr Cr u. Cl aufgenommen hat, zeigt die Adsorptionsisotherme, berechnet aus den Analysen der Restbrühen, einen steil absteigenden Verlauf, somit eine typ. negative Adsorption. (Vgl. z. B. KUBELKA, KÖHLER u. BERKA (Collegium **1924**. 307; C. **1925**. I. 925.) Die Restbrühen zeigen eine starke Abnahme der Acidität, besonders bei niedrigen Konzz., die dadurch erklärt werden kann, daß die Neigung von Cr-Chloridlsgg. zur Komplexbildung weniger ausgeprägt ist, als bei Cr-Sulfatlsgg. Es ist anzunehmen, daß die Hydroxogruppen in bas. Cr-Chloriden weniger fest an das Cr-Kation gebunden sind. — Die $[H^{\cdot}]$ bestimmt die Ladung des Cr-Kations, das mit dem Hautprotein als C r - K o m p l e x - K o l l a g e n a t oder aber als inneres Metallkomplexsalz reagiert. Die Unterss. von WINTGEN (Collegium **1923**. 457 u. **1925**. 1; C. **1925**. II. 253) über die Fällungen von $Cr(OH)_3$ mit Gelatine lassen sich gleichfalls mit Hilfe der chem. Ionenlehre erklären. Die $[H^{\cdot}]$ spielt beim Einbadprozeß nicht eine so entscheidende Rolle, wie man es im allgemeinen annimmt. Wichtiger ist die Konstitution der Cr-Komplexe u. der elektrochem. Zustand des Kations. (Collegium **1926**. 153—65.) MEZEY.

Elena Ageno-Valla und **Giorgina Bornate**, *Alkalische Hydrolyse des Haares.* Haare wurden mit verschiedenen Alkalien 12 Stdn. behandelt u. darauf mit Na_2S, anderseits mit verd. H_2SO_4, darauf mit Na_2S. Es ergab sich generell, daß die Alkalien die Hydrolyse durch Na_2S verzögern, während H_2SO_4 sie vergrößert. OH' wirkte somit schützend auf die Zers. des Keratins. Die Tatsache, daß Haare von tier. Haut durch $Ca(OH)_2$ abgel. werden, ist darauf zurückzuführen, daß die Haarwurzel aus anderen Verbb. besteht wie das Haar selber. Die erhöhende Wrkg. eines Zusatzes von elementarem S beruht nicht auf der B. von CaS, sondern ist katalyt. aufzufassen. (Bollet. Industria delle Pelli **4**. 83—89. Genua.) GRIMME.

John Arthur Wilson, *Verteilung der Zerreißfestigkeit und Dehnbarkeit über die Oberfläche von Kalbleder.* (Ind. and Engin. Chem. **17**. 829—30. 1925.) RIESS.

A. Deforge, *Über Veredelung des vegetabilischen und chromgaren Sohlleders.* Vergleichende Betrachtung von vegetabil. u. Cr-garem Sohlleder in bezug auf Haltbarkeit, W.-Undurchlässigkeit usw. — Einfluß des Fettgehaltes auf die Haltbarkeit von vege-

tabil. Sohlleder, nach R. C. BOWKER (Hide and Leather, vom 31. 10. 1925), nach WILSON u. LINES (Ind. and Engin. Chem. **17**. 570; C. **1926**. I. 1345), ferner Einfluß von Sulfitcelluloseablauge auf die Haltbarkeit nach R. C. BOWKER (Hide and Leather vom 22. 4. 1922). Cr-gares Sohlleder kann durch vegetabil. Nachgerbung bedeutend verbessert werden. (Halle aux Cuirs **1926**. 73—77.) MEZEY.

G. Baldracco, *Die Herstellung von Quebrachoextrakten.* Von Quebrachoholz enthält das Kernholz 20%, der Splint 2,2% u. die Rinde 4,5% Tannin. Das Extrakt wird meistens schon in Argentinien hergestellt. Sein Gehalt an W. soll 22% nicht übersteigen. Bericht aus dem Schrifttum über Gewinnung, Unters. u. Handel. (Bollet. Industria delle Pelli **4**. 187—90.) GRIMME.

Roberto Lepetit, *Catechu oder japanische Erde vom chemischen Standpunkte und in bezug auf seine Anwendung.* Sammelbericht über Herkunft, Gewinnung, chem. Bestandteile u. Verwendung von Catechu in der Gerberei. (Bollet. Industria delle Pelli **4**. 59—68. Mailand.) GRIMME.

Edward Wolesensky, *Herstellung synthetischer Gerbmaterialien.* Herst. von sulfierten aromat. KW-stoffen, einwertigen Phenolen u. deren Kondensationsprodd., ferner von nicht sulfierten Kondensationsprodd. mehrwertiger Phenole in An- bezw. Abwesenheit von Aldehyden (in Anlehnung an die Patentliteratur) u. ihre Unters. auf gerber. Fähigkeit. Einfache sulfierte KW-stoffe u. *Phenole* zeigen keine Kondensationsprodd. der ersteren, welche durch Erhitzen allein oder mit *Formaldehyd* gewonnen werden, nur geringe gerbende Wrkg. Kondensationsprodd. von Phenolsulfosäuren mit CH_2O bezw. sulfierte Kondensationsprodd. von Phenol mit CH_2O oder Acetaldehyd liefern ein festes Leder; dieses ist von fast weißer oder rötlicher Farbe, je nachdem die Kondensation bei höheren Tempp. in verd. Lsg., bei Zimmertemp. oder Kühlung u. in konz. Lsg. ausgeführt wurde. Ähnlich gute Resultate liefern Kondensationsprodd. von *Kresol-*, *α-Naphthol-* u. *β-Naphtholsulfosäure* mit CH_2O. Kondensationsprodd. von *Resorcin* bezw. *Pyrogallol* mit CH_2O, Acetaldehyd oder Furfurol sind den vorhergehenden Prodd. insofern überlegen, als sie keine Sulfogruppen enthalten, dadurch milder wirken u. ein volleres Leder geben. (Department of Commerce. Technologic Papers of the Bureau of Standards. **1925**. No. 302. 44 Seiten.) SÁNDOR.

E. Remy, *Chemisch-technische Methode der Verwertung von Abfallrückständen der Lederindustrie.* Bericht über günstige Ergebnisse der Verss., Fellrückstände durch ein neues Aufschließverf. nach Art des Säurehydrolyseverf. ohne Verluste an Material, N-Substanzen, Fetten u. Mineralstoffen in landwirtschaftlich u. industriell verwertbare Präparate zu überführen. (Gesundheitsingenieur **49**. 289—92. Freiburg i. Br., Hyg. Univ.-Inst.) SPLITTGERBER.

John Arthur Wilson und **Henry B. Merrill**, *Aktivitätswerte von Pankreasenzymen gegenüber verschiedenen Enzymen.* Vff. haben 9 käufliche Pankreaspräparate nach bekannten Methoden (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **21**. 2; C. **1926**. I. 3204) auf Aktivität geprüft. Die verschiedenen Pankreatine haben eine verschiedene Zus. (Tabelle), es ist notwendig, die Aktivitätsbest. in bezug auf alle Bestandteile der geäscherten Haut (Kollagen, Elastin, Keratose, Fett) zu ermitteln. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **21**. 50—53. Milwaukee, A. F. GALLUN u. Sons.) LOEWE.

Luigi Careggio und **Giuseppe Bussino**, *Über die Bestimmung von Cr_2O_3 in Chromleder.* Die Best. von Cr_2O_3 in Chromleder wird in der Regel so ausgeführt, daß man in einem Pt-Tiegel zunächst verascht u. die Asche mit Soda + Salpeter oder mit Soda + K_2CO_3 + $KClO_3$ aufschließt, nach dem Erkalten in sd. W. + HCl löst u. in der Lsg. Cr jodometr. bestimmt. Arbeitet man mit Porzellantiegeln, so erhält man beim Schmelzen Verunreinigungen mit l. Silicaten, welche die Titration stören. Zu ihrer Entfernung wird die Schmelze mit verd. HCl aufgenommen, die Lsg. auf dem Wasserbade bis zur Staubtrockne abgedampft. Hierbei gehen die Silicate in unl.

Polykieselsäuren über, welche bei erneuter Lsg. unl. bleiben u. abfiltriert werden. Im Filtrat wird die jodometr. Cr-Best. ausgeführt. (Bollet. Industria delle Pelli 4. 123 bis 24. Turin.) GRIMME.

G. **Hugonin**, *Bericht über die letzten Arbeiten der französ. Sektion der Internat. Kommission für quantitative Gerbstoffanalyse der S. I. C. I. C.* Tabellar. Übersicht der von 4 Mitgliedern obiger Kommission ausgeführten Vergleichsanalysen, über Best. von Gesamtrückstand, Nichtgerbstoffen, Unlöslichem u. p_H-Werten in handelsüblichen Gerbstoffextrakten. Krit. Betrachtung der erhaltenen Resultate u. provisor. Vorschläge zwecks Vereinheitlichung u. Vereinfachung der bestehenden Analysenmethode. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists **10**. 89—100.) MEZEY.

Willy Knoll, Stuttgart, Deutschland, *Mustern von Leder.* Das gefärbte oder ungefärbte Leder wird mit Schablonen bedeckt u. die Farbe dann durch Aufbürsten oder Aufspritzen auf die nicht bedeckten Stellen aufgetragen, die Farbe enthält einen Lack, Firnis oder eine Nitrocelluloselsg.; die hiermit erzeugten Muster sind wasserecht. (**A. P. 1 573 251** vom 6/10. 1925, ausg. 16/2. 1926.) FRANZ.

Willy Knoll, Stuttgart, Deutschland, *Mustern von Leder.* Man bringt auf das gefärbte oder ungefärbte Leder Schablonen usw. auf u. spritzt die Farbe, die als Bindemittel Lacke oder Nitrocelluloselsg. enthält, über die Kanten der aufgelegten Schablone, man erhält allmählich verlaufende Färbungen, die wasserecht sind. (**A. P. 1 573 252** vom 12/10. 1925, ausg. 16/2. 1926.) FRANZ.

J. Mayer & Sohn, Lederfabrik, Offenbach a. M., *Wiedergewinnen von Chrom als Chromat aus chromhaltigen Abfällen.* (**D. R. P. 425 181** Kl. 28a vom 17/6. 1924, ausg. 26/5. 1926. — C. **1925**. II. 2119.) SCHOTTLÄNDER.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

G. K. A. **Nonhebel**, *Untersuchung von Maschinenschrift.* Für das genauere Aussehen der Maschinenschrift sind Marke, Alter, Abnutzung, Farbband der Maschine, Übung des Schreibers u. a. von deutlichem Einfluß. (Pharm. Weekblad **63**. 626—30. Middeburg.) GROSZFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Daimler**, Höchst a. M.), *Herstellung von wasserabstoßenden, dichtenden oder zur Abwehr von Witterungseinflüssen, Bakterien, Schädlingen usw. dienenden Überzugsmassen oder Überzügen,* gekennzeichnet durch die Verwendung der bei der Natronzellstoffabrikation abfallenden Fettharzsäuren. — Z. B. werden insbesondere Zeltplanen auf folgende Weise wasserdicht imprägniert: Die zu imprägnierende Ware wird bei 45° mit einer 7° Bé. spindelnden Lsg. von essigsaurer Tonerde geklotzt, bei 40° mindestens 12 Stdn. getrocknet, hierauf bei 60° geklotzt in einer 5%ig. wss. Lsg. des Natronsalzes des — zweckmäßig mit Hydrosulfit Pulver conc. Höchst entfärbten — harzhaltigen Abfallprod. der Natroncellulosefabrikation (harzfettsaures Natron) u. gut getrocknet. (**D. R. P. 429 875** Kl. 22g vom 25/9. 1924, ausg. 3/6. 1926.) SCHALL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Daimler**, Höchst a. M.), *Herstellung von wasserabstoßenden, dichtenden oder zur Abwehr von Witterungseinflüssen, Bakterien, Schädlingen usw. dienenden Überzugsmassen oder Überzügen,* gekennzeichnet durch die Verwendung von Petrolsäureharz. — Z. B. werden 10 Teile Petrolsäureharz (viermal mit W. ausgekocht), 10 Teile Petrolpech, 2 Teile Kolophonium, 33 Gewichtsteile Rohmontanwachs, 10 Teile Paraffin fest, 7 Gewichtsteile Pottasche u. 10 Gewichtsteile W. werden 15 Minuten im Kochen gehalten. Hierzu kommen 3 Teile Savonetteöl (das ist fl. Harzfettsäure, herrührend von dem Natronzellstoffwerf.), 9,5 Teile Nigrosin CA Höchst in Gestalt einer 20%ig. wss. Lsg., 2 Gewichtsteile Rückstände der Terpentinöldestillation (Öl vom Siedepunkt über 300°). Nach

dem Einengen auf 88 Teile gießt man auf Blech. Das erhaltene harte Prod. dient als Trockenwichse. Zur Herst. von Creme erhitzt man mit soviel W., daß 320 Teile gießfertige Creme entstehen. Durch Variation oder Weglassung des Farbstoffes kann man in ähnlicher Weise Bohnerwachs, Möbelwachs, buntfarbige Schuhcreme usw. erzeugen. (**D. R. P. 430 051** Kl. 22g vom 25/9. 1924, ausg. 8/6. 1926.) SCHALL.

Paul Neuwöhner, Hannover, *Herstellung von Farbbohnerwachs* aus Wachslösungsmitteln, wie Terpentinöl, Benzin o. dgl., sowie l. Farbstoffen, dad. gek., daß die Wachslsg. in der Hitze mit öllöslichen Anilinfarbstoffen sowie Erd- u. Metallfarbkörpern versetzt wird, worauf die fl. M. bis zu einem E. von etwa 20—35° in Bewegung gehalten u. darauf abgefüllt wird. (**D. R. P. 429 792** Kl. 22 g vom 8/5. 1925, ausg. 3/6. 1926.) SCHALL.

Lightning Products Corporation, Illinois, übert. von: **Brice L. Clutier**, Chicago, *Mittel zum Reinigen und Polieren von Metall*, bestehend aus 25 Gewichtsteilen harter SiO_2, 30 Gewichtsteilen Petrolatum u. 15 Gewichtsteilen Stearinsäure. (**A. P. 1 579 435** vom 26/7. 1922, ausg. 6/4. 1926.) KAUSCH.

Jakob Schwarzkopf, Elmshorn, *Glanzmittel aus Wachs und wachsartigen Stoffen für Leder, Linoleum, Holz u. dgl.* (**D. R. P. 414 812** Kl. 22 g vom 9/7. 1924, ausg. 8/6. 1925. — C. **1925**. II. 1408.) MAI.

Jakob Schwarzkopf, Elmshorn, *Glanzmittel aus Wachs und wachsartigen Stoffen für Leder, Linoleum, Holz u. dgl.* nach Pat. 414812, dad. gek., daß Kaffeewachs im beliebigen Mengenverhältnis durch Rosenwachs ersetzt wird. (**D. R. P. 421 238** Kl. 22g vom 22/1. 1925, ausg. 9/11. 1925. **Zus. zu D. R. P. 414812; vorst. Ref. F. P. 301 38** vom 16/2. 1925, ausg. 27/3. 1926. **Zus. zu F. P. 587583; C. 1925. II. 1408.**) SCHALL.

Heinrich Fuchs, Bad Sulza i. Thür., *Herstellung einer bronzierbaren flexiblen Siegel-, Flaschen-, Isolier- und Imprägnierwachsmasse.* (**D. R. P. 428 722** Kl. 22h vom 26/7. 1924, ausg. 12/5. 1926. — C. **1926**. I. 1255.) RÖHMER.

Joseph Josselson, Beava Dam, Wisconsin, *Fleckenentfernungsmittel.* Man mischt NH_3-Wasser mit Salpeter, Seife, H_2SO_3 u. Oxalsäure. (**A. P. 1 583 469** vom 6/4. 1925, ausg. 4/5. 1926.) KAUSCH.

Anton Cyrczak, Creen Bay, Wisconsin, *Reinigungsmittel*, bestehend aus einer Mischung von W., Oxalsäure, Terpentin, MgO-Pulver, raffiniertem Weinessig u. NH_3. (**Can. P. 255 250** vom 18/4. 1925, ausg. 10/11. 1925.) KAUSCH.

Henri Courmont, Frankreich, *Lithographischer Druck.* Litograph., nicht geleimtes wird auf einer Seite mit einem Gummi überzogenes Papier mit den gewöhnlichen, mit 15% eines Gemisches von 900 Kopalfirnis, 75 Leinöl u. 25 Kautschuk vermischten Tinten bedruckt, getrocknet u. lackiert mit dem genannten Gemisch. (**F. P. 600 749** vom 14/10. 1924, ausg. 13/2. 1926.) KAUSCH.

Louis Bonnet, Aube, Frankreich, *Mittel zum Entfernen von Rostflecken aus Geweben.* Man verwendet eine Mischung von $SnCl_2$, Salzsäure, Ameisensäure u. gegebenenfalls Formaldehyd. (**F. P. 602 474** vom 25/8. 1925, ausg. 19/3. 1926.) FRANZ.

Printed in Germany

Schluß der Redaktion: den 12. Juli 1926.

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II. Nr. 6. 11. August.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Prafulla Chandra Rây, *Die Entdeckung des Sauerstoffs.* Die Geschichte der Entdeckung des O_2 wird ausführlich dargestellt u. das Verdienst LAVOISIERS betont, als erster die Vorgänge bei der Verbrennung richtig erkannt zu haben. (Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. **3**. 1—22.) KRÜGER.

H. M. Dawson, *Charles Etty Potter* †. Biographie des am 5. Januar 1880 geb. u. am 13. September 1925 gestorbenen Chemikers CHARLES ETTY POTTER. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1027—29.) TAUBE.

—, *Professor Dr. Carl Frhr. von Rechenberg.* Nachruf. (Ber. von SCHIMMEL & Co. **1926**. 2 Seiten. Miltitz. Leipzig.) SPIEGEL.

—, *Dr. Oskar Simon.* Nachruf. (Ber. von SCHIMMEL & Co. **1926**. 1 Seite. Miltitz. Leipzig.) SPIEGEL.

Edmund Knecht, *Robert Llevellyn Taylor* †. Nekrolog für den am 21. November 1851 geb. u. am 8. November 1925 gest. Chemiker ROBERT LLEWELLYN TAYLOR. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1029—31.) TAUBE.

P. P. B., *Sir Edward Thorpe* †. Biographie des am 8. Dezember 1845 geb. u. am 23. Februar 1925 gest. Forschers Sir EDWARD THORPE u. Überblick über seine wichtigsten Arbeiten. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1031—50.) TAUBE.

Wilhelm Biltz, *Über die Stabilisierung chemischer Verbindungen durch energieliefernde Zusatzreaktionen.* Vf. erläutert zunächst den Satz: man kann das Potential eines Systems, das eine zu stabilisierende Verb. enthält, dadurch verkleinern, daß man ihr einen Stoff addiert, dessen Anlagerung unter Arbeitsleistung erfolgt, durch das Beispiel der B. der Anlagerungsverbindung $CuJ_2 \cdot 3^1/_3\,NH_3$, aus festem Cuprijodid u. gasförmigem NH_3. Die Anlagerungsverb. wird gegenüber der einfachen Verb. stabiler; die überflüssige Wassermenge des Cuprijodids wird durch die unter Wärmeverbrauch verlaufende Abspaltungsrk. aufgenommen. — Das Prinzip zur Stabilisierung von Verbb. ist an sich thermochem. trivial; eine Fülle wohlbekannter Beispiele aus der präparativen Chemie unterordnet sich demselben. Vf. weist darauf hin, daß mit einem näheren Verständnisse dieser Rk. zugleich die Möglichkeit einer mehr systemat. Herst. bisher nicht bekannter Stoffe verbunden sein könnte. Grundsätzlich muß jede atomphysikal. mögliche Verb. zweier Elemente in Form eines Anlagerungsprod. auch herstellbar sein, wenn es gelingt, als Anlagerungsrk. eine solche hinreichender Stabilisierungsenergie aufzufinden. Die im Original genannten Beispiele betreffen 1. Stabilisierung (St) von Explosivstoffen, 2. St. durch Doppelsalzbildung, 3. St. von Säuren durch Salzbildung, 4. St. bestimmter Valenzstufen (durch Komplexbildung, durch Autokomplexbildung), 5. St. freier Radikale. Schließlich werden einige Erfahrungen über die St. von Stoffen gegen Licht mitgeteilt; die Ammoniakverbb. von AgCl sind gegen Tageslicht unempfindlich, beim Arbeiten mit den Ammoniakaten von AuCl war auch bei höherer Temp. nichts gegenteiliges aufgefallen. (Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math. Physikal. Kl. **1925**. 9 Seiten. Sep. Hannover, Techn. Hochschule.) K. WOLF.

Ludwig Ramberg, *Moderne Strömungen in der Valenzlehre.* Vf. gibt im Rahmen eines Vortrages einen Überblick über die Geschichte der Valenzlehre, wobei er besonders auf die meist übersehene Tatsache hinweist, daß man in der elektrochem.

Theorie von Berzelius Gedanken findet, die sich sehr den modernen Anschauungen nähern. Am eingehendsten werden die Valenztheorien von G. N. Lewis u. T. M. Lowry geschildert. (Svens. Kem. Tidskr. **38**. 150—68.) W. Wolff.

Dalziel Llewellyn Hammick und **Michael Zvegintzov**, *Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Ameisensäure und Jod in wässriger Lösung.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 2715; C. **1926**. I. 1754.) Ameisensäure u. J wurden in Ggw. von KJ im Thermostaten bei 61,5° ± 0,25° gehalten u. das J fortlaufend durch Titration mit Thiosulfat bestimmt. Die Rk. verläuft bimolekular nach:

$$HCOOH + J_2 = 2\,HJ + CO_2.$$

Durch Verdoppeln der HCOOH-Konz. steigt der Geschwindigkeitskoeffizient im Verhältnis 1 : 1,39; unter Voraussetzung einer Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von [HCOO′] berechnet sich 1 : 1,41. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der H- u. J-Ionenkonz. umgekehrt u. der Formylionenkonz. direkt proportional. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1105—08. Oxford.) Taube.

Jitendra Nath Rakshit, *Molekularkontraktion in Lösungen bei verschiedenen Temperaturen.* Durch Bestst. spezif. Gewichte von wss. $KClO_3$-, Na_2CO_3-, Na_2SO_4-, $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$-, $MnSO_4$-, $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$-, $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$-, $CdSO_4 \cdot {}^8/_3\,H_2O$- u. C_2H_5OH-Lsgg. stellt Vff. fest, daß die molekulare Kontraktion bei allen Verdünnungen mit steigender Temp. abnimmt. Dies ist entweder durch höhere Ausdehnungskoeffizienten der Hydrate oder durch stufenweise Dissoziation der Moleküle von Lösungsm. u. Gelöstem zu deuten. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 276—81.) Leszynski.

V. S. Vrkljan, *Über die Beziehung zwischen den Ausdehnungskoeffizienten und den Kompressibilitätskoeffizienten der Flüssigkeiten.* Die Beziehung zwischen der Abhängigkeit des Kompressibilitätskoeffizienten der Fll. von der Temp. u. der Abhängigkeit ihres Ausdehnungskoeffizienten vom Druck wird streng abgeleitet. Es besteht Übereinstimmung zwischen der Theorie u. den Messungsergebnissen von Amagat. (Ztschr. f. Physik **37**. 458—68. Zagreb.) Leszynski.

Howard M. Elsey, *Die Diffusion von Helium und Wasserstoff durch Quarzglas bei Zimmertemperatur.* Die *Diffusion* von *Helium* durch *Quarzglas* bei Zimmertemp. wurde folgendermaßen nachgewiesen: ein Quarzröhrchen von ca. 1,0 mm Durchmesser u. ca. 0,5 mm Wanddicke wurde an einem Ende verschlossen u. in ein zweites Quarzrohr von etwa 5—6 mm Weite eingesiegelt. Das offene Ende des weiteren Rohrs wurde dann verjüngt, das Ganze erhitzt, evakuiert u. das äußere Rohr verschlossen. Wurden die beiden Enden des evakuierten äußeren Rohres mit dünner Sn-Folie umwickelt, so konnte durch eine 25 mm-Induktionsspule keine Entladung angeregt werden. War indessen das Capillarrohr mit einem He unter 100 at enthaltenden Gefäß verbunden, so trat mit dem Induktorium in dem evakuierten Rohr nach einigen Stdn. eine leuchtende Entladung auf. In dem photographierten Spektrum waren die He-Linien, u. zwar nur diese, vorhanden. Mit H_2 unter 100 at statt He trat unter denselben Bedingungen auch nach 11 Tagen keine Entladung ein. Vielleicht wird zum Nachweis der Diffusion von H_2 durch Quarzglas noch längere Zeit nötig sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1600—01. Lawrence [Kan.], Univ.) Josephy.

Homer Adkins und **Wilbur A. Lazier**, *Die Reaktionen der Alkohole über Zinkoxydkatalysatoren.* In Fortsetzung früherer Arbeiten (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 1719; C. **1925**. II. 1506) studierten die Vff. die Schwankungen im Verhältnis der Dehydrogenisation u. der Dehydratation der Alkohole über ZnO. 6 einfache Alkohole u. 3 ZnO-Katalysatoren wurden im Temp.-Bereich 337—438° untersucht. 40 g Alkohol passierten in der Stde. über 1 g des auf konstanter Temp. gehaltenen Katalysators. Das Unters.-Verf. war das in früheren Arbeiten beschriebene. Als Katalysator diente 1. Zinkhydroxyd aus Zn-Sulfatlsg., 2. nach dem „trockenen Verf.“ hergetelltes Handelsprod., 3. ein durch Hydrolyse von *Zn-Isopropoxyd* in feuchter Luft gewonnener Katalysator. An Alkoholen wurden verwendet: *Äthanol*, *n-* u. *Isopropanol*, *n-*, *Iso-* u. *sek.-*

Butanol. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: 1. Die relativen Beträge der verschiedenen Alkohole, die in Rk. treten, sind unabhängig vom Katalysator. 2. Das Verhältnis der Dehydratation zur Dehydrogenisation ist verhältnismäßig unabhängig von der Struktur des Alkohols im Vergleich zur Abhängigkeit von der Natur der Katalysatoroberfläche. So ist z. B. die Reihenfolge der *prim.* Alkohole bzgl. der Leichtigkeit der Dehydrogenisation über gefälltem ZnO gerade entgegengesetzt derjenigen über den beiden anderen Katalysatoren. Mit dem 3. Katalysator wird Isopropanol in geringerem Umfange dehydriert als Äthanol. Die Menge der bei einer gegebenen Temp. gebildeten Alkylene wechselte bei Isopropanol von 5—88%, bei Äthanol von 10—20%, bei *Isobutanol* von 1—31,5% u. bei n-Propanol u. Butanol von 2—15 oder 16%. 3. Das Verhältnis von Dehydratation zur Dehydrogenisation ist bei *prim.* Alkoholen fast, wenn nicht ganz konstant über das ganze untersuchte Temp.-Bereich. 4. Im Falle der *sek.* Alkohole ist das Verhältnis beider Rkk. deutlich abhängig von der Temp. Die Größe der Veränderung des Verhältnisses ist eine Funktion des Katalysators u. selbst die Richtung der Veränderung wechselt mit dem verwendeten Katalysator. So gibt Isopropanol mit dem 3. Katalysator bei 418° mehr *Propylen* als bei 353°, während mit dem 1. Katalysator das Gegenteil der Fall ist. 5. Im allgemeinen ist der 1. Katalysator für Dehydratation am geeignetsten, der 2. Katalysator für Dehydrogenisation. Jedoch geben diese beiden Katalysatoren mit Äthanol beinahe gleiche Ergebnisse, während der 3. Katalysator beinahe dieselben Resultate wie der 2. liefert, ausgenommen beim Äthanol. Vff. unterziehen dann noch die verschiedenen, für diese Vorgänge aufgestellten Hypothesen einer krit. Betrachtung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1671—77. Wisconsin, Univ.-Lab.) Kindscher.

M. C. Boswell, *Die Katalyse der Oxydation durch Alkalihydroxyd.* Verschiedene anorgan. Verbb. werden beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd zwischen 300—450° unter Entwicklung der entsprechenden Menge H_2 oxydiert, z. B. Natriumarsenit, Ferrohydroxyd, Stannohydroxyd usw. Ebenso werden *Kohlenmonoxyd, Natriumformiat* u. *Natriumoxalat* beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd bei 430°, 275° u. 290° schnell in Soda unter B. von H_2 übergeführt. Formiat u. Oxalat werden also bei Tempp. in Carbonate übergeführt, die viel tiefer liegen als die, die zur Zers. allein notwendig sind. Zwischen 300—350° werden *Phenol, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol* usw. nur unter B. von H_2 oxydiert, wenn freier O_2 zugegen ist. Vf. glaubt nun, daß die oben angeführten Oxydationen durch eine Komplexverb. von Natriumhydroxyd mit W. veranlaßt werden, das W. wird zersetzt u. der O_2 in dem W. soll die Oxydation bewirken. — Bei Herst. der Oxalsäure mittels Alkalischmelze der Cellulose wird der entwickelte H_2 durch die Zers. des W. gebildet. Es erschien wahrscheinlich, daß bei Anwesenheit eines H_2-Verbrauchers während der Schmelzung die Temp. der Oxalatbildung erniedrigt u. die Ausbeute erhöht werden würde. Dies wurde durch Zugabe von Cuprihydroxyd zur Schmelze auch tatsächlich erreicht. (Canadian Chemistry Metallurgy **10**. 139. Toronto. Univ.) Wilke.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

E. H. Riesenfeld und **W. Haase**, *Bemerkungen zu den Untersuchungen von Miethe, Stammreich und Nagaoka über die Umwandlung von Quecksilber in Gold.* (Vgl. Naturwissenschaften **13**. 745. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2829; C. **1925**. II. 1730. **1926**. I. 1362.) Vff. erklären die Abhängigkeit des Mitübergehens von Au bei der Hg-Dest. von der Destillationsgeschwindigkeit u. dem Dampfdruck folgendermaßen: bei schneller Dest. eines sehr verd. Au-Amalgams gehen mit den Hg-Atomen Au-Atome oder Moll. einer flüchtigen Au-Hg-Verb. in den Gasraum über. Zwar bleibt das Verhältnis von Au- zu Hg-Atomen unmittelbar über der Fl.-Oberfläche viel kleiner als in der Fl., es ist aber doch viel größer als dem Dampfdruck des kompakten Goldes bei gleicher Temp. entspricht. Diese Au-Teilchen werden bei großer Dest.-Geschwindig-

keit von dem Hg-Dampfstrahl mit fortgetragen u. können daher nicht mehr in die Fl. zurücksinken, was sie bei kleiner Dest.-Geschwindigkeit tun. Die Unterbrecherverss. von Miethe (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150**. 353; C. **1926**. I. 2073) wurden von den Vff. mit einem käuflichen Boasschen Quecksilberstrahlunterbrecher nachgeprüft. Nur beim ersten Vers. bei welchem die Hauptmenge des Au aus dem App. herausgelöst wurde, wurde eine Au-Konz. von der Größenordnung 10^{-7} g gefunden. Drei folgende Verss. ergaben Goldmengen von der Größenordnung 10^{-8} bis 10^{-9} g. Wäre eine Umwandlung von Hg in Au entsprechend dem von Miethe angegebenen Äquivalent erfolgt, so hätte die Goldkonz. bei allen Verss. etwa 1×10^{-7} g betragen müssen. Es wurden also höchstens 10% der nach Miethe zu erwartenden Au-Mengen gefunden, u. zwar war die Au-Menge ganz unabhängig davon, ob Strom durch den Unterbrecher ging oder nicht u. erklärt sich aus dem Goldgehalt der Materialien des Quecksilberunterbrechers. Bzgl. der Analyse des auf Au untersuchten Hg vgl. l. c. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1625—29. Berlin.) Josephy.

Erich Tiede, **Arthur Schleede** und **Frieda Goldschmidt**, *Zur Frage der Bildung von Gold aus Quecksilber unter Berücksichtigung der Versuche von Miethe, Stammreich und Nagaoka.* (Vgl. Naturwissenschaften **13**. 745; C. **1925**. II. 1730.) Vff. machen die Verss. von Miethe u. Stammreich u. von Nagaoka fast genau nach u. führen noch einige Verbesserungen bei den Versuchsanordnungen ein. In keinem Falle können die Vff. jedoch die Transmutation von Hg in Au bestätigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1629—41. Berlin u. Greifswald.) Josephy.

F. Haber, **J. Jaenicke** und **F. Matthias**, *Über die angebliche Darstellung „künstlichen" Goldes aus Quecksilber.* (Vgl. S. 158.) Vff. geben eine genaue Beschreibung ihrer Verss. zur Prüfung der Darst. künstlichen Goldes aus *Quecksilber*, die sie mit 6 verschiedenen Versuchsanordnungen ausgeführt haben. Die erste Anordnung ist der von Nagaoka nachgebildet, die zweite, die auch von Miethe benutzt worden ist, kommt der von Nagaoka noch sehr nahe. Drittens haben Vff. Verss. mit Hörnerelektroden ausgeführt, wo ein fl. oder festes Dielektrikum vermieden wurde; die Entladung wurde durch Quecksilberdampf geschickt. Viertens wurde eine Art Röntgenröhre mit einer Hg-Antikathode u. einer Kathode aus einem Wolframglühdraht benutzt, fünftens eine Quecksilberlampe in einer Schaltung, die Franck vorgeschlagen hat, bei der Hochfrequenzschwingungen erzeugt wurden, die sich durch die Lampe entluden. Das Spektrum dieser Lampe zeigt Linien, die bei den gewöhnlichen Lampen fehlen, u. die Erregung von Spektren höherer Ordnung verraten. In dieser Lampe sind also sicherlich beide Valenzelektronen des Hg der Erregung oder der Abspaltung unterworfen. Und schließlich wurden die Verss. noch in einer mit vorgeschaltetem Turbinenunterbrecher laufenden Drucklampe ausgeführt. Sämtliche Versuchsanordnungen u. Untersuchungsmethoden sind im Original genau beschrieben, die App. sind in Zeichnungen angegeben. Bei den Verss. wurde größte Vorsicht angewandt. Es wurde nur in Räumen gearbeitet, die vor Beginn der Verss. frisch gestrichen u. gründlich gereinigt waren. Es wurde auch dafür Sorge getragen, daß nicht Gold aus anderen Räumen durch die Luft hineingebracht wurde. Das zu den Verss. angewandte Quecksilber wurde nach der üblichen Reinigung in einer Beutlerschen Apparatur in den ersten Verss. mit einer Geschwindigkeit von 200 g Hg später 50 g Hg pro Tag zweimal destilliert u. erwies sich danach als goldfrei. — Auf Gold u. Silber analyt. geprüft wurde nicht nur das Hg in elektr. behandeltem u. unbehandeltem Zustande, sondern auch die zur Analyse verwendeten Chemikalien u. die bei den Versuchsanordnungen benutzten Materialien, wie Nickelband, Nickeldraht, Stahldraht, Stahlschräubchen, schwed. fast kohlenstoffreies Rundeisen, Wolframleuchtdraht, Kupferdraht, verschiedene im Achatmörser pulverisierte Glasproben der Entladungsgefäße u. des Glasrohrs, das die Stromzuführung zur Antikathode umgibt. Die angeführten Zahlen zeigen, daß kaum ein Material keine Edelmetalle enthielt. Die in den Materialien gefundenen

Au-Mengen entsprechen den von MIETHE gefundenen Goldmengen, diese sind also nicht, wie MIETHE annimmt, durch Umwandlung von Hg entstanden. — Zur Bestimmung des Goldes in Quecksilber machen Vff. von der Destillation keinen Gebrauch. Das Hg wurde vielmehr durch Auflösen in HNO_3 entfernt, entweder wurde unvollständig bis zum Verbleiben einer kleinen Hg-Perle aufgelöst, oder bis zur vollständigen Auflösung. Bei unvollständiger Auflösung kann man u. Mk. die Auflösung der Hg-Perle zu Ende führen u. das zurückbleibende Edelmetall in der Boraxperle aufnehmen u. rund schmelzen, oder man kann die Hg-Perle mit Cd aufnehmen, aus dem Cd-Amalgam das Hg in einem Wasserstofflämmchen verflüchtigen. Das Cd-Kügelchen wird auf eine Borsäureperle übertragen, u. in der Wasserstoffflamme wird das Cd verflüchtigt, der Rest wird in der Gebläseflamme verschlackt. Die in der Borsäureperle zurückbleibende Edelmetallperle kann nach Auflösung der Borsäure u. Mk. ausgemessen werden. Anstatt Cd kann auch Pb benutzt werden. Im Falle der vollständigen Auflösung des Hg wird nach der Auflösung Pb-Acetat zugesetzt, eingedampft, HgO durch Erhitzen verjagt, Pb in Oxyd umgewandelt, dieses durch H_2 reduziert u. der Metallschlamm zusammengeschmolzen. Dann erfolgt das Ansieden unter Borsäurezusatz u. das Abtreiben (vgl. auch HABER u. JAENICKE, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **147**. 156; C. **1925**. II. 1843). Vff. untersuchen ferner Handelsblei auf Edelmetalle u. finden in allen Proben sowohl Ag als auch Gold. Vielleicht ist auch das von SMITS (Nature **114**. 609; C. **1924**. II. 2631; SMITS u. KARSSEN, Naturwissenschaften **13**. 699; Nature **117**. 13; C. **1925**. II. 1411. **1926**. I. 824) im Pb gefundene Hg nicht durch Atomumwandlung entstanden, sondern es war von vornherein im Pb enthalten. — Bei der Best. von Au in Cu fällt man die Lsg. mit H_2S-haltiger Kohlensäure u. bricht ab, ehe der Cu-Nd. erheblich ist. Auf diese Weise werden die Edelmetalle in dem kleinen als Sulfid ausfallenden Bruchteil des Cu, der beim Ansieden mit Blei u. Borsäure nicht stört, angereichert. — Wolfram wurde mit Blei- u. Borsäure angesotten, wobei es in Bleiwolframat übergeht. — Gepulvertes Glas wird mit Pb-Formiat u. Borsäure geschmolzen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 153—83. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie.) JOSEPHY.

F. Haber, **J. Jaenicke** und **F. Matthias**, *Über die angebliche Darstellung „künstlichen" Goldes aus Quecksilber.* Gekürzte Wiedergabe der im vorst. Ref. referierten Arbeit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1641—48.) JOSEPHY.

Emil Duhme und **Albert Lotz**, *Gold aus Quecksilber.* Es wird beschrieben, wie bei den verschiedenen App. zur Dest. von Hg auch bei der Hochvakuumdest. kleine Mengen Au aus Au-haltigem Hg in das Destillat gelangen. Vff. geben eine Apparatur an, die es ermöglicht, in einem einzigen Arbeitsgang goldfreies Hg zu gewinnen. Der Dest.-App. besteht aus 2 Gefäßen, die durch eine Glasspirale von mehreren Windungen miteinander verbunden sind. Nach dem Einfüllen des Hg wird evakuiert u. abgeschmolzen. Zwischen dem das Ausgangsquecksilber enthaltenden Gefäß u. dem anderen wird ein Temperaturgefälle von 160 auf 100° aufrecht erhalten. Die Kondensate in der Spirale werden durch Rotation des Ofens immer wieder in das erste Gefäß zurückgetrieben. Auf diese Weise wird eine Reihe von Einzeldestst. im Hochvakuum erreicht, ohne daß Spritzer oder Oxydteilchen von einem Raum in den übernächsten gelangen können. — Bei Nachprüfung der Methode des analyt. Nachweises von Au in Hg wurde gefunden, daß das von MIETHE u. STAMMREICH (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148**. 93; C. **1926**. I. 303) angegebene Verf. unter Beachtung verschiedener Vorsichtsmaßregeln geeignet ist, Gold bis zu 10^{-6} mg nachzuweisen. Eingehend untersuchen die Vff. die Vorgänge bei der Auflösung von Au-haltigem Hg in HNO_3 u. halten sie im Film fest. Photograph. Reproduktionen sind zur Veranschaulichung des Prozesses beigegeben. Folgende elektr. Anordnungen wurden zur Unters. der Umwandlung von Hg in Au benutzt: ein abgeänderter Lichtbogen nach MIETHE, Vakuumlichtbogen, unterbrochener Gleichstromlichtbogen, mit Wechselstrom überlagerter unter-

brochener Gleichstrombogen, ein Gleichstrombogen, dessen Bogenlänge dauernd geändert wurde, ohne daß der Bogen zum Verlöschen kam, Turbinenunterbrecher, Hg-Unterbrecher mit Wolframkontakt, Glimmstromentladungen, elektrodenloser Ringstrom, Kapazitätsentladungen bei Niederspannung, Glühkathodenverss., Durchschlagsverss. mit dielektr. Fll., mit festem Paraffin, mit festem Hg als Elektroden, „Leitungsverss.“ mit u. ohne Elektroden. Sämtliche Anordnungen sind im Original gezeichnet, u. die Ergebnisse sind in Tabellen angegeben. — Vff. deuten das Auffinden von Gold in Quecksilber nach der elektr. Behandlung als Folge eines Zusammentretens kleiner im Hg vorhandener, chem. nicht nachweisbarer Mengen Gold, ein Vorgang, der auch ohne elektr. Behandlung des Hg unter anderen physikal. Bedingungen vor sich gehen kann (vgl. Naturwissenschaften **14**. 165; C. **1926**. I. 2725). Umwandlungsverss. mit Hg, in dem auf keine Weise Gold nachgewiesen werden konnte, verliefen negativ. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens Konzern **5**. 128—51. Siemensstadt, Forschungslabor. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1649—51.) Josephy.

Th. de Donder, *Anwendung der Relativität auf Atom- und Molekularsysteme.* Mathematisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1380—82.) Enszlin.

Georg Joos und **Gustav F. Hüttig**, *Nachtrag zu unserer Mitteilung über die Elektronenaffinität des Wasserstoffs.* (Vgl. S. 331.) Die Arbeit, die bei den Zweielektronensystemen H^-, He^+ u. Li^+ erforderlich ist, um ein Elektron abzutrennen, wird nach Sommerfeld berechnet. Für He^+ u. Li^- ist das Verhältnis des so berechneten Wertes zum beobachteten Wert nahezu gleich. Setzt man diesen Faktor bei H^- ein, so erhält man, da die berechnete Größe hier bis auf das Vorzeichen mit der Elektronenaffinität ident. ist, für diese den Wert 33 cal. Dieser Wert stimmt innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen mit dem durch Anwendung thermochemischer Kreisprozesse erhaltenen überein. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 294—95. Jena.) Leszynski.

A. N. Kappanna, *Das Ionisationspotential des Fluorwasserstoffes.* Werden für die Gitterenergien von KF u. KCl die Werte von Fajans u. Herzfeld (Ztschr. f. Physik **2**. 309 [1920]; C. **1921**. I. 982) 192,2 bezw. 159,0 Cal., für die Lösungswärmen +3,6 bezw. —4,4 Cal. angenommen, so ist:

$$(1.)\ (F'_{Gas} + aq) - (Cl'_{Gas} + aq) = F'_{aq} - Cl'_{aq} + 41{,}2\ \text{Cal.}$$

Unter der Annahme, daß *HF* in Lsg. prakt. nicht ionisiert ist, u. daß die bei der Ionisation der Säure entwickelte Wärme 2,6 Cal., die Lösungswärme von HF_{Gas} 11,8 Cal. beträgt, folgt (2.) $H^{\cdot}_{Gas} + F'_{Gas} + aq = H^{\cdot}_{aq} + F'_{aq} + (14{,}4 + x)$ (x = Ionisationsenergie von HF_{Gas} in Cal.), u. da:

$$H^{\cdot}_{Gas} + Cl'_{Gas} + aq = H^{\cdot}_{aq} + Cl'_{aq} + 295{,}57\ \text{Cal.}$$

ist, weiter (3.) $(F'_{Gas} + aq) - (Cl'_{Gas} + aq) = F'_{aq} - Cl'_{aq} + x - 281{,}17$ Cal. Vergleich von (1.) u. (3.) ergibt $x = 622{,}87$ Cal., d. h. das Ionisationspotential 14,02 Volt. (Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. **3**. 59—62. Dacca, Univ.) Krüger.

F. Ramón y Ferrando, *Über den Ursprung der durchdringenden Höhenstrahlung.* Die von Millikan entdeckte, äußerst durchdringende Strahlung ist nach ihrem Ursprung noch unerklärt; die Hypothese von Jeans, daß sie durch gegenseitige Zerstörung von Proton u. Elektron entsteht, wird abgelehnt. Sie entspricht einer schwarzen Strahlung, die nach dem Wienschen Gesetz bei ca. $5000 \cdot 10^7$ Grad entsteht, wie sie in den Kernen der Riesensterne in der Milchstraße vorkommen kann. Von dort können, wie Vf. zeigt, Strahlen von extrem kleinen Wellenlängen austreten, ohne von den darüber liegenden Schichten absorbiert zu werden. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 234—43. Murcia, Faculd. de Cienc.) W. A. Roth.

L. Myssowsky und **L. Tuwim**, *Versuche über die Richtung der Höhenstrahlung im Meeresniveau.* (Vgl. Ztschr. f. Physik **35**. 299; C. **1926**. I. 2168.) In einem Wasserturm, wo Einflüsse der Radioaktivität der Umgebung des Elektroskops vollständig eliminiert wurden, wurde die Intensitätsverteilung der *durchdringenden Strahlung* in verschiedenen Richtungen mittels Abblendung bestimmter räumlicher Winkel durch

eine 35 m über dem Erdboden gelegene, 2 m tiefe u. 9 m breite W.-Schicht untersucht. Die gesamte harte Strahlung kommt ausschließlich von oben, ihre Intensität ist vom Azimut unabhängig. Messungen über die Abhängigkeit der Strahlungsintensität vom Einfallswinkel zeigen, daß diese Abhängigkeit durch Absorption in der Atmosphäre hervorgerufen wird u. die durchdringende Strahlung ursprünglich gleichmäßig von der Himmelskugel auf die Erde kommt, denn sie fallen auf die theoret. Kurve:

$$I_\vartheta = {}^1/_2 I \int_0^\vartheta e^{-\mu H \sec \Theta} \sin \Theta \, d\Theta$$

(I = Strahlungsintensität im freien Universum, H = Höhe der „homogenen" Atmosphäre = $8{,}0 \cdot 10^5$ cm), wenn der Absorptionskoeffizient der durchdringenden Strahlung in Luft bei 0° u. Atmosphärendruck $\mu_{Luft} = (2{,}5 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-6} \cdot cm^{-1}$ also $\mu_{H_2O} = (2{,}25 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-3} \cdot cm^{-1}$ angenommen wird. Aus den früheren Verss. am Onegasee ergibt sich unter Berücksichtigung der Strahlenneigung $\mu_{H_2O} = (2{,}8 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3} \cdot cm^{-1}$. Die von den Vff. gefundene Unabhängigkeit der Intensität vom Azimut, woraus die Abwesenheit einer merklichen Ablenkung der Strahlen im Magnetfeld der Erde folgt, kann dahin gedeutet werden, daß die durchdringende Strahlung eine harte Ätherstrahlung ist. (Ztschr. f. Physik **36**. 615—22. Leningrad, Radiuminst. d. Akad. d. Wissensch.) KRÜGER.

Adolf Smekal, *Anomale Zerstreuung von α-Strahlen.* Vf. kritisiert die Verss., die anomale α-Strahlzerstreuung auf eine merkliche Deformierbarkeit der unter großen Winkeln streuenden Kerne durch die punktförmig gedachten α-Teilchen zurückzuführen. — 1. sind α-Teilchen u. Kerndimensionen vergleichbar. Auch ist voraussichtlich mit einer anisotropen Struktur der α-Teilchen zu rechnen. — 2. beeinträchtigt die dynam. Struktur der Kerne die Möglichkeit von Schlüssen aus der Polarisierbarkeit auf die Bindungswahrscheinlichkeit. — 3. darf nicht jeder einzelne Zerstreuungsprozeß als vollkommen elast. verlaufender Stoßvorgang betrachtet werden. — Zur Lösung des Problems scheint ein ähnlicher Ansatz erforderlich, wie der der Heisenbergschen Quantenmechanik zugrunde liegende. Die bisherige Heisenbergsche Theorie müßte noch verfeinert werden, da hier neue Größen, wie die Ablenkungswinkel, die bei molekularen Vorgängen meist nicht beobachtbar sind, hinzutreten. (Physikal. Ztschr. **27**. 383—85. Mönichkirchen a. Wechsel.) LESZYNSKI.

L. F. Curtiss, *Das natürliche β-Strahlspektrum von RaD.* (Vgl. C. **1926**. I. 1935 u. 2293.) Die Arbeit liefert einen weiteren Beitrag zu der inzwischen mehrfach bestätigten Meitnerschen Annahme, daß die das sekundäre β-Strahlspektrum hervorrufenden γ-Strahlen erst n a c h erfolgtem Atomzerfall ausgesandt werden. Zur Prüfung dieser Frage ist gerade das RaD-Spektrum sehr geeignet, da seine sekundären β-Strahlen sehr geringe Energien haben, die vergleichbar mit den Energien der einzelnen Elektronenniveaus sind. Außerdem sendet RaD nur eine einzige γ-Strahllinie aus. Diese beiden Tatsachen erleichtern sehr die Entscheidung darüber, aus welchem Niveau die sekundären β-Strahlen stammen u. welche Ablösungsarbeiten einzusetzen sind. Vf. findet 5 β-Strahllinien, deren $H\varrho$-Werte 594,3, 600,3 (schwach), 709,1, 735,2 u. 742,5 (sehr schwach) betragen. Abgesehen von der neu gefundenen letzten Linie sind die ersten 4 Linien die gleichen, die DANYSZ (Le Radium **10**. 4; C. **1913**. I. 1182) bereits in Übereinstimmung mit MEITNER (Ztschr. f. Physik **11**. 35, ELLIS, Proc. Cambridge Philos. Soc. **21**. 121 u. BLACK, Proc. Royal Soc. London Serie A **109**. 166; C. **1923**. I. 999. 879. **1925**. I. 308) festgestellt hatten. Die Werte des Vf. sind jedoch alle etwas kleiner. Die von ELLIS angegebene Linie $H\varrho = 628$ konnte nicht bestätigt werden. Bei den Verss. wurde ein Spektrograph (nach der Danyszschen Fokussierungsmethode) sehr großer Auflösung ($\varrho_{max} = 7{,}5$ cm) benutzt. Das Magnetfeld war bis auf 1 : 2000 gleichmäßig, der Magnetstrom ebenfalls bis auf 1 : 2000 konstant. Bei dem Vers., die 5 Linien auf die das Spektrum erregende

γ-Linie ($0{,}467 \cdot 10^5$ V Energie) zurückzuführen, zeigt sich nur dann völlige Übereinstimmung, wenn die Ablösungsarbeiten des zerfallenen Atoms eingesetzt werden. (Physical Review [2] **27**. 257—65. Washington, Bureau of Standards.) PHILIPP.

Fritz Kirchner, *Über den Comptoneffekt und lichtelektrischen Effekt an polarisierten Röntgenstrahlen.* Den Zusammenhang zwischen Polarisationszustand der Strahlung u. der Bewegung der beim Absorptions- oder Streuprozeß ausgelösten Elektronen untersucht Vf. durch Nebelspuraufnahmen unter Verwendung solcher Strahlen, die durch Streuung unter einem Winkel von 90° polarisiert sind. Es ergibt sich für die Streuelektronen eine Häufung senkrecht zum elektr. Vektor, für die Absorptionselektronen in Richtung des elektr. Vektors. Für die Absorptionselektronen wurde keine Abhängigkeit der Häufungsstärke von der Härte der Strahlung gefunden. (Physikal. Ztschr. **27**. 385—88. München, Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

Karl Bechert und **M. A. Catalán**, *Über einige Beziehungen in den optischen Spektren.* Die Deduktionen von HEISENBERG (Ztschr. f. Physik **32**. 841; C. **1925**. I. 1255) werden benutzt, um Beziehungen zwischen den Aufspaltungen von Termen gleicher K-Anordnung in einem beliebigen Bogen- u. Funkenspektrum der in der Horizontalreihe des period. Systems aufeinander folgenden Elemente darzustellen. Die Abweichungen von der Intervallregel erfolgen bei solchen einander entsprechenden Termen im selben Sinne. Bei einander entsprechenden Termen verschiedener Multiplizität, aber desselben Spektrums, wachsen die $\Delta\,\nu$ wie $1/r$ an, wenn bei beiden Multiplizitäten Aufspaltungen zwischen denselben j verglichen werden; diese Regel kann keinen weiteren Geltungsbereich haben als die Intervallregel von LANDÉ. Die Aufspaltung von Termen derselben Konfiguration u. Multiplizität, aber verschiedener l-Werte, zeigt keine Regelmäßigkeit. (Anales soc. espanola. Fis. Quim. **24**. 222—33. Madrid, Lab. de Invest. fis.) W. A. ROTH.

E. Persico, *Über die magnetische Drehung in einem wechselnden Magnetfelde.* Die Drehung der Polarisationsebene in einem wechselnden Magnetfelde in der Nähe einer Absorptionslinie wird rein mathemat. untersucht. Bei enorm hohen Wechselzahlen können in nächster Nähe der Absorptionslinien Anomalitäten auftreten, wenn man mit fast monochromat. Licht u. sehr hoher Auflösung arbeitet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 603—07.) W. A. ROTH.

G. Joos, *Modulation und Fourieranalyse im sichtbaren Spektralbereich.* Aus Verss. über die magnet. Beeinflussung des Hg-Resonanzlichts kann geschlossen werden, daß das von EINSTEIN (Naturwissenschaften **14**. 300; C. **1926**. I. 3299) vorgeschlagene Experiment kein der Wellenlehre widersprechendes Ergebnis haben wird. (Physikal. Ztschr. **27**. 401—02. Jena, Physik. Inst.) LESZYNSKI.

A. H. Bucherer, *Die Feinstruktur der Wasserstofflinien.* Es ist nicht erlaubt, die spezielle Relativitätstheorie für die Aufstellung der Bewegungsgleichungen des Elektrons im Bohrschen Atom zu benutzen, da bei krummlinigen Bewegungen im allgemeinen zwischen radialer u. transversaler Masse zu unterscheiden ist, während die spezielle Relativitätstheorie diesen Unterschied nicht kennt. Vf. leitet ab, daß die Lichtgeschwindigkeit sich im elektr. Feld nicht ändert, u. kommt zu der Auffassung, daß bei der Kreisbewegung eines Elektrons um den Kern dieselben Verhältnisse vorherrschen, wie in einem kräftefreien Raume. Unter Benutzung des Hasenöhrlschen Satzes führt die Mechanik zu einer Theorie der Feinstruktur der Wasserstofflinien, die für die Aufspaltung einen Zahlenwert $\Delta\,\nu = 0{,}296$ ergibt. Dieser Wert stimmt mit den älteren Beobachtungen gut überein, während die neuesten, wohl noch nicht abgeschlossenen Messungen einen höheren Wert ergeben. (Ztschr. f. Physik **37**. 395—404. Bonn.) LESZYNSKI.

R. O. Herzog und **G. Laski**, *Die ultraroten Absorptionsspektren der Cellulose im Gebiet der Fluoritdispersion.* Die ultraroten Absorptionsspektren von *Cellulose* u. *Nitrocellulose* im Wellenlängengebiet von 2—8 μ werden gemessen; dabei werden

Filme benutzt, die aus den Amylacetatlsgg. von nitriertem Hanf (mercerisiert u. nicht mercerisiert) u. Sulfitzellstoff gewonnen wurden u. von denen ein Teil durch NH_4SH-Lsg. denitriert worden war. Der Bau der Spektren ist verhältnismäßig einfach, es zeigen sich in allen Fällen Absorptionsbanden bei ca. 2,9 μ u. 6,0 μ (Grundton u. Oktav der Kernschwingung der OH-Gruppe), eine deutliche Eigenfrequenz bei 3,35 μ u. eine starke Absorption bei ca. 7 μ (Banden der CH_2-Gruppe), eine schwache Frequenz bei ca. 4 μ (noch nicht gedeutet), bei der Cellulose ferner eine ziemlich schwache Absorption bei 4,6 μ (wahrscheinlich charakterist. für die CO-Bindung). Zwischen den Gittern der mercerisierten u. nicht mercerisierten Präparate sind keine Unterschiede in den Eigenfrequenzen erkennbar. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 136—42. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie.) KRÜGER.

Hazeltene L. Stedman und **Lafayette B. Mendel**, *Die Wirkungen der Bestrahlung mittels einer Quarz-Quecksilberdampf-Lampe auf einige Eigenschaften von Eiweißkörpern.* 15 ccm der Lsgg. wurden in 75 mm dicken Krystallglasgefäßen in 3 mm dicker Schicht bestrahlt. Die 12 ganz reinen Eiweißkörper entwickelten alle den gleichen charakterist. Geruch, färbten sich gelblich. Die Gerinnungstemp. nahm ab. Elektrolyte scheinen dabei keine Rolle zu spielen. — Bei *Edestin, Gliadin* u. verd. *Eieralbumin* nahm die spezif. Drehung zu. — Nicht bei allen traten Trübungen oder eine Oberflächenhaut auf. p_H sowohl von dest. W. wie von den Eiweißlsgg. kann unter dem Einfluß der Bestrahlung abnehmen. (Amer. Journ. Physiol. **77**. 199—210. South Hadley, Woods Hole, Yale Univ.) MÜLLER.

G. Bruhat und **M. Pauthenier**, *Über das Drehungsvermögen der Weinsäure in verdünnter Lösung im Ultraviolett.* Verwendung als Lösungsbehälter von Quarztrögen mit besonders genau geschliffenen Wänden gestattete auch die kleinen Drehungen der verdünnten wss. Lsgg. zu messen. $[\alpha]^{20}$ ergab sich für eine 1%ig. Lsg. zu +13,8° bei 578 $\mu\mu$, +14,9° bei 546 $\mu\mu$, +17,6° bei 436 $\mu\mu$, +17,3° bei 405 $\mu\mu$, +6,4° bei 366 $\mu\mu$ u. —54,7° bei 313 $\mu\mu$ u. für eine 0,25%ig. Lsg. zu +19,8 (578 $\mu\mu$), +21,4° (546), +31,4° (436), +16,3° (366) u. —49,5° (313 $\mu\mu$). Die Rotationsdispersion bleibt also auch in verdünnten Lsgg. anormal, was mit der Ansicht von LOWRY u. AUSTIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1902; C. **1924**. II. 1175) übereinstimmt. Aber die daselbst versuchte Extrapolation der Rotationswerte auf unendliche Verd. ist falsch, weil bereits bei den von Vff. untersuchten Verdd. das Maximum der positiven Drehung kurzwelliger, als 436 μ liegt u. weil die Änderung des Drehungsvermögens bei Verdünnung in schwachen Lsgg. stärker ist, als in konzentrierteren Lsgg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1024—26.) BIKERMAN.

W. Flechsig, *Zur Lichtabsorption in verfärbten Alkalihalogeniden.* Die Lichtabsorption aus dem Schmelzfluß krystallisierter, durch Röntgenlicht verfärbter Krystalle von *NaCl, NaBr, KCl, RbCl* u. *KBr* im prakt. unerregten Zustand wird bei —180° gemessen; es zeigt sich, wie bei natürlichem NaCl, mit sinkender Temp. Verschiebung des Absorptionsmaximums nach kürzeren Wellen, Vergrößerung der Absorption im Maximum u. eine Verschmälerung derart, daß der von der Absorptionskurve u. der Wellenlängenachse eingeschlossene Flächeninhalt annähernd gleich bleibt. Verss. an natürlichem u. synthet. NaCl u. KCl ergeben ferner, daß „Erregung" (Vorbestrahlung mit lichtelektr. wirksamem Licht) bei —180° u. Gitterfehler in demselben Sinne wie Temperaturerhöhung wirken. Allgemein ist die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite um so größer, u. das Maximum der Adsorption liegt um so kurzwelliger, je kleiner die Halbwertsbreite der Absorptionskurve ist. Ein Vergleich mit den elektr. Messungen von GUDDEN u. POHL (Ztschr. f. Physik **34**. 249; C. **1925**. II. 1837) zeigt, daß bei —180° keine erkennbaren Abweichungen von der für Zimmertemp. nachgewiesenen Beziehung zwischen opt. Absorption u. lichtelektr. Leitfähigkeit auftreten. (Ztschr. f. Physik **36**. 605—14. Göttingen, Univ.) KRÜGER.

W. Kordatzki, **A. Schleede** und **F. Schroeter**, *Über die Ausbeute an sichtbarem Licht bei der Erregung von Phosphoren mit langsamen Kathodenstrahlen* (*Kathodofluorescenz*). Während die gebräuchlichen Lichtquellen Temperaturstrahler sind, strahlen feste Luminescenzstrahler in bestimmten abgegrenzten Wellengebieten von ca. 150 $m\mu$ Breite. Die Unters. der Ökonomie solcher Luminescenzstrahler, die in der Gegend des Reizmaximums strahlen, ist daher von besonderem Interesse. Bei Photoerregung ist nach den Verss. von LENARD der Energieumsatz nahezu gleich 1. Die Ökonomie ist hier natürlich von der Ökonomie des erregenden Lichtes abhängig. Für Kathodofluorescenz hat LENARD (Ann. der Physik [4] **12**. 449 [1903]) eine techn. Ökonomie (HK/Watt) von etwa 10 gefunden. Da diese hohe Ausbeute beleuchtungstechnisch von hohem Wert werden könnte, wurden die Verss. nach einer verbesserten Methode wiederholt. Vff. erhalten für *ZnS-Cu* 0,6, für *ZnSCdS-Cu* 0,5, für Zn_2SiO_4-*Mn* 0,13, für *MgS-Ce* 0,10 u. für *SrSCaS-Bi* 0,03 HK/Watt, also Werte, die bestenfalls (bei den ZnS-Phosphoren) zwischen den Werten für Kohlefadenlampen u. für Wolframlampen (0,3 bezw. 0,9 HK/Watt) liegen. (Physikal. Ztschr. **27**. 392—401. Berlin u. Greifswald, Chem. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

H. Greinacher, *Zur Demonstration des Photoeffektes mit der Glimmlampe.* II. Mitt. (I. vgl. Physikal. Ztschr. **26**. 376 [1925]). Neue Verss. über die Einw. des Lichtes auf Glimmlampen ergeben bei Pintsch-Glimmlampen (Edelgasfüllung mit Hg-Zusatz) eine Verminderung der Entladungsverzögerung durch die Belichtung, bei Osramlampen (kein Hg) dagegen eine Herabsetzung des Zündpotentials. (Physikal. Ztschr. **27**. 402—04. Berlin, Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Alfons Bühl, *Über die elektrische Doppelschicht an der Oberfläche von Quecksilber.* Vf. untersucht die B. von Elektrizitätsträgern beim Zerstäuben, beim Sprudeln von *Hg* u. beim Auffallen von Hg-Strahlen auf ein Hindernis. Die Zerstäubungsverss. zeigen, daß reines, gasfreies Hg nur positive Träger gibt. Diese bestehen aus Hg, wie sich aus Spektralbeobachtungen u. aus Kälteverss. ergibt. In der äußersten Molekülschicht wird, entsprechend dem geringen inneren Druck der Molekularkräfte, eine nur geringe Nähewrkg. angenommen. Freie Elektronen werden stets nach dem Innern gezogen. Es wird eine elektronenarme Schicht von einer Dicke von 100 bis $200 \cdot 10^{-8}$ cm angenommen. War das Hg mindestens 10^{-2} sec. mit Gas in Berührung, so zeigen sich auch negative Träger, u. zwar unabhängig von der Natur der untersuchten Gase. Durch die adsorbierten Gase wird die Elektronenabgabe der Hg-Moleküle gefördert. Unedle, in Hg gelöste Metalle geben entsprechend der Stellung in der Spannungsreihe leichter Elektronen ab, wodurch ebenfalls negative Ladungen an der Oberfläche entstehen. Es ergibt sich also aus dem Auftreten von negativen Trägern eine empfindliche Prüfungsmöglichkeit auf Reinheit von Hg; es konnte z. B. eine Beimengung von 10^{-11} Teilen Zn deutlich festgestellt werden. (Ann. der Physik [4] **80**. 137—80. Radiolog. Inst. d. Univ. Heidelberg.) LESZYNSKI.

Erich Kretschmann, *Theorie der Dauerströme in Supraleitern.* Vf. gibt eine Gegenüberstellung der Theorie von KAMERLINGH ONNES u. H. A. LORENTZ (Communications from the Phys. Lab. of the Univ. Leiden, Supplement 50 zu Nr. 157—168), die mit festen Bahnen der Leitungselektronen arbeitet, u. seiner Theorie (Ann. der Physik [4] **74**. 405; C. **1924**. II. 1445), die von ungeordnet bewegten Elektronen ausgeht. Auch die neuen Befunde von KAMERLINGH ONNES (l. c.), insbesondere der Hohlkugelvers., lassen sich mit der Theorie des Vfs. deuten. Vf. macht die früher benutzte Voraussetzung der scheinbaren Gleichberechtigung der positiven u. negativen Zeitrichtung durch Berücksichtigung der Abhängigkeit der trägen Masse der Elektronen von der Geschwindigkeit überflüssig. Vf. kann den vom intramolekularen magnet. Feld den strömenden Elektronen entgegengesetzten Widerstand zahlenmäßig

abschätzen. Aus den Bedingungen der Supraleitung wird eine einfache Formel für den spezif. Widerstand abgeleitet. Mit Hilfe dieser Formel werden die Verhältnisse bei den Bleiringverss. zahlenmäßig dargestellt. Durch die Theorie wird auch das an supraleitendem *Pb* u. *Sn* beobachtete Verschwinden des gewöhnlichen Halleffektes erklärt. (Ann. der Physik [4] **80**. 109—36. Königsberg i. Pr.) LESZYNSKI.

N. Isgaryschew, *Über die Bedeutung der Hydratation und der Adsorption für den Mechanismus der Entstehung der elektromotorischen Kräfte.* Die osmot. Theorie der elektromotor. Kräfte von NERNST entspricht nicht den neuen Vorstellungen von der Hydratation. Auch sprechen experimentelle Befunde dagegen, so wird z. B. nicht die Unabhängigkeit des Ruhepotentials eines Metalles von der Natur des Elektrolyten bestätigt. Ausgehend von der Theorie der Hydratation u. Auflösung fester Körper von FAJANS wird unter Berücksichtigung der Adsorption eine Vorstellung vom Mechanismus der Elektrodenvorgänge entwickelt, die nicht von freien sondern von vollständig hydratisierten Ionen ausgeht. Der Übergang eines Metalls oder Metalloids in Lsg. wird hiernach durch die chem. Energie der Hydratation bewirkt, die dabei in elektrische Energie übergeht. Die Nernstsche Gleichung wird dadurch diesen Vorstellungen angepaßt, daß statt der Gesamtkonz. die der Adsorptionsgleichung von FREUNDLICH entnommene Konz. an der Oberfläche eingesetzt wird. Die Theorie der Polarisationserscheinungen erhält durch Annahme einer Adsorptionsschicht von bestimmter charakterist. Struktur einen bestimmteren Inhalt. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 281—86. Moskau, Elektrochem. Labor. d. Volkswirtsch. Inst.) LESZYNSKI.

Lars Onsager, *Zur Theorie der Elektrolyte.* I. Die Diskrepanz in der Theorie von DEBYE u. HÜCKEL bei der Berechnung des Faktors k in der Gleichung $f_\lambda = 1 - k\sqrt{c}$ ist nicht durch Ungültigkeit der Gesetze von STOKES in unmittelbarer Nachbarschaft der Ionen zu deuten. Das Grenzgesetz der Leitfähigkeit wird dadurch nicht beeinflußt, d. h. k muß berechenbar sein, wenn statt des „elektrophoretischen“ der aus der Beweglichkeit berechnete Radius eingesetzt wird. Die theoret. Behandlung in einer von der üblichen etwas abweichenden Form ergibt eine Geschwindigkeitsverminderung eines Ions durch Elektrophorese, die seiner Ladung u. der Wurzel der gesamten Ionenstärke proportional u. von seiner Beweglichkeit in erster Näherung unabhängig ist. Die molare Leitfähigkeit binärer Elektrolyte wird um $25{,}6\sqrt{\gamma}$ herabgesetzt; hier ist γ die molare Konz., die Herabsetzung ist also unabhängig vom totalen Betrag. Daraus erklärt sich, daß die Leitfähigkeitskoeffizienten Λ/Λ_∞ der am besten leitenden binären Elektrolyte am wenigsten von 1 verschieden sind. (Physikal. Ztschr. **27**. 388—92. Trondhjem.) LESZYNSKI.

Hermann Ulich, *Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen.* Vf. untersucht an dem im Schrifttum vorliegenden Versuchsmaterial die Gesetze, denen die Ionenbeweglichkeit bei unendlicher Verdünnung unterliegt. Im allgemeinen genügen die Ionen dem Stokesschen Gesetz als hydrodynam. Regel, d. h. die Beweglichkeiten ändern sich umgekehrt proportional den Viscositäten. Ausnahmen sind bisher nur in W. u. Glycerin bekannt. Doch ist die Größe dieser Abweichung von der Regel verschieden, je nachdem man die Viscositätsänderung durch Zusatz von Nichtelektrolyten, durch Druckänderung, Temp.-Änderung oder durch sehr kurze Stromstöße (M. WIEN) vornimmt. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Ausnahmen nur scheinbare u. durch Änderung der Solvatation verursachte sind. — Beim Übergang von einem Lösungsm. zum anderen sind Ionenbeweglichkeit u. Viscosität durch die Waldensche Regel verknüpft: $l \cdot \eta = \text{const.}$, worin l die Beweglichkeit u. η die Viscosität bedeuten, soweit große Ionen, insbesondere anorgan. Komplex- u. organ. Ionen in Betracht kommen. — Vf. diskutiert die elektr. Wechselwrkg. zwischen Ionen u. Lösungsm. unter Zuhilfenahme spezieller Vorstellungen über die Struktur der Ionen u. Lösungsm.-Dipole. Es wird versucht, die Ergebnisse dieser Diskussion auf die Erklärung eigen-

artiger Veränderungen in der Reihenfolge der Ionenbeweglichkeiten u. solchen des Verhältnisses der positiven u. negativen Ionen zueinander in den verschiedenen Lösungsmm. sowie der Umkehr der Wanderungsgeschwindigkeiten in der Alkalireihe u. ähnlicher Erscheinungen anzuwenden. Für 14 nichtwss. Lösungsmm. werden Ionenbeweglichkeiten auf Grund der Waldenschen Regel berechnet. (Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. **18**. Nr. 10. 1—56.) HEIMANN.

O. A. Essin, *Zur Theorie der elektrolytischen Bildung des Ammoniumpersulfats.* Für anod. Stromdichten $\geqq 2\,A/cm^2$ u. zwischen 10 u. 30° ist bei ununterbrochener Sättigung des Elektrolyten mit dem Sulfat die Stromausbeute A durch die Konzz. c_1 u. c_2 der SO_4- bezw. S_2O_8-Ionen nach der vom Vf. theoret. begründeten u. experimentell bestätigten Gleichung $A = c_1/(c_1 + c_2) \cdot 100\%$ bestimmt. Das bedeutet also innerhalb der angegebenen Grenzen Unabhängigkeit von der Stromdichte u. von der Temp. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 267—69. Swerdlowsk, Elektrochem. Labor. Uraler Polytechn. Inst.) LESZYNSKI.

Erich Rabald, *Versuche über den Einfluß eines Gelatinegehaltes des Elektrolyten auf das Ruhe- und Abscheidungspotential des Zinkes in Zinksulfatlösung.* Eine Diskussion über die Genauigkeit der Messungen von ISGARYSCHEW u. TITOW (Kolloidchem. Beihefte **14**. 25; C. **1922**. I. 2) führt Vf. zu dem Vers., die Messungen zu reproduzieren. Die Versuchsanordnung ist die gleiche, nur wird zur Erhöhung der Genauigkeit in H-Atmosphäre gemessen. Vf. erhält für das Ruhepotential keine konstanten Werte. Die Kurven für die Abhängigkeit der EK. von der Gelatinekonz. weichen erheblich von den Werten ISGARYSCHEWs ab. Ein Maximum der Polarisation wird nicht bei 0,025%, sondern bei 0,005% Gelatine erhalten. Die Existenz von Zinkgelatinekomplexen erscheint noch nicht bewiesen. Die Polarisationswerte werden von Strukturunterschieden, Metastabilität u. Schichtdicke der Diffusionsschicht wesentlich beeinflußt. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 289—94. Dresden, Techn. Hochsch. u. Leipzig, Univ.) LESZYNSKI.

K. Frölich, **George L. Clark** und **Robert A. Aborn**, *Die kathodische Abscheidung von Metallen.* III. *Elektrochemische und X-Strahlenuntersuchungen an Bleiniederschlägen.* (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 295—305. — C. **1926**. I. 3587.) LESZYNSKI.

Kurt Becker, *Die Polarisationskapazität platinierter Pt-Elektroden in wässrigen Lösungen von $K_4Fe(CN)_6 + K_3Fe(CN)_6$.* Nach einer histor. Einleitung schildert Vf. Verss. über die Abhängigkeit der Polarisationskapazität C platinierter Pt-Elektroden in wss. Lsgg. von $K_4Fe(CN)_6 + K_3Fe(CN)_6$ von der Summenkonz., von dem Konz.-Verhältnis $Fe^{\cdot\cdot}/Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ u. von der Schwingungszahl n. Bei geringer Summenkonz. ist C unabhängig von n. Für $n > 40000$ wird C konstant u. unabhängig von der Zusammensetzung des Elektrolyten. Das Gesetz $C\sqrt{n}$ = konst. gilt als Grenzgesetz für konzz. Lsgg. Starke H_2-Beladung der Elektrode, die durch Zusatz freier Säure erreicht wird, führt zur Gültigkeit des Gesetzes $C\,n$ = Konst. Die Deutung der Verss. nimmt mit NERNST an, daß für die Ausbildung der Potentialdifferenz die H_2-Beladung maßgebend ist. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 305—11.) LESZYNSKI.

Bernhard Neumann, *Entgegnung auf die Bemerkungen von O. Ruff* und *W. Busch zu der Arbeit: „Das Potential des Fluors, bestimmt durch Messung der Zersetzungsspannungen geschmolzener Fluoride“.* Gegen die Feststellung von NEUMANN u. RICHTER (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 481; C. **1926**. I. 596), daß die Ruffsche Abscheidungsreihe falsch ist, bringt die Erwiderung von RUFF u. BUSCH (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 614; C. **1926**. I. 1631) nichts tatsächliches vor. Die Bedenken RUFFs gegen die Schlüsse der Vff. beruhen auf irrigen Annahmen. — RUFF lehnt eine Entgegnung wegen der Form der vorliegenden Arbeit ab. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 274—76. Breslau.) LESZYNSKI.

L. W. Haase, *Untersuchungen über die Angreifbarkeit von Aluminium durch Wasser.* I. Durch elektrometr. Messung der $[H^{\cdot}]$ u. durch Leitfähigkeitsbest. an ver-

schiedenen, 1—18 Tage in *Al*-Flaschen aufbewahrten *Wasser*proben, wird festgestellt, daß W. mit zu hoher oder zu niedriger [H˙] durch Änderung des Gehalts an H- bezw. OH-Ionen, wie auch an dissoziierbaren Elektrolyten einem Grenzwert der [H˙] von $10^{-6,8}$ zustrebt. Alle untersuchten WW. greifen Al an, teilweise unter Lochbildung, stets unter B. u. Abscheidung von $Al(OH)_3$, das die äußere Beschaffenheit des W. stark ändert. Die Auflösung des Al wird durch elektrolyt. u. elektrochem. Vorgänge gedeutet. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 286—89. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanst. f. Wasser-, Boden- und Lufthygiene.) LESZYNSKI.

P. Vaillant, *Der Stromdurchgang durch feste Salze.* Messung der Widerstände von *NaCl*, *KBr*, $BaCl_2$ u. Na_2SO_4 bei Tempp. zwischen 410 u. 460° u. Angabe der Berechnung des Temp.-Koeffizienten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1335—37.) EN.

Robert Maynard King, *Der elektrische Widerstand einiger keramischer Materialien bei hohen Temperaturen und eine einfache Methode zu seiner Bestimmung.* Die Messungen erstreckten sich auf Tempp. von 713—990°. Untersucht wurden chemisches *Porzellan*, eine Spezialmasse des Bureau of Standards u. verschiedene Mineralien. Der Beryll hat den geringsten Widerstand, dann kommen der Reihe nach: Porzellan, Dumortierit, die Spezialmasse, Andalusit, Disthen, Sillimanit, Talk, Spinell u. Periklas. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 343—51. Bur. of Mines.) SALMANG.

Walter W. Lucasse, *Aktivitätskoeffizienten von Chlorwasserstoff in nichtwässerigen Lösungen.* Mit Hilfe der Hückelschen Gleichungen wurden die *Aktivitätskoeffizienten* von *Chlorwasserstoffsäure* in 1 u. 5 Mol-% *Glycerin* berechnet (vgl. hierüber Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 626; C. **1926**. I. 2883), ferner in 50 Mol-% u. in reinem *A.* u. in reinem *Methylalkohol.* In allen Fällen besteht zwischen 0,005- u. 1-mol. Lsgg. gute Übereinstimmung zwischen den berechneten u. den von HARNED u. FLEYSHER (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 82; C. **1925**. I. 1568) u. NONHEBEL u. HARTLEY (Philos. Magazine [6] **50**. 298. 729; C. **1926**. I. 597) beobachteten Werten, wobei allerdings die obere u. untere Gültigkeitsgrenze einigermaßen vom Lösungsm. abhängen. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 254—66. Philadelphia [Pa.], Univ.) JOSEPHY.

H. Zahn, *Ein neues Meßprinzip zur Untersuchung der Dielektrizitätskonstante gut leitender Substanzen.* Theoret. Behandlung der bereits beschriebenen „Dekrementsmethode" (HELLMANN u. ZAHN, Physikal. Ztschr. **26**. 680; C. **1926**. I. 982) unter Annahme quasistationärer Verhältnisse. (Ann. der Physik [4] **80**. 182—90. Kiel, Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

H. Hellmann und **H. Zahn**, *Die Dielektrizitätskonstanten gut leitender Elektrolytlösungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Behandlung der „Dekrementsmethode" für einen nichtquasistationären Schwingungskreis, ausführlicher als in der ersten Veröffentlichung. Ein Vergleich mit den „Resonanzmethoden" zeigt bei gut leitenden Substanzen eine wesentliche Überlegenheit des neuen Verf. Als obere Leitfähigkeitsgrenze, die nur durch techn. Schwierigkeiten bedingt ist, wird der Wert $\sigma = 0,1$ angegeben; allerdings erscheinen einigermaßen genaue Messungen nur bis zur Hälfte dieses Wertes ausführbar. (Ann. der Physik [4] **80**. 191—214. Kiel, Physik. Inst. d. Univ.) LESZ.

B. Cabrera und **J. Palacios**, *Änderungen des Paramagnetismus mit der Temperatur.* (Vgl. CABRERA u. DUPERIER, Journ. de Physique et le Radium [6] **6**. 121; C. **1925**. II. 2199.) Die Formel, welche die Änderung des Paramagnetismus mit der Temp. darstellt, $\chi = (T + \Delta) = C$, unterscheidet sich von der klass. Langevinschen Formel durch die additive Konstante Δ. Da die Gleichung unabhängig vom Zustand der Materie ist, muß jenes Glied durch intraatomare Vorgänge erklärt werden. Nimmt man an, daß die magnet. Achse im Atom nur bestimmte Stellungen annehmen kann, so gelangt man zu Formeln, die je nach den Verhältnissen mit der klass. Formel von LANGEVIN oder dem Curie-Weissschen Gesetz ident. sind. Die Arbeit ist rein mathemat.-physikal. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 297—317. Madrid, Lab. der Invest. fis.) W. A. ROTH.

Maria Campa, *Das Hallsche Phänomen beim Antimon unter Verwendung schwacher Magnetfelder.* Die Versuchsanordnung entspricht der von Adinolfi (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **33**. I. 500; C. **1924**. II. 2125). Das Magnetfeld war höchstens 780 Gauss; bis dahin war der Halleffekt der Feldstärke proportional. Kahlbaumsches *Antimon* wird umgeschmolzen u. in Platten von überall gleicher Dicke gebracht. Die Abkühlungsgeschwindigkeit hat keinen Einfluß auf den Halleffekt, wohl aber die Erstarrungsgeschwindigkeit. Der Halleffekt sinkt mit steigender Temp. linear. Der Temp.-Koeffizient ist für langsam erstarrtes Sb (ricotto) etwa doppelt so groß wie für abgeschrecktes (incrudito); gemessen wird zwischen —190 u. +120°. Läßt man die Scheiben langsam unter dem Einfluß der Strahlung von 20 mg Mesothor erstarren, so erhält man einen um 13—17°/₀ kleineren Halleffekt, als ob man sie rasch hätte erstarren lassen. (Nuovo Cimento **3**. 177—83. Neapel, Phys. Inst. Univ.) W. A. Roth.

Otto Ruff und **Bernhard Josephy**, *Arbeiten aus dem Gebiete hoher Temperaturen. XVIII. Reines Calciumcarbid und dessen Bildungswärme.* Aus metall. Ca u. C in Form von Ruß wurde ein etwa 80°/₀ig. CaC_2 hergestellt, dessen Verunreinigungen in der Hauptsache nur aus ungebundenem C bestanden. Mit dieser Substanz wurde die Lösungswärme in verd. HCl mit 60,8 Cal für 1 g-Mol CaC_2 bestimmt. Aus diesem Wert ergab sich eine Bildungswärme von 14,1 Cal, wenn der Mixtersche Wert für die Bildungswärme des C_2H_2 zugrunde gelegt wurde. Ein Vers., aus den von Ruff u. Förster (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **131**. 321; C. **1924**. I. 465) ermittelten Dissoziationsdrucken des CaC_2 durch die Nernstsche Näherungsgleichung oder die van't Hoffsche Rk.-Isochore die Bildungswärme des CaC_2 zu errechnen, führte zu gänzlich abweichenden Resultaten; dies wird von den Vff. auf die mangelnde Sicherheit in dem Wert für die Verdampfungswärme des metall. Ca zurückgeführt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 17—32.) Heimann.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Otto Blüh, *Untersuchung von Kolloidpartikeln in Wechselfeldern verschiedener Frequenzen. Berichtigung.* Vf. wurde von König-Gießen darauf aufmerksam gemacht, daß bei Ansatz u. Durchführung seiner Berechnung (Ann. der Physik [4] **79**. 143; C. **1926**. I. 3306) Fehler unterlaufen sind. Die aus deren Berücksichtigung resultierende Diskrepanz zwischen Theorie u. Experiment läßt sich voraussichtlich dadurch deuten, daß beim Mitschwingen der Kolloidteilchen im Wechselfeld eine Gleitung stattfindet, die um so größer sein wird, je größer die Wechselzahl ist (vgl. Ann. der Physik [4] **78**. 177; C. **1926**. I. 2446). (Ann. der Physik [4] **80**. 181. Prag.) Leszynski.

A. F. Grant Cadenhead, *Die Wirkung der Bestrahlungen auf die Reaktionen in Gelen.* Die kürzeren Wellen des sichtbaren Spektrums bewirken die B. von metall. Au in Kieselsäuregallerten. Vf. konnte zeigen, daß andere Bestrahlungen mit viel kürzerer Wellenlänge ähnliche Wrkgg. hervorrufen können. Auch die „Bleibäume" wachsen vom Sn aus in die Kieselsäuregallerte schneller unter dem Einfluß der X-Strahlen als bei gewöhnlicher Beleuchtung. (Canadian Chemistry Metallurgy **10**. 139. Kingston, Kanada. Queens Univ.) Wilke.

Georg Weißenberger, **Stanislaus Baumgarten** und **Richard Henke**, *Über die Adsorption an Kohle aus zähflüssigen Medien.* II. Mitt. (I. vgl. Monatshefte f. Chemie **45**. 393; C. **1925**. I. 2360.) Zur Prüfung der Abhängigkeit der Absorption von der Zähfl. untersuchen Vff. *Sorboid I* u. *II*, *Sanasorben* u. *Carboraffin* auf ihre Absorptionsvermögen von Jod u. Sudan II aus o-, m-, u. p-Methylcyclohexanol, Ölsäure, Milchsäure (90°/₀) u. Rohrzuckerlsg. (67°/₀) nach von ihnen ausgearbeiteten Mikroverss. Sie finden, daß zwischen der Viscosität eines Mediums u. der Geschwindigkeit, mit der sich das Absorptionsgleichgewicht einstellt, kein einfacher Zusammenhang besteht. Erstere ist der wichtigste Faktor, jedoch spielt auch der chem. Charakter des Mediums eine Rolle, wie die Absorption von J aus einer Rohrzuckerlsg. mit $\eta = 95{,}05$

zeigt, wo die Gleichgewichtseinstellung nach 90 Min. eingetreten ist, während sie bei o-Methylcyclohexanol mit $\eta = 27{,}31$ erst nach 180 Min. erfolgt ist, wobei aus der Zuckerlsg. in kürzerer Zeit 10-mal mehr J von der Kohle absorbiert wird als aus dem o-Methylcyclohexanol. Die ermittelten Absorptionsisothermen zeigen, daß auch für zähfl. Medien die Freundlichsche Gleichung gilt, nur stellt sich das Absorptionsgleichgewicht hier langsamer ein, u. es wird vom Adsorbens viel weniger vom Adsorptiv aufgenommen. Zwischen Viscosität u. Größe der Absorption besteht kein einfacher Zusammenhang. Aus Öl- u. Milchsäure ist die Absorption gering. Die spezif. Absorptionskraft einer Kohle hängt auch von der Natur des Mediums ab. In der Freundlichschen Formel finden Vff. λ im allgemeinen nicht konstant, jedoch ist eine geringe Gesetzmäßigkeit nicht zu verkennen. Diese Nichtkonstanz erklären Vff. damit, daß die Restfelder in der Kohleoberfläche bei den verschiedenen Kohlen verschieden sind u. je nach der chem. Verwandtschaft dieser Restfelder zum Adsorptiv oder Medium wird auch die Oberfläche anders benetzt; dazu kommen noch die rein physikal. Vorgänge. Zum Schluß untersuchen Vff. noch die Absorptionsverhältnisse in Flüssigkeitsgemischen, wie o-, m-, p-Methylcyclohexanol mit A., Ölsäure u. Bzl., Milchsäure u. W. u. Rohrzucker u. W. Hier ist die hyperbol. Gleichung gut erfüllt, nur bei der Milchsäure zeigen sich größere Abweichungen. Die Unterschiede der absorbierten Mengen sind mit Ausnahme beim Rohrzucker groß. Bei chem. nahestehenden Stoffen wie den o-, m- u. p-Methylcyclohexanolen fallen die Absorptionskonstanten von der o- zur p-Verb. Die Gleichungen von DOLEZALEK u. SCHULZE, u. KENDALL u. MONROE versagen bei zähfl. Medien. (Monatshefte f. Chemie **46**. 679—700. 1925. Wien, Univ.) BRAUNS.

Felix Durau, *Über Adsorption von Gasen an Glas- und Silberpulvern.* Um mit REGENER (Naturwissenschaften **11**. 17; C. **1923**. I. 1345) die Unterschreitung des Wertes des Elektrons auf adsorbierte Gase zurückzuführen, muß man nach WASSER (Ztschr. f. Physik **27**. 226; C. **1924**. II. 2231) einige Hunderte von adsorbierten Molekellagen annehmen. Vf. kann daher diese Hypothese durch Best. der Menge adsorbierter Gase nach gasvolumetrischer Methode widerlegen. Die vom Vf. benutzten *Fensterglas-* u. *Silberpulver* enthalten nach Entgasung bei 600° noch im Innern gel. Gase, doch kann gezeigt werden, daß die Oberfläche gasfrei ist, u. daß nur ein verschwindender Einfluß der gel. Gase auf die Versuchsergebnisse vorhanden sein kann. N_2, H_2 u. wahrscheinlich auch trockene Luft wurden bei 18° von Fensterglas nicht adsorbiert. CO_2 wird reversibel adsorbiert u. bedeckt die Oberfläche bei 760 mm zu 16% bei Annahme einer monomolekularen Schicht. Unter gleichen Bedingungen bedecken N_2 u. H_2 die Ag-Oberfläche zu 18 bezw. 5,7% u. sind reversibel adsorbiert. Die Adsorption von Luft an Ag ist irreversibel u. von Entgasungstemp. u. -dauer abhängig. Der höchste bei 18° erreichte Wert beträgt 44%. Durch die Reversibilitätsverss. kann in diesem Fall, da Absorption unwahrscheinlich ist, auf Chemosorption — B. von Silberoxyden — geschlossen werden. (Ztschr. f. Physik **37**. 419—57. Münster i. W., Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

M. Crespi und **E. Moles**, *Die Adsorption von Gasen an Glaswänden.* II. *Ammoniak.* In der ersten Arbeit (Anales soc. espanola Fis. Quim. **23**. 223; C. **1925**. II. 1123) war mit HJ experimentiert worden. Beim Ammoniak benutzen die Vff. ein Glasröhrensystem u. eine Hohlkugel von gleichem Vol., aber ungleicher Oberfläche, u. kompensieren die durch die Adsorption an der größeren Oberfläche verursachten Druckdifferenzen (abgelesen an einem mit Paraffinöl beschickten Differentialmanometer) durch Zugabe kleiner Quecksilbermengen. Sie entwickeln ihr NH_3 aus NH_4Cl u. CaO, trocknen mit BaO, kondensieren u. dest. es; sie arbeiten in einem Thermostaten von Zimmertemp. u. schätzen ihre Genauigkeit auf $\pm$ 0,001 ccm. Das beim Druck p in 200 Min. pro qcm adsorbierte Gasvol. V gehorcht der Freundlichschen Gleichung: $V = k \cdot 10^{-6}\, p^{1/4}$, wo k für das Röhrensystem 0,045 u. für die Kugel 0,071 ist. Die

zwischen 44 u. 710 mm gemessenen Adsorptionen stimmen mit jener Formel gut überein. Das aufgeblasene Glas der Kugel adsorbiert NH_3 also pro Flächeneinheit 1,6-mal stärker als das gezogene Glas der Röhren. Es werden die Mengen berechnet, die von Kugeln von 100—1000 ccm adsorbiert werden (Größenordnung $0{,}2—1{,}8 \cdot 10^{-4}$ g je nach Druck u. Volumen). Nach SCHEUER ergab die Kolbenmethode u. die volumetr. Methode für das Litergewicht des NH_3 einen Unterschied von $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ g, was mit obigem übereinstimmt; vgl. hierzu die systemat. Ausführungen von MOLES in Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 740; C. **1926**. I. 3114. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 210—21. Madrid, Lab. de Invest. fis.) W. A. ROTH.

B. Anorganische Chemie.

J. Allen Harris und **B. Smith Hopkins**, *Beobachtungen über seltene Erden. XXIII. Element Nr. 61. 1. Konzentration und Isolierung in unreinem Zustand.* (XXII. vgl. THOMPSON, HOLTON, KREMERS, Trans. Amer. Electr. Soc. **49**. C. **1926**. I. 3212.) Vff. besprechen ausführlich die theoret. Möglichkeiten zur Auffindung u. zum Nachweis des *Elements 61* u. geben dann eine bis ins Einzelne gehende Beschreibung ihrer zahlreichen fraktionierten Krystallisationen, über deren Ergebnisse bereits nach einer Mitteilung in Nature (vgl. HARRIS, YNTEMA u. HOPKINS, S. 724) referiert ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1585—94.) JOSEPHY.

J. Allen Harris, L. F. Yntema und **B. S. Hopkins**, *Beobachtungen über seltene Erden. XXIII. Element Nr. 61. 2. Röntgenstrahlenanalyse.* (XXII. 1. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen das L-Emissionsspektrum der Oxyde der seltenen Erden, in denen das Element 61 angereichert war. Es war sehr schwierig, die Oxyde während der Expositionsdauer auf der Platte zu halten. Diese Schwierigkeit wurde dadurch überwunden, daß die Oxyde in eine Einbuchtung einer Kupferplatte eingeschmolzen wurden. Die untersuchten Proben stammten sowohl aus der am wenigsten l. Fraktion der Mg-Doppelnitrate als auch aus dem Bromat, das im Sichtbaren die Bande 5816 Å aufgewiesen hatte. In allen Fällen waren die Linien schwach, in der Bromatprobe jedoch sträker als in den Doppelnitraten. Für L_{α_1} wurde gemessen 2,2800; 2,2786; 2,2803; 2,2786; 2,2730 also im Mittel 2,2781 Å, während der nach SIEGBAHN berechnete Wert 2,2777 Å ist. Eine Messung von L_{β_1} ergab 2,0770 Å, nach SIEGBAHN wurde 2,0730 berechnet. Vff. erörtern noch, welchen Elementen diese Linien sonst noch angehören könnten. Alle andern Möglichkeiten werden jedoch durch die Arbeitsweise der Vff. ausgeschlossen u. die Linien dem Element 61, dem *Illinium* (Symbol Il), zugeordnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1594—98.) JOSEPHY.

L. F. Yntema, *Beobachtungen über seltene Erden. XXIV. Eine Theorie der Farbe.* (XXIII. vgl. vorst. Ref.) Vf. führt das Auftreten gefärbter Verbb. bei den seltenen Erden u. andern Elementen auf eine mit Elektronen unvollständig aufgefüllte äußere Schale zurück. Bei vollständiger Besetzung der Schalen, wie z. B. beim einwertigen Cu mit der Elektronenanordnung 2—8—18 sind die Verbb. nicht gefärbt, während beim zweiwertigen Cu, wo die 3. Schale nur 17 Elektronen enthält, die Verbb. gefärbt sind. Möglich ist, daß das Nichtauftreten von Farbe bei Elementen mit unvollständig besetzter Schale darauf beruht, daß jenseits des Sichtbaren Absorptionsbanden auftreten. Durch die Banden Nd 1606, Il 1719, Sm 1783, Eu 1902, Tb 2049, Dy 2103 u. Ho 2198 läßt sich eine sehr einfache Kurve legen. Die Regelmäßigkeit dieser Banden läßt auf eine grundlegende Ähnlichkeit in der die Bande verursachenden Elektronenverschiebung schließen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1598—1600. Urbana [Ill.], Univ.) JOSEPHY.

T. Karantassis, *Doppelte Umsetzungen zwischen den Halogeniden des Phosphors, Zinns, Arsens, Antimons, Bleis, Wismuts, Siliciums, Titans, Zirkons und Thoriums.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 699; C. **1926**. I. 3392.) PJ_3 reagiert mit $SnCl_4$

bei Ausschluß von Feuchtigkeit beim Destillieren unter B. von PCl_3 u. SnJ_4, u. zwar geht bei 76—80° eine rauchende Fl. von PCl_3 mit Spuren von J_2 über, während der Rückstand zwischen 295 u. 330° dest. Die Rk. ist vollständig im Sinne der B. von SnJ_4. Das umgekehrte System SnJ_4-PCl_3 reagiert nicht. Das System *PJ_3-$SbCl_3$* reagiert ebenfalls vollständig unter B. von SbJ_3. Bei *PCl_5* u. *SbJ_3* geht die Umsetzung derart, daß bei 76° PCl_3 übergeht u. eine tief violett gefärbte M. zurückbleibt. Nach der Entfernung des J_2 sublimiert ein Rückstand der Zus. *PCl_5-$SbCl_5$*. Die Umsetzung geht nach der Formel $7PCl_5 + SbJ_3 = 5PCl_3 + 6J + 2SbCl_5 \cdot PCl_5$. Das System *$PJ_3$-$SbCl_5$* reagiert unter B. von PCl_3, SbJ_3, J_2 u. etwas $SbCl_5 \cdot PCl_5$. *PJ_3* u. *$AsCl_3$* setzten sich vollständig unter B. von AsJ_3 u. PCl_3 um. Die umgekehrte Rk. geht nicht. Bei *PJ_3* u. *$BiCl_3$* ist die Umsetzung im Sinne der B. von BiJ_3 vollständig, bei *PJ_3* u. *$PbCl_2$* sowie bei *TiJ_4* u. *PCl_3* ist die Rk. ebenfalls vollkommen im Sinne der B. von PbJ_2 bezw. PJ_3. *$SiCl_4$* u. *PJ_3*, *$ZrCl_4$* u. *PJ_3* sowie *SnJ_4* u. *$ThCl_4$* reagieren nicht miteinander. Allgemein tauschen dreiwertige Elemente mit niedrigerem At.-Gew. ihr Jod gegen Cl u. Br mit Elementen höheren At.-Gew. aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1391 bis 93.) ENSZLIN.

L. Le Boucher, *Untersuchung über Kobaltnitrit. Richtigstellung.* Aus der Arbeit S. 176 wird die Tabelle der Löslichkeit des *Kobaltnitrites* von 0 bis 40° vervollständigt u. richtiggestellt. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 277.) W. A. R.

J. Uhthoff, *Die Explosionen bei Quecksilbercyanid.* KAST u. HAID (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **17**. 116; C. **1922**. III. 1335) haben zuerst auf die Explosibilität des in der Medizin viel benutzten *$Hg(CN)_2 \cdot HgO$* hingewiesen. Vf. hat sie in seiner Fabrik öfters beobachtet. In trockenem Zustande bewirkt jeder h. Körper rapide Zers. in $2 Hg + CO + N_2 + C$, in feuchtem ist es nicht zers. 45° ist die höchste Temp., bei der man trocknen darf, am besten in einem Wasserbad. Jede Staubentw. ist zu vermeiden, da sonst Explosionen an einem entfernten h. Körper auftreten können. Man zerreibe in der Kälte u. in feuchtem Zustande u. trockne hernach vorsichtig. (Quimica e Industria **3**. 142—43. Barcelona.) W. A. ROTH.

Gustav F. Hüttig und **Fritz Brodkorb**, *Studien zur Chemie des Wasserstoffes. IV. Zur Kenntnis des Kupferhydrids.* (III. vgl. JOOS u. HÜTTIG, S. 331.) Das Cu-Hydrid wurde nach der Methode von VANINO bei 40—50° hergestellt. Genaue Analysen durch Zers. des Cu-Hydrids durch Säuren, Messung des entwickelten H_2 u. Best. des Cu ergaben einwandfrei die Zus. *CuH*. An der Luft oxydiert es sich ziemlich genau zur Hälfte nach der Umsetzung $4CuH + 3O_2 = 4CuO + 2H_2O$, wobei die B. von Cu_2O vielleicht als intermediäre Zwischenrk. zu betrachten ist. Die andere Hälfte zerfällt unter B. von metall. Cu. Wasserfreie Präparate konnten bis jetzt nicht erhalten werden. Es wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit gemessen u. gefunden, daß CuH unter n. Verhältnissen keine stabile Verb. ist. Die Geschwindigkeit der Zers. ist von der Ggw. anderer Stoffe u. von Einflüssen autokatalyt. Natur abhängig. Die röntgenograph. Unterss. nach der Debeye-Scherrermethode geben ein kub., flächenzentriertes Gitter mit der Konstanten $a = 4{,}33$ Å. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 235—45. Jena, Univ.) ENSZLIN.

D. Organische Chemie.

A. Angeli, *Eine angebliche Priorität hinsichtlich der „Leitfähigkeit" ungesättigter Kohlenstoffketten.* Vf. weist auf eine Arbeit von CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 152; C. **1926**. I. 2336) hin, deren Inhalt mit einer kürzlich aber früher veröffentlichten Arbeit des Vf. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **30**. II. 341; C. **1922**. III. 40) übereinstimmt u. geht nochmals kurz auf seine späteren Darlegungen ein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 371—75.) LEHMANN.

A. Angeli, *Über die Anomalien einiger Reaktionen.* Vf. behandelt eine Reihe von

Fällen, in denen von 2 in o- oder p-Stellung zueinander am aromat. Kern stehenden Substituenten oder von zwei durch ungesätt. Kette verbundenen Atomgruppen A u. B der eine die Rkk. des anderen behindert; mit den bekannten, von Victor Meyer beschriebenen Erscheinungen der ster. Hinderung haben die behandelten Fälle nichts zu tun. Während das Benzylchlorid z. B. gegen W. u. A. hinreichend stabil ist u. leicht bei Behandlung nach Grignard Organo-Mg-Verbb. bildet, zers. sich zum Beispiel die o-substituierte Verb. $C_6H_4(CH_2Cl)OCH_3$ sehr heftig mit W. unter B. von HCl u. spaltet auch im trockenen Zustand HCl ab. Während z. B. alkoh. Nitrile u. Benzonitril sehr leicht nach Grignard reagieren, versagt diese Rk. bei Anissäurenitril u. Piperonylsäurenitril. Während p-Nitrophenyldiazoniumchlorid leicht mit Anilin kuppelt, bleibt die entsprechende Rk. zwischen Phenyldiazoniumchlorid u. p-Nitroanilin aus; in diesem Falle wirkt der NO_2-Rest in p-Stellung reaktionshindernd. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Phenyldiazoniumsalzen $C_6H_5N_2Cl$ lassen sich die o- u. p-substituierten Chloride $(CH_3O)C_6H_4N_2Cl$ ohne Zers. bis zum Sieden mit W. erhitzen. Wahrscheinlich sind die beiden o- oder p-substituierten Reste untereinander auf eine besondere Art gebunden, wie die bekannte Hantzschsche Umwandlung beweist: $A\,C_6H_4\cdot N_2\cdot B \longrightarrow B\,C_6H_4N_2\,A$ (A u. B = Säureresten). Auch im Falle der B. von Azoverbb. aus aromat. *Aminen* u. Nitrosoderivv. verzögert die NO_2-Gruppe in p-Stellung zu NH_2 die Rk. Auch bei der B. der Nitrone aus Aldehyden u. Hydroxylamin zeigt sich der unterschiedliche Einfluß der CH_3-Gruppe. Während Benzaldehyd u. p-Toluylhydroxylamin das entsprechende Nitron bilden, kondensiert sich p-Toluylaldehyd nicht mit Phenylhydroxylamin. Im Falle der Alkoxylverbb. ist das Ausbleiben der Rkk. vielleicht durch B. von Oxoniumverbb. zu erklären. Dagegen steht eine Erklärung für die hindernde Einw. der CH_3-Gruppe auf die Rkk. aromat. Hydroxylamine noch aus. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 3. 450—55.) Lehmann.

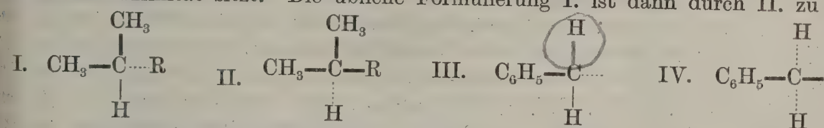
A. Steopoe, *Über die Konstitution des Carboxyls.* Das *Carboxyl* wird weder durch die übliche Formulierung mit Bindung des H an ein O noch durch diejenige von Hantzsch (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**. 1422; C. **1917**. II. 726) mit Bindung des H an beide O zugleich richtig zum Ausdruck gebracht, obwohl die letztere wenigstens den Unterschied zwischen Salzen u. Estern erkennen läßt. Nach beiden Auffassungen käme man, wenn man die Theorie des verschiedenen Affinitätsgehalts der Radikale gelten läßt, zu dem Ergebnis, daß diejenigen Säuren $R\cdot CO_2H$, in denen R viel Affinität beansprucht, schwächer sein müßten als solche mit weniger kräftigem R. Benzoesäure müßte schwächer sein als Essigsäure, während das Umgekehrte der Fall ist. Vf. geht davon aus, daß einerseits die Einschiebung von CO_2 zwischen H oder ein Metallatom u. den Rest eines organ. Mol. sich in einer Reihe von Rkk. verwirklichen läßt, andererseits die Eliminierung von CO_2 zu den üblichsten Rkk. gehört. Schiebt man demgemäß CO_2 zwischen R u. H ein u. läßt jetzt nach der Theorie von Werner das C des CO_2 zum Zentralatom werden, so wird das H in die zweite Sphäre verdrängt, u. man kommt zu der nebenst. Formel, in welcher der H nicht mehr an O gebunden ist, sondern vom Zentralatom abhängt. Nach dieser Formel muß mit steigendem Affinitätsgehalt von R die Bindung des H lockerer werden, d. h. der Dissoziationsgrad der Säure zunehmen.

$$\left[R-C\genfrac{}{}{0pt}{}{-O}{-O}\right]-H$$

Die Brauchbarkeit dieser Auffassung wird an einigen Säuren von einfacherem Typus gezeigt (Formelbilder vgl. Original), wobei angenommen wird, daß CH_3 mehr Affinität besitzt als H, die Radikale sich also in ihrer Affinität wie folgt ordnen: $CH_3 > C_2H_5 > CH(CH_3)_2$. Ersetzt man in der Essigsäure ein H des CH_3 durch diese 3 Radikale nacheinander, so sinkt die K. zunächst, steigt aber dann wieder. Beim Ersatz von 2 H-Atomen der Essigsäure durch dieselben Radikale kommt noch die Verkettungsstärke der C-Atome als neues Moment hinzu. Infolgedessen ist sowohl das tertiäre H-Atom als auch das H in der zweiten Sphäre locker gebunden, u. die K. dieser Säuren ist größer als die der vorigen. Geht man schließlich zu tertiären Radikalen über, so fällt jenes Moment wieder fort, die Bindung zwischen

Radikal u. $C<^{O}_{O}$, folglich auch die *K.* dieser Säuren ist gering. Daß Benzoesäure stärker ist als Essigsäure, ist nach der neuen Formel ohne weiteres verständlich. Die Phenylessigsäure steht zwischen beiden; auf die CH_2-Gruppe wirken zwei starke Radikale, daher die Ähnlichkeit mit der Malonsäure. Auch daß die *KK.* der β-Phenylpropionsäure, Zimtsäure u. Phenylpropiolsäure in genannter Reihenfolge zunehmen, ist in Übereinstimmung mit der neuen Theorie, da der Affinitätsgehalt der Radikale mit ihrem ungesätt. Charakter steigt. — Ob sich Säuren mit größerem Mol. ebenfalls der Theorie anpassen, läßt sich noch nicht sagen, da wir über die Verteilung der Bindungsenergie innerhalb der Moll. zu wenig wissen. Die neue Formel für das freie Carboxyl läßt erkennen: 1. den Einfluß des Radikals auf die *K.* der Säure; 2. den Unterschied zwischen beweglichem, ionisierbarem u. beweglichem, nicht ionisierbarem H (reaktionsfähige CH_2-Gruppe). (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucuresti **28.** 19—28.) Lindenbaum.

A. Steopoe, *Über die Bindungsenergie einiger organischer Radikale in scheinbarem Widerspruch mit der Theorie der veränderlichen Affinität. Die Struktur des Dialkylmethyls und Benzyls.* Nach der Theorie von der verschiedenen Bindungsenergie der Radikale hat man diese nach ihrem Affinitätsgehalt in eine bestimmte Reihenfolge geordnet. Diese ist jedoch nur für die freien Radikale richtig. Sind letztere aber an andere Atome oder Radikale gebunden, so ist der gegenseitige Einfluß ein reziproker, u. es ergeben sich scheinbare Widersprüche zwischen Erfahrung u. Theorie. So haben v. Auwers u. Pfuhl (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 1360; C. **1925.** II. 1159) gefunden, daß *Isopropyl* von der Theorie abweicht. Nun hat Vf. (vorst. Ref.) die größere *K.* der Isobuttersäure im Vergleich zu der der Propionsäure wie folgt erklärt: Befindet sich an einem tertiären C ein Atom von schwächerer Affinität als der jedes der drei anderen Atome oder Radikale, so wird jenes Atom geopfert, d. h. besonders beweglich. Ein solcher Fall liegt bei v. Auwers u. Pfuhl vor, wo ein Isopropyl an einem N mit starker Affinität sitzt. Die übliche Formulierung I. ist dann durch II. zu ersetzen.



see errata P. 3739

— Ein anderes Beispiel betrifft die Phenylessigsäure mit dem Radikal *Benzyl* (vorst. Ref.). Hier ist die Formulierung III. durch IV. zu ersetzen, um die scheinbare Anomalie zu erklären. Diese Art der Energieverteilung ist aber nur zulässig, wenn sich das Benzyl am C, nicht wenn es sich an einem anderen Atom befindet. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucuresti **28.** 87—89. Bukarest, Univ.) Lindenbaum.

James B. Conant, *Die elektrochemische Formulierung der nicht umkehrbaren Reduktion und Oxydation organischer Verbindungen.* (Vgl. Conant u. Cutter, Journ. Americ. Chem. Soc. **48.** 1016; C. **1926.** I. 3458.) In Ergänzung der Arbeit von Clark (Chem. Rev. **2.** 127; C. **1926.** I. 411) über reversible Oxydations-Reduktionssysteme stellt der Vf. an Hand von 45 Literaturnachweisen das analoge Material für irreversible Systeme zusammen u. diskutiert die Zweckmäßigkeit elektrochem. Auffassung des „Potentials“ für die Deutung derartiger Rkk. (Chem. Rev. **3.** 1—40. Cambridge [Massachusetts] Univ.) Harms.

C. A. Taylor und **Wm. H. Rinkenbach**, *Stereoisomere Formen des Bis-[triethyläthylennitrosats].* *Bis-[trimethyläthylennitrosat]* oder *festes Amylennitrosat* tritt in 2 opt. inakt. Formen, Nadeln u. Pseudohexaedern, mit verschiedenem F. auf, für welche die Vff. folgende Formeln annehmen:

$$(CH_3)_2{=}C(ONO_2)\cdot CH(CH_3)\cdot N{=}O$$
$$(CH_3)_2{=}C(ONO_2)\cdot CH(CH_3)\cdot \overset{\|}{N}{=}O \quad \text{oder}$$

syn

$(CH_3)_2{=}C(ONO_2)\cdot CH(CH_3)\cdot N{=}O$
$O{=}N\cdot CH(CH_3)\cdot C(ONO_2){=}(CH_3)_2$
anti

Da die Nadeln unbeständiger sind, stellen sie wahrscheinlich die syn-Form dar.

Versuche: *Festes Amylennitrosat* wurde nach 3 Methoden gewonnen. 1. Aus $Pb(NO_2)_2$ durch Erhitzen gewonnenes NO_2 wurde in *Amylen* geleitet, der krystalline Nd. mit 96%ig. A. gewaschen u. aus Bzl. u. Ä. umkrystallisiert; F. 86,5° unter Zers. 14 Tage über H_2SO_4 im Exsiccator gelagert F. 88,8°. — 2. Aus As_2O_3 u. HNO_3 gewonnenes NO_2 wurde durch 25 ccm Amylen in 50 ccm Eg. geleitet. Nach einigen Stdn. Krystalle, die mit k. W., 95%ig. A. u. Ä. gewaschen wurden. F. 81—85° unter Zers. Aus Bzl. umkrystallisiert besteht der Körper aus einem Gemisch von sehr kleinen, farblosen Nadeln (F. 91° unter Zers.) u. größeren Pseudohexaedern (F. 93,5—94° unter Zers.). Brechungsindex beider Formen 1,515 u. 1,620. — 3. Ein mit Eis gekühltes Gemisch von 25 ccm *Amylen*, 25 ccm Eg. u. 37 ccm Amylnitrit wurde mit 20 ccm HNO_3 (1,39) versetzt. Das Prod. wurde mit W., A. u. Ä. gewaschen u. bestand aus unregelmäßigen Platten oder Aggregaten der Nadelform. F. 85—86° unter Zers.; Brechungsindex 1,515 u. 1,620. Bei Wiederholung des Vers. wurden farblose Platten vom F. 90,3° unter Zers. erhalten. Beim Verdunsten einer Lsg. derselben in Ä. entstanden Nadeln. — Durch Mol.-Gew.-Best. ergaben sich beide Formen als bimolekular. Sie sind unl. in W.; wl. in k. A.; l. in Ä., CS_2, Aceton, Bzl., $CHCl_3$, Nitrobenzol u. h. A. F. der Nadeln 86—90,4° unter Zers.; F. der Pseudohexaeder 93,2—98,5° unter Zers. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1684—87.) Kindscher.

Charles Prévost, *Über zwei stereoisomere γ-Glykole mit α-Äthylenbindung.* Das vor kurzem (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 853; C. **1926**. I. 3216) dargestellte *Pentadien-(1,3)* enthält mindestens 95% dieses KW-stoffs (Gemisch der Stereoisomeren), außerdem jedoch noch isomere KW-stoffe, wie der Nd. mit wss. $HgCl_2$-Lsg. beweist (vgl. auch Dumoulin, C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 974; C. **1926**. I. 3527). Da die Trennung zu viel Material erfordert, wurde das Rohprod. bei —20° mit Br in CCl_4 behandelt. Hauptprod. ist wahrscheinlich *trans-1,4-Dibrompenten-(2)*, $CH_2Br\cdot CH:CH\cdot CHBr\cdot CH_3$, $Kp._{12}$ 87°, $D.^{15}_4$ 1,7482, $n_D^{15} = 1,5523$. Die Exaltation 1,2 ist verständlich, da Vf. für 1 Br in α zu einer Äthylenbindung Exaltationen von ca. 0,6 gefunden hat. Das in den tiefer sd. Anteilen enthaltene *cis-Isomere* wurde nicht rein erhalten: $Kp._{12}$ 70—74°, $D.^{21,5}_4$ 1,689, $n_D^{21,5} = 1,5247$. Isomere von n. Mol.-Refraktion drücken die Exaltation herab. — Behandlung der Bromide mit Na-Acetat in Eg. ergab die entsprechenden *Acetine*, $CH_2(O\cdot COCH_3)\cdot CH:CH\cdot CH(O\cdot COCH_3)\cdot CH_3$. *cis-Form*, $Kp._{14}$ 104,5°, $D.^{15}_0$ 1,0482, $n_D^{15} = 1,4430$. *trans-Form*, $Kp._{14}$ 115°, $D.^{17}_4$ 1,0471, $n_D^{17} = 1,4410$. Aus dem cis-Bromid wurden außerdem zwei Fraktionen vom $Kp._{12}$ 55—56° ($Kp._{760}$ 161°) u. Kp_{12} 60—61° erhalten. Erstere besteht nach Kp., Fällung mit $HgCl_2$ u. Analyse wahrscheinlich aus 83% *Acetin* $CH_2(O\cdot COCH_3)\cdot C{:}C\cdot CH_2\cdot CH_3$ u. 17% *2,3-Dibrompenten-(2)*, $CH_3\cdot CBr:CBr\cdot CH_2\cdot CH_3$, letztere hauptsächlich aus diesem Dibrompenten, dessen Formel aus seiner Passivität gegen Na-Acetat gefolgert wird. Das Pentadien-(1,3) würde demnach von folgenden Isomeren begleitet sein: 1. *Äthylallen*, welches 2 Br in 1,2 addiert; das primäre Br wird gegen $O\cdot COCH_3$ ausgetauscht, das andere als HBr abgespalten. 2. *Pentin-(2)*, welches 2 Br addiert. — Obige Diacetine wurden mit Baryt verseift. Auf Zusatz der berechneten Menge H_2SO_4 fällt nicht sämtliches $BaSO_4$ aus, da die entstandenen Glykole mit $BaSO_4$ u. W. ein Kolloid bilden, welches nach Entfernung des W. in ein reversibles Gel übergeht. Isolierung durch Vakuumdest. *cis-Glykol*, $Kp._{14}$ 108,5°, $D.^{17}_4$ 1,0146, $n_D^{17} = 1,4633$. *trans-Glykol*, $Kp._{14}$ 125,5°, $D.^{17}_4$ 1,0234, $n_D^{17} = 1,4730$. Beide (besonders trans) sehr viscos, nicht erstarrend, mischbar mit W. u. A., wl. in Ä. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1475—77.) Lindenbaum.

P. Bruylants, *Beitrag zum Studium der Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf die Nitrile.* (Bull. Soc. Chim. Belgique **35**. 139—54. — C. **1926**. I. 874.) LINDENBAUM.

Allan Miles Ward, *Untersuchungen über die Waldensche Umkehrung. X. Die Reaktion zwischen Wasser und Phenylchlor- und -bromessigsäureionen.* (IX. vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 1847; C. **1926**. I. 633.) Racemisation, unter Veränderung der chem. Eigenschaften des Mol., kann durch die Annahme zweier gleichzeitig verlaufender Rkk. erklärt werden, die nebeneinander die d- u. l-Derivv. der Verb. liefern. Die Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Rkk., k_1 u. k_2 können gleich oder verschieden sein, indem eine vollkommene oder nur partielle Racemisation eintritt. Um quantitative Resultate zu erhalten, muß die Rk.:

l-Chlorverb. + H_2O (Überschuß) $\xrightarrow{k_1}$ l-Oxyverb. oder $\xrightarrow{k_2}$ d-Oxyverb.

einfacher Ordnung sein; die Werte für k sind dann gleich $k_1 + k_2$, während sich aus Messungen der Rotationsänderung mit der Zeit der akt. Verb. derselbe Wert für k ergeben muß. Vf. untersucht zu diesem Zweck die Umlagerung von *Na-l-Phenylchloracetat* in r- u. l-mandelsaures Na. Aus den opt. Messungen ergibt sich ein Wert für $k = 0{,}00160$, aus den Titrationen ein solcher von 0,00130. Die Differenz erklärt sich durch eine gleichzeitig verlaufende katalyt. Racemisation des Phenylchloracetations. Diese Annahme läßt sich durch eine mathemat. Deduktion stützen. Auch für die Einw. von W. im Überschuß auf *l-Phenylbromessigsäure* bewährt sich obiges Schema. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1184—95. London, Birkbeck Coll.) TAUBE.

F. C. Krauskopf und **Albert S. Carter**, *Über die Krystallisation einiger Metalllactate. Ba-Lactat* kann aus Milchsäure, die mit einem Überschuß von $Ba(OH)_2$ versetzt wird, also aus alkal. Lsgg. in Form A.-unl. Nadeln erhalten werden. Aus neutralen oder sauren Lsgg. hingegen entsteht ein dicker Sirup, der unter geeigneten Bedingungen zu einer glasigen, amorphen M. erstarrt. Der Ba-Gehalt der krystallinen u. amorphen Form entspricht n. Ba-Lactat. Als Ursache der Behinderung der Krystallisation wurde die Ggw. von Lactid erkannt, das in alkal. Lsgg. hydrolysiert. Bei der Unters. anderer Lactate konnte eine Beziehung zwischen der Basizität der Metalle u. der Krystallisationsfähigkeit festgestellt werden. Die Neigung der Salze zur Krystallbildung nimmt in der Reihe Zn, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, K, Na, Cs nach den Alkalisalzen zu ab. Die drei letzten Glieder der Reihe geben keine festen Formen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1474—81.) KINDSCHER.

P. Nyssens, *Über Citromolybdänsäure.* Eine wss. Lsg. von 25 g Citronensäure u. 100 g MoO_3 wird bei ca. 60° langsam verdampft. Dabei scheidet sich Polymolybdänsäure aus u. wird abdekantiert. Eindampfen u. Dekantieren werden fortgesetzt, bis kein Nd. mehr erscheint, schließlich wird über H_2SO_4 konzentriert. Man erhält *Citromolybdänsäure* der Zus. 28,91% Citronensäure, 65,00% MoO_3, 6,09% H_2O. Das analyt. Verf. wird ausführlich beschrieben. Die Rohformel der Substanz ist also 4 Citronensäure, 12 MoO_3, 9 H_2O. Auf acidimetr. Wege findet man 22 OH-Gruppen, von denen 12 auf die Citronensäure kommen. Das führt zu der Formel $H_2Mo_4O_{13}\cdot(H_2Mo_2O_7$, *Citronensäure*$)_4 + 4\,H_2O$. Die Substanz bildet weiße Krystalle, l. in W., unl. in A., Ä. Valenz = 22. Lsg. in HNO_3 hellgelb, in konz. H_2SO_4 lebhaft blau, in H_2O_2 intensiv gelb (Rk. von CRISMER auf Citronensäure). Gibt mit H_3PO_4 u. Alkaloiden Ndd. (B. von Phosphormolybdänsäure). Löst NH_4-Phosphormolybdat in Ggw. von HNO_3 nicht, verhindert aber, wenn in großen Mengen vorhanden, dessen B. K-, Na-, Ca-, Mg-Salze sind l., Ba-Salz fällt aus ammoniakal. Lsg. als gelatinöser Nd. — Die günstige Wrkg. eines Zusatzes von Citrat bei der Schnellbest. von P_2O_5 mit NH_4-Molybdat nach PEMBERTON-MOLINARI erklärt sich jetzt durch die B. von Citromolybdänsäure, indem der Überschuß von MoO_3 auf diese Weise in Lsg. gehalten wird. Vf. hat festgestellt, daß die Temp. von 93° dabei nicht überschritten werden

darf, weil sonst die Citronensäure von der HNO_3 oxydiert wird. (Bull. Soc. Chim. Belgique **35**. 132—35. Gent, Staatslabor.) Lindenbaum.

Claude Fromageot, *Über die Oxydation der Brenztraubensäure durch Ceri-Ionen.* Die Brenztraubensäure kommt in der Enol- u. Ketoform vor. Bei der $p_H = 1,7$ einer 0,1 m-Lsg. der Säure liegt dieselbe, wie spektrograph. festgestellt werden konnte, in der Ketoform vor mit geringen Mengen der Enolform, während dieselbe Lsg. bei einer $p_H = 11,8$ (NaOH) zu 20% Enolform zeigt. Es wurde nun die Oxydation durch Ce^{IV}-Ionen für beide Lsgg. durch Potentialmessungen, welche direkt ein Maß für die verbrauchte O_2-Menge abgeben, untersucht u. gefunden, daß die Ketoform rascher oxydiert wird als die Enolform, daß aber letztere mehr O_2 aufzunehmen vermag. Die Oxydation der Ketoform geht nach der Umsetzung

$$CH_3COCOOH + O \longrightarrow CH_3COOH + CO_2.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1411—13.) Enszlin.

Hellmut Steib, *Über d,l-α-Methylarginin.* Nachdem Thomas, Kapfhammer u. Flaschenträger (Ztschr. f. physiol. Ch. **124**. 75; C. **1923**. I. 535) das δ-Methylarginin dargestellt haben, hat Vf. das *d,l-α-Methylarginin* synthetisiert. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dasselbe bei der Methylierung von Proteinen entsteht; außerdem war es wünschenswert, sein Verh. gegen Arginase kennen zu lernen. Als Ausgangsmaterial diente δ-Benzoylornithin, in dessen α-ständiges NH_2 nacheinander der Toluolsulforest u. CH_3 eingeführt wurden. Dann wurde das COC_6H_5 abgespalten u. an seine Stelle der Cyanamidkomplex eingeführt, schließlich der Toluolsulforest entfernt. Obwohl das α-Methylarginin dem Arginin chem. u. physikal. völlig gleicht, wird es von Arginase (vgl. Edlbacher u. Röthler, Ztschr. f. physiol. Ch. **148**. 264; C. **1926**. I. 964) nicht gespalten.

Versuche. *α-Toluolsulfo-δ-benzoylornithin,* $NH(COC_6H_5)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot SO_2C_7H_7)\cdot CO_2H$. Durch 10-std. Schütteln von δ-Benzoylornithin in wss.-alkal. Lsg. mit äth. Lsg. von p-Toluolsulfochlorid, mit verd. HCl fällen. Das dicke Öl erstarrt nach 3 Wochen im Eisschrank. Nadeln aus Essigester, dann mit W. auskochen, F. 183°, wl. in W., ll. in CH_3OH, A., Aceton. — *α-Toluolsulfo-α-methyl-δ-benzoylornithin,* $NH(COC_6H_5)\cdot[CH_2]_3\cdot CH[N(CH_3)(SO_2C_7H_7)]\cdot CO_2H$. Aus dem vorigen mit $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH, mit Eg. fällen. Nadelrosetten aus 70%ig. A., dann viel W., F. 185°, swl. in W., ll. in CH_3OH, A., zl. in Eg., Essigester. — *α-Toluolsulfo-α-methylornithin,* $NH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH[N(CH_3)(SO_2C_7H_7)]\cdot CO_2H$. 1. Aus dem vorigen mit 20%ig. HCl in sd. A. (33 Stdn.), von reichlich unangegriffener Substanz u. Benzoesäure filtrieren, eindampfen. *Hydrochlorid,* $C_{13}H_{20}O_4N_2S$, HCl, Krystalle aus wenig W., F. 224°. Daraus mit Ag_2O die freie Base. 2. Aus dem vorigen besser mit gesätt. Barytlsg. (Wasserbad, 35 Stdn.), mit H_2SO_4 ansäuern, Filtrat mit Baryt neutralisieren, filtrieren, gel. Benzoesäure mit Ä. entfernen, im Vakuum eindampfen. Aus den $BaSO_4$-Ndd. unveränderte Substanz u. Benzoesäure mit verd. NH_4OH extrahieren, ansäuern, Benzoesäure mit Ä. entfernen, Substanz von neuem mit Baryt behandeln. Ausbeute 75—86%. Blättchen aus W., F. 214—219°, rein swl. in W. (0,45 g in 100 ccm bei 18°), prakt. unl. in A., Ä., Lg. — *α-Toluolsulfo-α-methylarginin,* $NH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot[CH_2]_3\cdot CH[N(CH_3)(SO_2C_7H_7)]\cdot CO_2H$. Kann aus dem vorigen mit Cyanamid erhalten werden, aber die Ausbeute ist gering. Besser mit S-Äthylpseudothioharnstoffhydrobromid u. n. NaOH (Zimmertemp., 4 Tage). Aus W., Zers. bei 268°, swl. in k. W., verd. NaOH, unl. in organ. Lösungsmm., ll. in wss. Säure. — *d,l-α-Methylarginin,* $NH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. Aus dem vorigen mit HJ (D. 1,96) u. PH_4J (Rohr, 85°, 1 Stde.), in W. gießen, Filtrat im Hochvakuum bei 50—55° einengen, in viel W. lösen, mit Ag_2O schütteln, gel. Ag mit H_2S entfernen, im Vakuum bei 70° einengen, mit CO_2 sättigen. Aus dem N-Gehalt der Lsg. folgt eine Ausbeute von ca. 84%. Die Lsg. diente zur Darst. folgender Salze: *Flavianat,* $C_7H_{16}O_2N_4$, $C_{10}H_6O_8N_2S$ (2,4-Dinitro-α-naphthol-7-sulfonsäure), hellgelbe Krystalle aus W., Zers.

bei 245—248°. — Das mit HNO_3 erhaltene Nitrat, dicke Nadeln aus A., hat nicht die erwartete Zus. Daraus durch Kochen mit $Cu(CO_3)_2$ das *bas. Kupfernitrat*, $(C_7H_{16}O_2N_4)_2$, $Cu(NO_3)_2 + 2 H_2O$, blaue Krystalle aus W., wasserfrei violett, Zers. bei 228—229°. Verliert das Krystallwasser auch mit absol. A. Bildet mit W. übersätt. Lsgg. 10 Teile lösen sich in 165 Teilen W. bei 19°. — *Nitrat*, $C_7H_{16}O_2N_4$, HNO_3. Aus dem vorigen mit H_2S. Vierkantige Prismenrosetten aus 85%ig. A., F. 192°. — Methylarginin wird aus mineralsaurer Lsg. durch Phosphorwolframsäure, aus barytalkal. Lsg. durch $AgNO_3$ gefällt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 279—91.) LINDENBAUM.

Hellmut Steib, *Über ε-Guanido-α-amino-n-capronsäure und ε-Amino-α-guanido-n-capronsäure.* (Vgl. vorst. Ref.) Argininähnliche Verbb. der Lysinreihe sind von Interesse, weil sie wahrscheinlich unter den Hydrolysenprodd. von guanidiertem Eiweiß vorkommen. Bisherige Bearbeiter dieses Themas sind vom Lysin selbst oder seinem Hydrochlorid ausgegangen u. nicht zu krystallisierten Prodd. gelangt, weil wahrscheinlich beide NH_2-Gruppen in Rk. getreten u. daher Gemische entstanden waren. Vf. war erfolgreicher, als er von Monoacyllysinen ausging. So entsteht die *α-Guanido-ε-aminocapronsäure* aus ε-Benzoyllysin in Form des betreffenden *Glykocyamidins* (inneres Anhydrid). Die *ε-Guanido-α-aminocapronsäure* wird ebenfalls vom ε-Benzoyllysin aus dargestellt. Man führt in das α-ständige NH_2 den Toluolsulforest ein, spaltet das COC_6H_5 ab, ersetzt es durch den Cyanamidkomplex u. entfernt den Toluolsulforest.

V e r s u c h e. *ε-Benzoyl-α-toluolsulfolysin*, $NH(COC_6H_5)\cdot[CH_2]_4\cdot CH(NH\cdot SO_2C_7H_7)\cdot CO_2H$. Aus ε-Benzoyllysin (v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 844 [1909]) u. p-Toluolsulfochlorid in Ä., besser Bzl. Nadeln aus CH_3OH, A., Aceton oder Eg., F. 197°, unl. in W., Ä., Bzl., Lg., ll. in Alkalien, auch NH_4OH. Na- u. besonders Ba-Salz swl. in W. — *α-Toluolsulfolysin*, $NH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH(NH\cdot SO_2C_7H_7)\cdot CO_2H$. Aus dem vorigen mit n. KOH (Wasserbad, 40 Stdn.), mit HCl schwach ansäuern, Filtrat im Vakuum einengen, nach Entfernung der Benzoesäure mit NH_4OH zerlegen. Nadeln aus W., wl. in W., l. in Alkalien, wl. in verd. NH_4OH, unl. in organ. Lösungsmm. — *ε-Guanido-α-toluolsulfamino-n-capronsäure*, $NH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot[CH_2]_4\cdot CH(NH\cdot SO_2C_7H_7)\cdot CO_2H$. Aus dem vorigen mit S-Äthylpseudothioharnstoffhydrobromid u. n. NaOH + W. (Zimmertemp., einige Tage). Prismen aus W. mit 2 H_2O, F. 149°, Zers. bei 237°, wasserfrei sehr hygroskop., wl. in W., verd. Alkali, unl. in verd. NH_4OH, organ. Lösungsmm., ll. in Säuren. — *ε-Guanido-α-amino-n-capronsäure*, $NH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot[CH_2]_4\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. Aus dem vorigen mit HJ (D. 1,96) u. PH_4J (Rohr, 85°, 35 Min.), weiter wie im vorsteh. Ref. *Pikrolonat*, $C_7H_{16}O_2N_4$, $C_{10}H_8O_5N_4$, gelbes Krystallmehl, Zers. bei 252°, l. in W., wl. in A. *Flavianat*, $C_7H_{16}O_2N_4$, $C_{10}H_6O_8N_2S$, aus h. W., ziegelrot, verkohlt bei 241°. *Bas. Kupfernitrat*, $(C_7H_{16}O_2N_4)_2$, $Cu(NO_3)_2 + {}^1/_2 H_2O$, dunkelblaue Rhomboeder aus W., wasserfrei hellblau, Zers. bei 230—231°, bildet übersätt. Lsgg.; 1 Teil löst sich in 60 Teilen W. bei 19°. *Nitrat*, $C_7H_{16}O_2N_4$, $HNO_3 + H_2O$, Nadeln aus 85%ig. A., F. 97°, wasserfrei 115—120°, dann sehr hygroskop., sll. in W., fast unl. in absol. A. Die Guanidosäure wird aus mineralsaurer Lsg. durch Phosphorwolframsäure, aus barytalkal. Lsg. durch $AgNO_3$ gefällt, durch Arginase nicht gespalten. — *α-Guanido-ε-benzoylamino-n-capronsäure*, $NH\cdot(COC_6H_5)\cdot[CH_2]_4\cdot CH[NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2]\cdot CO_2H$. Aus ε-Benzoyllysin u. S-Äthylpseudothioharnstoffhydrobromid in n. NaOH (1 Woche). Nadeln aus W. mit 3 H_2O, lufttrocken F. 216°, wasserfrei sehr hygroskop., l. in 100 Teilen h. W., swl. in k. W., verd. NaOH, ll. in Säuren, unl. in organ. Lösungsmm. — *5-[δ-Aminobutyl]-glykocyamidin*, $NH_2\cdot[CH_2]_4\cdot \underline{CH\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH}$. Aus dem vorigen mit sd. 5-n. HCl im CO_2-Strom (10 Stdn.), Benzoesäure entfernen, im Vakuum eindampfen, mit A. verrühren. Das so erhaltene *Dihydrochlorid*, $C_7H_{14}ON_4$, 2 HCl, krystallisiert aus wenig W., ist sll. in W., l. in A., unl. in Ä., Bzl., Lg. Nach Umsetzung mit $AgNO_3$

gibt das Filtrat (Nitrat) mit wenig $AgNO_3$ u. Baryt einen krystallin. Nd. *Pikrolonat*, $C_7H_{14}ON_4, C_{10}H_8O_5N_4$, aus W., Zers. bei 252°, swl. in A. Verbb. mit $Cu(NO_3)_2$ u. $ZnCl_2$ wurden nicht erhalten. Auch die freie Base konnte nicht isoliert werden, da sie bei Zerlegung mit Ag_2O quantitativ im Ag-Nd. eingeschlossen blieb. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 292—305. Leipzig, Univ.) LINDENBAUM.

P. A. Levene und **Mimosa H. Pfaltz**, *Untersuchungen über Racemisierung.* III. *Einwirkung von Alkali auf Glycyllävoalanylglycin und auf Glycylglycyllävoalanylglycin.* (II. vgl. Journ. Gen. Physiol. **8**. 183; C. **1926**. I. 677.) In 48 Stdn., einer Zeit, die für Racemisierung von Ketopiperazinen genügt, behielten die oben genannten Tri- bezw. Tetrapeptide ihre opt. Aktivität in Ggw. von Alkali. Bei längerer Einw. wurde ein geringes Sinken im Drehungsvermögen der opt.-akt. Komponente nur dann festgestellt, wenn die Konz. des Alkalis 4—10-mal so hoch war als die des Peptids. Die Racemisierung überschritt auch dann nie 10%, war meist geringer, u. es trat zugleich Hydrolyse bis zu 80% ein, so daß nicht festgestellt werden kann, ob die Racemisierung vor oder nach der Spaltung erfolgt. (Journ. Biol. Chem. **68**. 277—83. New York, ROCKEFELLER-Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

Edmund O. von Lippmann, *Bericht (Nr. 83) über die wichtigsten im 1. Halbjahre 1925 erschienenen Arbeiten aus dem Gebiete der reinen Zuckerchemie.* (Nr. 82 vgl. Dtsch. Zuckerind. **50** 218; C. **1925**. II. 804.) (Dtsch. Zuckerind. **50**. 1173—75. 1205 bis 1207. 1237—38. 1278—79. 1925.) RÜHLE.

Edmund O. von Lippmann, *Bericht (Nr. 84) über die wichtigsten im 2. Halbjahre 1925 erschienenen Arbeiten aus dem Gebiete der reinen Zuckerchemie.* (Vgl. Dtsch. Zuckerind. **51**. 199—200; C. **1926**. I. 2789.) Arbeiten aus dem Gebiete der *Disaccharide.* (Dtsch. Zuckerind. **51**. 221—22. 245—46. 295—96. 321. 352—53. 375 bis 376.) RÜHLE.

H. Pringsheim, **J. Leibowitz**, **A. Schreiber** und **E. Kasten**, *Über die Konstitution der Cellulose.* Da die Desassoziation der Cellulose sich nicht analog der des Lichenins durchführen ließ, ging man von einem Deriv. der Cellulose—Acetylcellulose — aus, welche beim Erhitzen in Naphthalin über eine Reihe von Zwischenstufen schließlich zu einem *Glucoseanhydridtriacetat* desassoziiert, dessen Mol.-Gew. kryoskop. in Phenol u. ebullioskop. in Pyridin bestimmt wurde; die Mol.-Geww. der Zwischenstufen stehen in direkter Abhängigkeit von der Abbauintensität. — Das Glucoseanhydridacetat liefert bei der Verseifung mit methylalkohol. NH_3 in k. H_2O ll. *Glucoseanhydrid* (*Cellosan*) neben einer in NaOH u. $Cu(NH_3)_4(OH)_2$ l., Fehlingsche Lsg. nicht reduzierenden M. von gleicher Zus. — Das auf gewöhnliche Weise nicht bestimmbare Mol.-Gew. des Cellosans ergab sich nach der Barger-Rastschen Methode bei 70—75°, für welche Temp. Viscositätsmessungen ein Optimum der Dispergierung anzeigten, zu $C_6H_{10}O_5$. — Acetolyse führt Cellosan in *Oktaacetylcellulose* über. — Durch dialysierten Malzauszug wird Cellosan in Glucose, durch Lichenase in *Cellobiose* übergeführt. — Da Cellulosetriacetat, Cellosantriacetat u. deren Zwischenstufen in Chlf. dieselben spezif. Drehwerte zeigen, ist reine Desassoziation unter Wahrung des ursprünglichen Strukturmodells bewiesen. Auffallenderweise weichen sowohl Lichenin u. Cellulose als auch Lichosan u. Cellosan in ihren Drehungen beträchtlich voneinander ab, was mit der behaupteten Identität von Lichenin u. Cellulose (vgl. z. B. OTT, Helv. chim. Acta **9**. 31; C. **1926**. I. 1966) schwer zu vereinbaren ist. — Beim Stehen der wss. Lsg. reassoziiert sich das Cellosan zu einer in W. unl., in NaOH u. $Cu(NH_3)_4(OH)_2$ l. M., die sich bei röntgenograph. Unters. als amorph erwies. Trotzdem halten die Vff. auf Grund ihrer früheren Erfahrungen am Lichosan das Cellosan für den Elementarkörper der Cellulose. — Zum Schluß wird für hochmolekulare Stoffe mit Asymmetriezentren folgende Scheidung der *Valenzbegriffe* vorgeschlagen: „Hauptvalenzen" sind diejenigen Valenzen, deren Verschiebung eine Veränderung der opt. Aktivität mit sich bringt, während „Nebenvalenzen" ohne Veränderung des Drehwertes gelöst werden

können; für diese wird der Ausdruck „Molekularvalenzen“ eingeführt, um Verwechslungen mit den Nebenvalenzen der Wernerschen Komplexverbb. zu vermeiden.

Versuche. *Cellosantriacetat*, $C_{12}H_{16}O_8$. Durch Erhitzen von Triacetylcellulose ($[\alpha]_D = -23^0$) mit 10 Tln. Naphthalin oder Tetralin auf ca. 235°; Reinigung durch Umfällen aus Bzl.-A., sll. in Aceton, Pyridin, Nitrobenzol, l. in Chlf.; die konz. Lsgg. gelatinieren beim Stehen; $[\alpha]_D^{20} = -21$ bis -23^0 (in Chlf. + CH_3OH). — *Cellosan* $C_6H_{10}O_5$; weißes Pulver (aus W.); l. in feuchtem Pyridin, sonst meist unl.; die wss. Lsg. ist opt.-inakt. $[\alpha]_D = -11^0$ (in 2-n. NaOH), -14^0 (in 95%ig. Pyridin), -7^0 (in 50%ig. Pyridin). (LIEBIGS Ann. **448**. 163—78. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) W. W.

Alfred Friedrich und **Botho Brüda**, *Zur Kenntnis des Lignins.* II. Mitt. *Über die Darstellung von Primärlignin.* (I. vgl. Monatshefte f. Chemie **46**. 31. 1925; C. **1926**. I. 1966.) Zur Klärung der Frage, ob außer dem *Primärlignin* noch andere Lignine oder ligninähnliche Verbb. im Holz vorhanden sind, führen Vff. eine möglichst quantitative Best. u. Unters. der im Holz vorhandenen Stoffe durch, u. zwar an einem Weißbuchenholz mit 8% Feuchtigkeitsgehalt. Vor der Gewinnung des Primärlignins wird der Holzstaub zur Entfernung der Harze (3%) 7 Stdn. mit Bzl.-A. extrahiert. Die Unters. der Harze ergab einen C- u. H-Gehalt, der mit dem der Lignine übereinstimmt, sie enthalten Methoxylgruppen u. werden von hochkonz. HCl nicht hydrolysiert. Es kann also aus dem Methoxylgehalt des Holzes nicht auf den Ligningehalt geschlossen werden. Zur Entfernung des Holzgummis (27%) wird das vom Harz befreite Holz mit k. 5%ig. NaOH ausgelaugt. Zur Darst. des Lignins wird dann das so vorbereitete Holz mit 16%ig. HCl 48 Stdn. behandelt u. mit A. extrahiert, wodurch 90% des *Lignins* gewonnen werden; bis zu dieser Dauer bleibt der C-, H- u. Methoxylgehalt mit 60, 6 u. 27% konstant, bei längerer Dauer der Hydrolyse oder bei Anwendung konz. HCl steigt der C-Gehalt, während der Methoxylgehalt abnimmt. Bei zweimaliger Hydrolyse gewinnt man den größten Teil des *Primärlignins* (15%). Dieses ist fast frei von furfurolabspaltenden Prodd. Der Methoxylgehalt des Holzrückstandes fällt mit zunehmender Ligninentfernung u. beträgt zum Schluß noch 0,6%, was einem Primärligningehalt von 1,6% entspricht. Letzteres läßt sich durch energ. Hydrolyse gewinnen u. ähnelt in seiner analyt. Zus. dem nach WILLSTÄTTER u. ZECHMEISTER aus Weißbuche erhaltenen kondensierten Primärlignin. (Monatshefte f. Chemie **46**. 597—610. 1925. Wien, Univ.) BRAUNS.

Karl Freudenberg und **Hermann Hess**, *Ein Verfahren zur Kennzeichnung verschiedenartiger Hydroxylgruppen. Seine Anwendung auf das Lignin.* Die Schwefelsäure- oder Sulfonsäureester primärer Alkohole reagieren mit Aminen im ersten Stadium nach dem Schema a) $R\cdot O\cdot SO_2\cdot Ar + NH_3 \longrightarrow RNH_2 + HOSO_2Ar$. Sekundäre Alkohole können nach

b) $R\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot SO_2Ar)\cdot R + NH_3 \longrightarrow R\cdot CH = CH\cdot R + NH_3\cdot HO\cdot SO_2\cdot Ar$

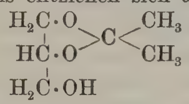
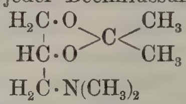
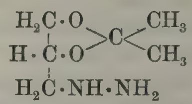
reagieren, oder sie folgen dem Schema a), oder beiden. — Die Ester tertiärer Alkohole mit Arylsulfosäuren sind unbekannt. — In dieser Arbeit wird ein neues Beispiel für die Rk. a) gegeben: Der *Toluolsulfonsäureester des Acetonglycerins* (I) liefert mit Dimethylamin die Verb. **II**, mit Hydrazin die Verb. **III**. — Phenole reagieren anders. Die Angabe von FERNS u. LAPWORTH (Journ. Chem. Soc. London **101**. 273 [1912]), daß Toluolsulfonsäurephenylester von NH_3 nicht angegriffen wird, wird bestätigt. Dagegen regeneriert der *Toluolsulfonsäureester des 2,4-Dinitrophenols* mit NH_3 bei 100° Dinitrophenol unter gleichzeitiger B. von großen Mengen *Toluolsulfamid*, während er mit Hydrazin schon in der Kälte reagiert u. neben Dinitrophenol *Toluolsulfohydrazid* in vollständiger Ausbeute liefert. Das Reaktionsschema ist:

c) $Ar\cdot O\cdot SO_2\cdot Ar' + HNH_2 \longrightarrow ArOH + H_2N\cdot SO_2Ar'$.

Toluolsulfonsaures Phenol bildet mit Hydrazin Toluolsulfohydrazid, das sofort von überschüssigem Hydrazin unter H_2O-Aufnahme zu *toluolsulfinsaurem Hydrazin* reduziert wird.

Diese Rkk. lassen sich zur Best. des Charakters unbekannter Hydroxylverbb. verwenden. Man stellt die Toluolsulfoverb. her u. läßt sie mit Hydrazin reagieren: B. eines Hydrazinderivats zeigt primäre oder sekundäre OH-Gruppen an; entstehen ungesätt. Verbb. u. überwiegt die abgespaltene Toluolsulfonsäure die in die alkoh. Komponente eingetretenen Hydrazinreste, so schließt man auf sekundäres OH; tertiäres Hydroxyl reagiert vermutlich nicht; Phenole bilden sich zurück, wobei Toluolsulfinsäure entsteht. — Die Umsetzung mit NH_3 ist weniger charakteristisch.

Einem *Lignin* mit 15,5% Methoxylgehalt wurde — lediglich als Grundlage für die Rechnung — die Formel $C_{39}H_{31}O_7(OH)_5(OCH_3)_4$ zuerteilt. Das Toluolsulfolignin verliert beim Behandeln mit Hydrazin allen S; das abfiltrierte Lignin enthält 3,5% N. Lignin selbst nimmt bei gleicher Behandlung 1,5% N auf. Im Filtrat ergibt sich das Verhältnis von Toluolsulfon- zu Toluolsulfinsäure zu 4,6:1, woraus folgt, daß von den 5 Methoxylen noch nicht eins (0,9) aromat. sein kann, während 4,1 aliphat. oder hydroaromat. sind. Von diesen letzteren könnten 0,6 Hydroxyl primär sein, entsprechend den 2% während der Rk. hinzugetretenen Hydrazinstickstoffs. — Die Umsetzung des Toluolsulfolignins mit NH_3 bleibt unvollständig. — Bei Einw. von Diazomethan nimmt Lignin leicht ein Methoxyl für das eine Phenolhydroxyl auf; die weitere Methylierung vollzieht sich sehr langsam. — Von den 16 O-Atomen des Lignins entziehen sich also 6—7 jeder Beeinflussung.

I 
II 
III 

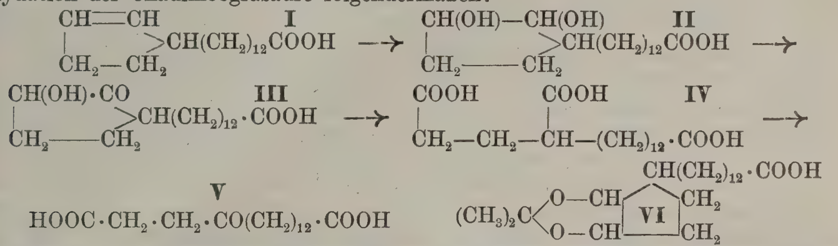
Versuche. *p-Toluolsulfoester des Acetonglycerins*, $C_{13}H_{18}O_5S$, aus I, Toluolsulfochlorid u. Pyridin, F. 47°. — *Acetondioxypropylhydrazin* (**III**), zersetzlich, gibt mit 2 Molen Phenylisocyanat das *Dianil der [Acetonglyceryl]-hydrazindicarbonsäure*, $C_{20}H_{24}O_4N_4$, F. 163—164°. — *β,γ-Dioxy-n-propylhydrazinhydrochlorid*, $C_3H_{11}O_2N_2Cl$. Aus III u. konz. HCl bei 0°; Zers. bei 92°. — *Tetrabenzoat*, $C_{31}H_{26}O_6N_2$, F. 172—173°. — *Acetonverb. des [β,γ-Dioxy-n-propyl]-dimethylamins*, $C_8H_{17}O_2N$ (II), Kp.$_{14}$ 65—66°. Das *Jodmethylat*, $C_9H_{20}O_2NJ$, entsteht leicht, F. 207°. Daraus *[β,γ-Dioxy-n-propyl]-trimethylammoniumjodid*, F. 133—134°. — *p-Toluolsulfocholesterin*, $C_{34}H_{52}O_3S$, aus Cholesterin in Pyridin mit Toluolsulfochlorid, das Rohprod. wird ein 2. Mal verestert, F. 131° (aus Aceton). — *p-Toluolsulfonsäureester des Salicylaldehyds*, $C_{14}H_{12}O_4S$. Aus Salicylaldehyd, Toluolsulfochlorid u. Pyridin (20°, 20 Stdn.), F. 63—64°, setzt sich leicht mit Hydrazin um. — *Toluolsulfonsäureester des 2,4-Dinitrophenols*, $C_{13}H_{10}O_7N_2S$ (IV), aus Dinitrophenol in Chlf. mit Toluolsulfochlorid u. Pyridin (4 Stdn.), 90°, F. 124° (aus Methylalkohol quartäres *Pyridinadditionsprod.*, $C_{18}H_{15}O_7N_3S$, F. 255°. — IV liefert mit Hydrazin bei 0° *Toluolsulfohydrazid*, der in Bzl. unl. Anteil ist das *Hydrazinsalz des 2,4-Dinitrophenols*, $C_6H_8O_5N_4$, F. 175°. **IV** liefert mit NH_3 (16 Stdn., 100°) das *NH_4-Salz des Dinitrophenols* u. *Toluolsulfamid*. Bei 180—190° bildet sich *2,4-Dinitroanilin*. — *Toluolsulfolignin*. Lignin aus Fichtenholz wird in 2-n. NaOH suspendiert u. eine Lsg. von Toluolsulfochlorid in Bzl. zugetropft. Nach dem Absaugen wird die gleiche Behandlung wiederholt, gewaschen, mit Toluolsulfochlorid u. Pyridin vermischt u. 5 Tage bei 40° aufbewahrt, danach in W. eingetragen, gewaschen u. ausgekocht, getrocknet. Das Präparat enthält etwas Pyridin u. ist indifferent gegen organ. Lösungsmm. — Wird Lignin nur mit Toluolsulfochlorid u. Pyridin behandelt, so ist der S-Gehalt geringer. — Toluolsulfolignin mit Hydrazin (8 Stdn., 100°) geben S-freies Lignin u. ein Filtrat, in dem Toluolsulfon- u. Toluolsulfinsäure bestimmt werden. (Liebigs Ann. **448**. 121—33. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) W. Wolff.

Erwin Ott, *Die Wirkungen der Gaskampfstoffe.* (Vgl. Meyer, S. 285.) Vf. teilt mit, daß *Phosphortricyanid*, $P(CN)_3$, seit langem bekannt ist, u. wundert sich, daß J. Meyer die betreffenden Literaturstellen nicht auffinden konnte. — Die Verb. $CO(CN)_2$ ist

bisher unbekannt. — Das *Cyanameisensäurechlorid*, CN·COCl, wurde vom Vf. vor Jahren aus Oxamäthan u. symm. o-Phthalylchlorid dargestellt. Sehr reaktionsfähiges Öl, $Kp._{750}$ 126—128°. Gibt mit absol. A. nicht Cyanameisenester, sondern infolge Polymerisation durch gebildeten HCl *Cyanurtricarbonsäureester*. Zerfällt mit W. in HCl, HCN u. CO_2. Die Veröffentlichung unterblieb, weil das Verf. unsicher ist. (Chem.-Ztg. **50**. 448.) LINDENBAUM.

Julius Meyer, *Die Wirkungen der Gaskampfstoffe*. Erwiderung auf die Ausführungen von OTT (vorst. Ref.). (Chem.-Ztg. **50**. 448.) LINDENBAUM.

Granville A. Perkins, *Die Oxydation der Chaulmoograsäure durch Permanganat*. Nach BARROWCLIFF u. POWER (Journ. Chem. Soc. London **91**. 557) verläuft die Oxydation der Chaulmoograsäure folgendermaßen:



Über den Ursprung der Säure V bestand noch Unklarheit. SHRINER u. ADAMS (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2727; C. **1926**. I. 892) nahmen an, daß sie durch Oxydation von II entsteht. Vf. konnte dies nicht bestätigen. Die Oxydation von I mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. gibt 2 *isom.* Glykole (II), die in Ggw. von Spuren Mineralsäure mit Aceton unter B. von VI reagieren. Da das Acetal des β-Glykols schneller hydrolysiert als das des α-Glykols, können beide auf diese Weise getrennt werden. Auch die Acetale der Methylester von II können durch fraktionierte Krystallisation schärfer getrennt werden als die Methylester selbst. Bei der Oxydation beider Glykole entsteht IV; sie sind somit als stereoisomer zu betrachten u. V muß als Abkömmling eines noch unbekannten Zwischenprod. angesehen werden. Die leichte B. der Acetale zeigt, daß beide Glykole *cis*-Konfiguration haben u. daß die OH-Gruppen an benachbarte C-Atome gebunden sind. Nach BARROWCLIFF u. POWER soll der Methylester von III bei der Hydrolyse ein Dicarbonsäurelacton liefern. Vf. konnte den Methylester nicht isolieren, doch trat das Lacton scheinbar als Nebenprod. der Glykole auf, wenn das Rk.-Gemisch erhitzt wurde, bevor das MnO_2 entfernt war.

Versuche: *Chaulmoograsäure* (I) wurde aus dem Öle von Hydnocarpus alcalae gewonnen. F. 67—68°, $[\alpha]_D + 61°$. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. ein Gemisch der beiden Glykole (II). Übermäßiges Erhitzen der II enthaltenden Lsg. zerstört diese Säuren unter B. einer nicht krystallisierenden, in Ä. wl. Substanz vom F. 94°, die mit dem *Lacton* (F. 90°) von BARROWCLIFF u. POWER aus den Methylestern der Oxyketodihydrochaulmoograsäure ident. zu sein scheint. — *β-Dioxydihydrochaulmoograsäure* (II). Aus dem Gemisch beider Isomerer durch Behandeln mit Aceton in Ggw. von HCl u. Hydrolyse der Acetale. Krystallisiert mit $1 H_2O$ in farblosen Blättchen oder Nadeln, F. 78°, $[\alpha]_D^{30} = -36{,}1°$. Wasserfreie Säure, F. 85°, $[\alpha]_D^{30} = -38{,}2°$. *Orthoacetonäther der β-Säure* (VI), F. 60°, $[\alpha]_D^{30} = -10{,}5°$; ll. in den meisten organ. Lösungsmm. Beständig gegen Alkali; wird durch Mineralsäuren in der Wärme hydrolysiert. *Methylester der β-Säure*. Mikrokrystalline M. aus A. u. Äthylacetat, F. 55°, $[\alpha]_D^{30} = -34{,}3°$, ll. in den meisten organ. Lösungsmm., wl. in PAe. u. Lg. *Methylester des Orthoacetonäthers der β-Säure*. F. 34,5°, $[\alpha]_D^{30} = -8{,}7°$, ll. in den meisten organ. Lösungsmm. Krystallisiert gut aus k. PAe. — *α-Dioxydihydrochaulmoograsäure* (II). Aus dem Methylester der Säure oder ihrem Orthoacetonäther durch Hydrolyse. Blättchen ohne Krystallwasser, F. 106°, $[\alpha]_D^{30} = +4{,}9°$. *Orthoacetonäther*,

F. 64°, $[\alpha]_D^{30} = +28{,}6°$. Hydrolysiert langsamer als die α-Form. *Methylester der α-Säure.* Farblose Blättchen, F. 79°, $[\alpha]_D^{30} = +4{,}1°$, ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln. *Methylester des Orthoacetonäthers der α-Säure.* Farblose Blättchen aus A., F. 70°, $[\alpha]_D = +26{,}5°$. — *n-Pentadecan-γ-keto-α,α'-dicarbonsäure* (V). Durch Oxydation der Chaulmoograsäure mit $KMnO_4$ in Eg., aber nicht aus der Säure **II**; F. 126°, *Methylester* F. 67°. — *n-Pentadecan-α,γ,α'-tricarbonsäure.* Durch Oxydation der Chaulmoograsäure oder Säure **II** mit $KMnO_4$ in Eg. Liefert einen *Methylester* vom F. 39,5°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1714—25. Culion, Philippine Health Serv.) KIND.

R. R. Read und **L. S. Foster**, *n-Butylbenzol.* Vff. beschreiben ein Verf. zur Darst. größerer Mengen (ca. 800 g) von *n-Butylbenzol* aus *n-Butylbromid* u. *Brombenzol* nach der Methode von FITTIG. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1606—07.) KIND.

R. E. Nelson und **H. L. Davis**, *Acylderivate des o-Aminophenols.* I. Werden Methyl- u. Äthylgruppen, die an Carbonyl gebunden sind, bei der Acylierung von *o-Aminophenol* benutzt, so tritt eine partielle Umlagerung ein, unabhängig von der Reihenfolge, in welcher diese Gruppen ursprünglich eingeführt worden sind. Sitzt die Acetylgruppe erst am O, so erfolgt bei der Verseifung eine vollständige Umlagerung, so daß sie schließlich an N gebunden ist. — Wird *o-Acetaminophenol* mit Propionsäureanhydrid in alkal. Lsg. behandelt, so entsteht ein Gemisch von *o-Acetaminophenolpropionat* u. *o-Propionylaminophenolacetat* vom F. 57—75°, in dem die erstere Verb. vorherrscht. Bei der Verseifung wird nur *o-Acetaminophenol* vom F. 200—201° erhalten. — Wird *o-Propionylaminophenol* mit Essigsäureanhydrid acyliert, so entsteht gleichfalls ein Gemisch von *o-Acetaminophenolpropionat* u. *o-Propionylaminophenolacetat* vom F. 85—103°, in dem aber die zweite Verb. vorherrscht. Die Verseifung liefert nur *o*-Acetaminophenol, so daß die Propionylgruppe vom N zum O gewandert ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1677—79.) KINDSCHER.

R. E. Nelson und **W. C. Aitkenhead**, *Acylderivate des o-Aminophenols.* II. (I. vgl. vorst. Referat.) In Diacylderivv. des *o-Aminophenols* ersetzt die *n*-Carbobutoxygruppe die an N gebundene Carbäthoxy- u. Carbopropoxygruppe. So entsteht bei der Acylierung von *Butyl-o-oxycarbanilat* mit *n-Propylchlorcarbonat* u. von *Äthyl-o-oxycarbanilat* mit *n-Butylchlorcarbonat* dieselbe Diacylverb., die bei der Verseifung *n-Butyl-o-oxycarbanilat* gibt. In der 2. Diacylverb. ist somit die Carbäthoxygruppe vom N zum O gewandert. Wird *Butyl-o-oxycarbanilat* mit *n-Propylchlorcarbonat* acyliert oder *n-Propyl-o-oxycarbanilat* mit *n-Butylchlorcarbonat*, so entsteht dieselbe Diacylverb., die bei der Verseifung *Butyl-o-oxycarbanilat* liefert.

Wird *o*-Aminophenol mit strukturisomeren *n*-Carbopropoxy- u. Isocarbopropoxygruppen acyliert, so tritt unabhängig von ihrer ursprünglichen Stellung eine partielle Umlagerung ein. Die entsprechenden *n*- u. Isobutoxygruppen verhalten sich verschieden. Bei der Acylierung von *Isopropyl-o-oxycarbanilat* mit *n-Propylchlorcarbonat* u. von *n-Propyl-o-oxycarbanilat* mit *Isopropylchlorcarbonat* entsteht ein Gemisch der beiden möglichen Diacylverbb. Ebenso liefert die Acylierung von *Isobutyl-o-oxycarbanilat* mit *n-Butylchlorcarbonat* ein Gemisch zweier Diacylverbb. Hingegen tritt bei der Acylierung von *n-Butyl-o-oxycarbanilat* mit *Isobutylchlorcarbonat* keine Umlagerung ein.

Versuche: Die Monoacylderivv. des *o*-Aminophenols wurden aus *o-Aminophenol* u. den entsprechenden Chlorcarbonaten in äther. Lsg. erhalten, aus verd. A. u. h. W. umkrystallisiert u. analysiert.

o-Oxycarbanilat	Formel	F.
n-Butyl . . .	$HOC_6H_4NHCO_2C_4H_9$	87,5°
Isobutyl . . .	$HOC_6H_4NHCO_2C_4H_9$	86,0°
n-Propyl . . .	$HOC_6H_4NHCO_2C_3H_7$	78,0°
Isopropyl . . .	$HOC_6H_4NHCO_2C_3H_7$	85,0°

Die Diacylderivv. wurden aus den Monoacylderivv. u. den entsprechenden Chlorcarbonaten nach SCHOTTEN-BAUMANN erhalten.

Äthylcarbonat des Butyl-o-oxycarbanilats, $C_2H_5CO_2OC_6H_4NHCO_2C_4H_9$. Viscoses, braunes Öl. Vakuumdest. lieferte ein krystallines Zers.-Prod. vom F. 64,5°; Verseifung ergab *n-Butyl-o-oxycarbanilat*. — *Propylcarbonat des n-Butyloxycarbanilats*. Viscoses, braunes Öl. Vakuumdest. ergab ein krystallines Zers.-Prod. vom F. 72—73°, Verseifung *n*-Butyl-*o*-oxycarbanilat. — *n-Propylcarbonat des Isopropyl-o-oxycarbanilats*. Viscoses, braunes Öl. Durch Vakuumdest. ein krystallines Zers.-Prod. vom F. 54—56°. — *Isopropylcarbonat des n-Propyl-o-oxycarbanilats*. Viscoses Öl. Durch Vakuumdest. ein krystallines Zers.-Prod. vom F. 53,5—55,5°. — *n-Butylcarbonat des Isobutyl-o-oxycarbanilats*. Viscoses Öl. Durch Vakuumdest. ein krystallines Zers.-Prod. vom F. 54 bis 56°. — *Isobutylcarbonat des n-Butyl-o-oxycarbanilats*. Viscoses Öl. Durch Vakuumdest. ein krystallines Zers.-Prod. vom F. 63,5—64,5°. Verseifung ergab *n-Butyl-o-oxycarbanilat*. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1680—83.) Kindscher.

A. R. L. Dohme, **Edward H. Cox** und **Ellis Miller**, *Die Darstellung von Acyl- und Alkylderivaten des Resorcins*. Die Acylderivv., $C_6H_5(Acyl)(OH)_2$ (1.2.4), wurden durch Einw. von Fettsäuren auf Resorcin in Ggw. von $ZnCl_2$ erhalten; die Alkylderivv. durch Red. der Acylderivv. mit Zn-Amalgam u. HCl. Alle Verbb. wurden analysiert u. von Leonard auf baktericide Wrkg. untersucht.

Acylderivv.

Säurerest	F.	$Kp._{6-7}$	Säurerest	F.	$Kp._{6-7}$
Amylyl . . .	58,5—60°	190—192°	Dodecylyl .	84—84,5°	237—239°
Hexylyl . . .	54,5—56°	196—198°	Isobutyryl .	67—68,5°	173—175°
Heptylyl . . .	48—50°	204—206°	Isoamylyl .	108—110°	183—185°
Octylyl	62,5—64°	214—216°	Isohexylyl .	76—77,5°	192—194°

n-Nonylylresorcin, $Kp._{12}$ 245—248°. — *n-Decycylresorcin*, $Kp._{10}$ 240—245°. — *n-Undecylylresorcin*, $Kp._{11}$ 255—260°. — *n-Tridecylylresorcin*, $Kp._{11}$ 265—270°. — *Phenylacetylresorcin*, $Kp._{10}$ 220—225°. — *β-Phenylpropionylresorcin*, $Kp._{12}$ 240—245°.

Alkylderivv.

Alkyl	F.	$Kp._{6-7}$	Alkyl	F.	$Kp._{6-7}$
n-Propyl . .	81—82°	—	n-Octyl . . .	74—75°	199—201°
n-Butyl . . .	47—48°	—	n-Dodecyl . .	80—81,5°	224—226°
n-Amyl . . .	71,5—73°	168—170°	Isobutyl . . .	62—63,5°	166—168°
n-Hexyl . . .	67,5—69°	178—180°	Isoamyl . . .	61—62,5°	177—178°
n-Heptyl . .	73—74,5°	186—188°	Isohexyl . . .	70—71,5°	182—183°

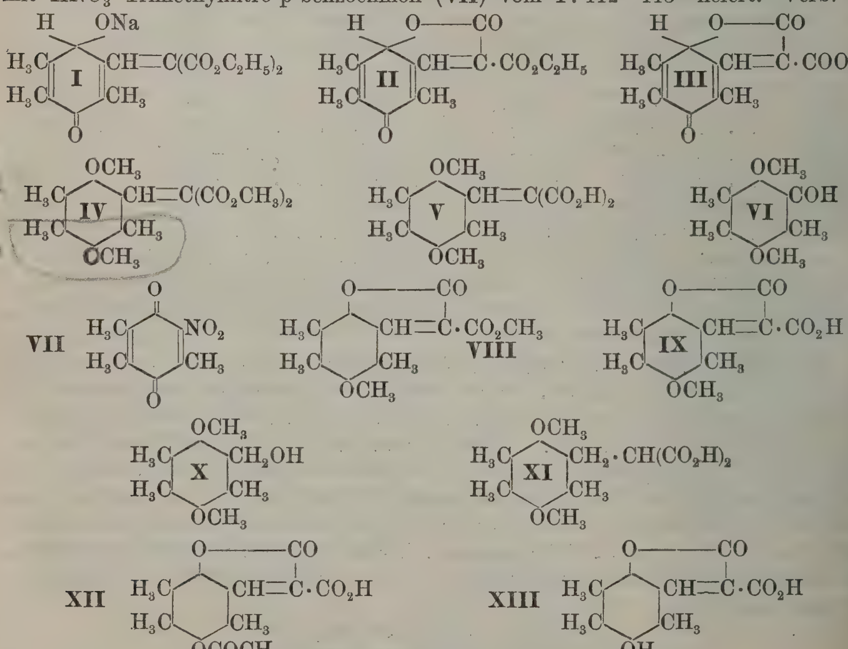
n-Nonylresorcin, $Kp._{10}$ 220—225°. — *n-Decylresorcin*, $Kp._{11}$ 235—240°. — *n-Undecylresorcin*, $Kp._{10}$ 230—235°. — *n-Tridecylresorcin*, $Kp._{12}$ 250—255°. — *β-Phenyläthylresorcin*, $Kp._{11}$ 210—215°. — *β-Phenyl-n-propylresorcin*, $Kp._{16}$ 240—245°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1688—93.) Kindscher.

Lee Irvin Smith und **Frank J. Dobrovolny**, *Die Reaktion zwischen Durochinon und Na-Malonsäureester*. Wird *Durochinon* (*Tetramethyl-p-benzochinon*) mit *Na-Malonsäureester* in absol. A. behandelt, so entsteht *Didurochinon* vom F. 207° u. ein gelbes Prod. vom F. 184°. Ersetzt man den A. durch trockenes Bzl., so kann die B. des polymeren Durochinons vermieden werden, die Rk. erfordert aber wenigstens eine Woche, damit gute Ausbeuten erhalten werden. Als primäres Prod. entsteht ein beständiger, roter Körper (I), der Na enthält u. der mit Säuren in die gelbe Verb. $C_{15}H_{16}O_5$ vom F. 184° übergeht. Verläuft die Rk. in inerter Atmosphäre, so konnte *Hydrodurochinon* nachgewiesen werden, so daß das Chinon selbst das oxydierende Agens ist.

$$2C_{10}H_{12}O_2 + CH_2(COOC_2H_5)_2 \longrightarrow$$
$$C_2H_5OH + C_{10}H_{14}O_2 \text{ (Hydrodurochinon)} + C_{15}H_{16}O_5$$

Dies erklärt auch den langsamen Verlauf der Rk., da das Hydrodurochinon durch den Luftsauerstoff wieder zu Chinon oxydiert werden muß, ehe es mit dem Na-Malonester reagieren kann. Die gelbe Verb. vom F. 184° (II) ist ein Ester, da sie bei der

Hydrolyse eine Säure vom F. 260° liefert, die mit Alkoholen esterifiziert werden kann. Gleiche Ester entstehen, wenn die entsprechenden Ester der Malonsäure mit Durochinon reagieren. Die Verb. **II** enthält eine freie oder enol. Oxygruppe, da sie eine Acetylgruppe bindet. Das Acetylderiv. ist nahezu farblos, so daß durch Bindung der Acetylgruppe eine Änderung der Struktur des gelben Esters (**II**) eingetreten sein muß. Analysen u. Mol.-Gew.-Bestst. lassen erkennen, daß Verb. **II** aus 1 Mol. Malonester u. 1 Mol. Durochinon entstanden ist. Da ein Verlust an CO_2 nicht eingetreten ist, Malonester 2 Carboxylgruppen, Verb. **II** hingegen nur eine freie Carboxylgruppe enthält, so muß ein Lactonring gebildet sein. Die bei der Hydrolyse entstehende Säure **III** vom F. 260° ist einbas., der Lactonring ist also erhalten geblieben, u. löst sich in Alkali mit tiefroter Farbe. Bei der Acetylierung wird eine Oxygruppe fixiert u. es entsteht die farblose einbas. Säure (**XII**). Bei der Methylierung liefert der Ester **II** oder die Säure **III**, je nach den Vers.-Bedingungen, drei verschiedene Methylderivv. 1. Ein farbloses Tetramethylderiv. (**IV**), $C_{17}H_{22}O_6$, vom F. 93°, in dem der Lactonring gesprengt sein muß. 2. Ein Monomethylderiv. (**IX**) vom F. 195°, in dem die gleiche Oxygruppe angegriffen wurde, wie in der Acetylverb. (**XII**), da der Körper farblos u. eine einbas. Säure ist. 3. Ein Dimethylderiv. (**VIII**) vom F. 153—154°, das der Methylester des Monomethylderiv. (**IX**) ist, aus dem es auch hergestellt werden kann. Das Tetramethylderiv. (**IV**) gibt bei der Hydrolyse die Säure **V** vom F. 188°, die bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ Mn-Oxalat, CO_2 u. den weißen, festen Körper **VI** vom F. 85° liefert. Methoxylbestst. ergaben für **VI** 2 Methoxylgruppen. Die Verb. löst sich nicht in Alkalien, wird nicht hydrolysiert u. läßt sich nicht acetylieren. Sie ist somit kein Ester u. keine Oxyverb., sondern ein Dimethyläther, der bei der Oxydation mit HNO_3 Trimethylnitro-p-benzochinon (**VII**) vom F. 112—113° liefert. Verb. **VI**



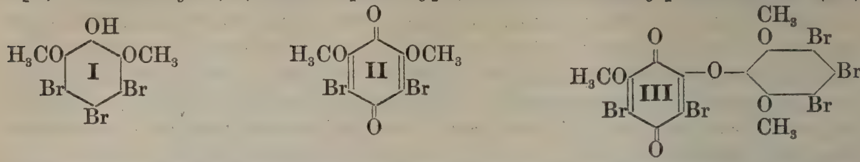
gibt bei der Red. den Alkohol **X**, liefert ein Oxim u. reagiert mit Tollens Reagens positiv. Bei der Red. entsteht aus der Verb. **V** die Säure **XI** u. bei der Hydrolyse mit HJ die gelbe Säure **III** vom F. 260°, wobei also ein Lactonring gebildet sein muß. Die

Struktur der Säure **III** ergibt sich aus folgendem: Sie ist tiefgelb, Verbb. **IV** u. **V** hingegen weiß. Sie löst sich in Alkalien mit roter Farbe, die sich mit wachsender Alkalität vertieft. Da die aus **III** entstehenden Verbb. **XII** u. **IX** farblos sind, so ergibt sich daraus, daß die Säure **III** bei diesen Rkk. in der Enolform (**XIII**) reagiert hat, während ihre gefärbten Ester in der Ketoform vorliegen. Die parachinoide Form wurde von den Vff. angenommen, da orthochinoide Verbb. gewöhnlich rot gefärbt sind u. weil sich die Verbb. **III** analog dem bei der Red. von Anthrachinon entstehenden Oxanthrol verhält.

Versuche: *2-Lacton des 2,5-Dioxy-3,4,6-trimethylbenzalmalonsäureäthylesters* (**II**), $C_{15}H_{16}O_5$. Durch tagelanges Erhitzen von Durochinon u. Na-Malonsäurediäthylester in trockenem Bzl. entsteht die rote Na-Verb. (**I**), die durch Behandeln mit Essig- oder Salzsäure **II** liefert. Verfilzte kleine Nadeln aus Eg. oder A., F. 184—185° unter Zers., unl. in W., Bzl., Ä., Chlf. Wurde die Rk. in N-Atmosphäre vorgenommen u. die Na-Verb. mit Acetylchlorid zers., so konnte im Rk.-Gemisch das Acetylderiv. **XII** u. das *Diacetat des Hydrodurochinons* nachgewiesen werden. Durch Hydrolyse gab dieses Gemisch Verb. **II** u. *Hydrodurochinon*, durch weitere Oxydation mit $FeCl_3$ *Durochinon* u. die Säure **III** vom F. 260°. Wurde der gelbe Ester **II** in trockenem Bzl. mit Na oder Na-Äthylat behandelt, so entstand die rote Na-Verb. **I**. — *2-Lacton der 2,5-Oxy-3,4,6-trimethylbenzalmalonsäure* (**III**), $C_{13}H_{12}O_5$. Durch Hydrolyse von **II** mit starker Säure oder Alkali. Kleine, stumpfe, gelbe, prismat. Nadeln aus Eg., F. 260° unter Zers., unl. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmm., l. in Alkalien mit roter Farbe. *NH_4-Salz*, Nadeln. *Ag-Salz*, grüngelbes Pulver. *Anilid*. Aus **III** mit Thionylchlorid u. Anilin. Amorphes, gelbes Pulver, F. oberhalb 200° unter Zers. *Acetylderiv.* $C_{15}H_{14}O_6$. Kleine, dünne, farblose Nadeln aus Eg., F. 218°. *Methylester*, $C_{14}H_{14}O_5$. Gelbe Krystalle, F. 214°. Gibt bei der Acetylierung ein farbloses *Acetylderiv.*, $C_{16}H_{16}O_5$, F. 190°. *Äthylester* vgl. **II**. Acetylierung liefert farblose Nadeln des *Acetylderiv.* vom F. 177°. *n-Propylester*, gelb, F. 175°. Acetylierung gibt ein farbloses *Acetylderiv.* vom F. 179°. *Isopropylester*, gelb, F. 170°. *n-Butylester*, gelb, F. 168° mit farblosem *Acetylderiv.* vom F. 134°. *Isoamylester*, gelb, F. 149°. *Glycerinester*, gelb, F. 155° unter Zers. *Äthylenchlorhydrinester*, gelbe Nadeln, F. 229°. *Äthylenbromhydrinester*, gelb, F. 234 bis 236° unter Zers. — *2-Lacton der 2-Oxy-5-methoxy-3,4,6-trimethylbenzalmalonsäure* (**IX**), $C_{14}H_{14}O_5$. Durch Methylierung von **III** in alkal. oder neutraler Lsg. Lange, dünne, farblose Nadeln aus Eg., F. 195°, l. in Alkalien mit blaßgelber Farbe. *Ag-Salz*, schwach gelb. *Methylester* (**VIII**), blaßgelb, F. 153—154°. *Äthylester*, farblos, F. 108°. — *2,5-Dimethoxy-3,4,6-trimethylbenzalmalonsäuredimethylester* (**IV**), $C_{17}H_{22}O_6$. Durch Methylieren von **III**. Kurze farblose Prismen aus verd. Methylalkohol, F. 93°; aus A., F. 88—89°. — *2,5-Dimethoxy-3,4,6-trimethylbenzalmalonsäure* (**V**), $C_{15}H_{18}O_6$. Durch Verseifen von **IV**. Lange, stumpfe, farblose Nadeln aus verd. A., F. 188° unter Zers. Durch Alkalischmelze von **V** entsteht das Monomethylderiv. **IX** vom F. 195°, durch Behandeln mit HJ die gelbe Säure **III**. *Ag-Salz* wl. in W. — *2,5-Dimethoxy-3,4,6-trimethylbenzylmalonsäure* (**XI**), $C_{15}H_{20}O_6$. Durch Red. von **V** mit Zn in Eg., weißer Nd. vom F. 154—155°. — *2,5-Dimethoxy-3,4,6-trimethylbenzaldehyd* (**VI**), $C_{12}H_{16}O_3$. Durch Oxydation von **V** mit $KMnO_4$ in Na-Dicarbonatlsg. Gelbe Platten aus verd. Methylalkohol, F. 84—85°. Verliert im Dunkeln die gelbe Farbe, die im Sonnenlicht wiederkehrt. *Oxim*, $C_{12}H_{17}O_3N$, blaßgelbe Prismen aus verd. Methylalkohol, F. 132—134°. — *2,5-Dimethoxy-3,4,6-trimethylbenzylalkohol* (**X**), $C_{12}H_{18}O_3$. Durch Red. von **VI** mit Na-Amalgam. Weiße Krystalle aus verd. Methylalkohol, F. 115—116°. Oxydation liefert **VI** zurück. *Essigsäureester*, weiße Nadeln, F. 65—66°. — *Trimethylnitro-p-benzochinon* (**VII**). Bei der Oxydation von **VI** mit konz. HNO_3. Gelbe, glitzernde Blättchen aus verd. A., F. 112—113°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1693—1709.) Ki.

W. H. Hunter und **Arthur A. Levine**, *Die Oxydation von Tribrom- und Trichlorderivaten des Pyrogallol-1,3-dimethyläthers. 4,5,6-Tribrompyrogallol-1,3-dimethyl-*

äther (I) gibt bei der Oxydation *3,5-Dibrom-2,6-dimethoxy-p-benzochinon* (II) u. *2-[2',6'-Dimethoxy-3',4',5'-tribromphenoxy]-3,5-dibrom-6-methoxy-p-benzochinon* (III).



4,5,6-Trichlorpyrogallol-1,3-dimethyläther gibt analoge Oxydationsprodd. Die Oxydation mit CrO_3 in 50% Essigsäure liefert außerdem geringe Mengen eines nicht näher untersuchten, farblosen Prod. (IV). Über die Menge der erhaltenen Prodd. bei Anwendung verschiedener Oxydationsmittel gibt folgende Tabelle Aufschluß:

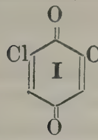
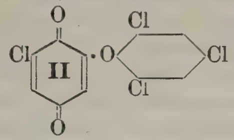
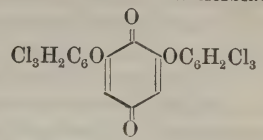
Oxydationsmittel	Prod.	Ausbeute %
CrO_3 in Eg.	II	30
CrO_3 in 50%ig. Essigsäure	III	40
CrO_3 in 50%ig. Essigsäure (60°)	III (IV)	40
PbO_2 in Eg.	III (IV)	60
$NaNO_2$ in Eg.	III	25
PbO_2 in Bzl.	III	70

Versuche: *Syringasäure.* Durch Erhitzen von *3,4,5-Trimethoxybenzoesäure* mit HBr. Ausbeute 75%. — *Pyrogallol-1,3-dimethyläther.* Durch Erhitzen von Syringasäure. Ausbeute 70%. — *4,5,6-Tribrompyrogallol-1,3-dimethyläther* (I). Durch Bromierung des Pyrogalloldimethyläthers in CS_2. Farblose lange Nadeln aus A., F. 133,5°, unl. in W. u. Lg. *Na-Salz*, schuppenartige Krystalle mit $4H_2O$. *Benzoat*, $C_{15}H_{11}O_4Br_3$. Farblose Schuppen aus verd. A., F. 129—130°, unl. in W. u. Lg. *Acetat*, $C_{10}H_9O_4Br_3$. Schuppen aus verd. A., F. 113—114°. — *4,5,6-Trichlorpyrogallol-1,3-dimethyläther*, $C_8H_7O_3Cl_3$. B. analog I. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 121,5°, unl. in W. *Benzoat*, $C_{15}H_{11}O_4Cl_3$. Farblose Schuppen aus verd. A., F. 103—104°. *Acetat*, $C_{10}H_9O_4Cl_3$. Farblose Platten aus verd. A., F. 102—103°. — *2,6-Dimethoxy-3,5-dibrom-p-benzochinon* (II), $C_8H_6O_4Br_2$. Durch Oxydation von I. Rote Platten aus Eg., F. 174°. — *2,6-Dimethoxy-3,5-dibromhydrochinon.* Durch Red. von II. F. 158°. *Diacetat.* Platten aus verd. A., F. 100—101°. — *2-[2',6'-Dimethoxy-3',4',5'-tribromphenoxy]-3,5-dibrom-6-methoxy-p-benzochinon* (III), $C_{15}H_9O_6Br_5$. Durch Oxydation von I. Rote Nadeln aus Eg., F. 214°. Red. ergibt das *Hydrochinon von III.* Ölig. *Acetat*, $C_{19}H_{15}O_8Br_5$. Weiße Blättchen aus verd. Essigsäure, F. 150,5—151,5°. — *3,5-Dichlor-2,6-dimethoxy-p-benzochinon*, $C_8H_6O_4Cl_2$. B. analog II. Rote Schuppen, F. 155,5°. Liefert bei der Red. ein *Hydrochinon*, F. 157—158°. *Diacetat des Hydrochinons.* Platten aus verd. A., F. 75°. — *2-[2',6'-Dimethoxy-3',4',5'-trichlorphenoxy]-3,5-dichlor-6-methoxy-p-benzochinon*, $C_{15}H_9O_6Cl_5$. B. analog III. Tiefrote Nadeln, F. 211°. Daneben entsteht eine weiße Verb. in kleinen Mengen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1608—14.) Kind.

W. H. Hunter und **Minerva Morse**, *Die Oxydation von Trichlorphenol.* (Vgl. vorst. Referat.) Die Einw. von Stickoxyden auf *s. Trichlorphenol* führte zu weitgehender Zers. Die Oxydation mit CrO_3 in Eg. ergab *2,6-Dichlorchinon* (I) u. *2-[2',4',6'-Trichlorphenoxy]-6-chlor-p-benzochinon* (II). Die Trennung beider Körper gelang durch Sublimation. Oxydation des Trichlorphenols mit PbO_2 in trockenem Bzl. lieferte neben I u. II noch *2,6-Di-[2',4',6'-trichlorphenoxy]-p-benzochinon* (III) u. eine amorphe Substanz, die nicht weiter untersucht wurde. Trichlorphenol mit PbO_2 in Eg. oxydiert, ergab nur Verb. II.

Versuche: *2,6-Dichlor-p-benzochinon* (I), $C_6H_2O_2Cl_2$. Lange Nadeln, F. 121°. — *2-[2',4',6'-Trichlorphenoxy]-6-chlor-p-benzochinon* (II), $C_{12}H_4O_3Cl_4$. Hellgelbe Nadeln, F. 134—135°, swl. in A., Ä. u. Eg., unl. in Lg., l. in Alkalien unter Zers. — *2-[2',4',6'-Trichlorphenoxy]-6-chlorhydrochinon*, $C_{12}H_6O_3Cl_4$. Durch Red. von II mit SO_2. Weiße

Nadeln aus Chlf., F. 169°. Oxydation mit PbO_2 in Eg. liefert Chinon **II** zurück. — *2-[2',4',6'-Trichlorphenoxy]-5-anilino-6-chlor-p-benzochinon,* $C_{18}H_9O_3NCl_4$. Beim Erhitzen von **II** mit Anilin in Ggw. von HCl. Rote Nadeln aus Chlf. + A.; F. 194°; ll. in Chlf., Ä., Bzl.; l. in A.; unl. in wss. Alkalien, l. in alkoh. Alkalien mit tiefblauer

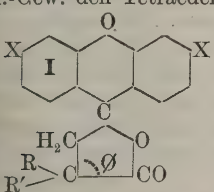
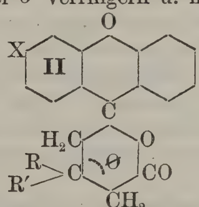
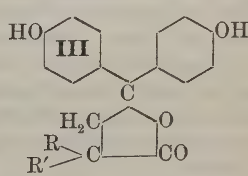
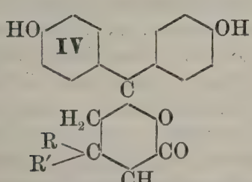
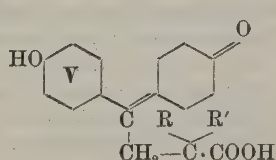
Farbe. Red. mit $SnCl_2$ in HCl ergab ein *Hydrochinon,* $C_{18}H_{11}O_3NCl_4$, F. 156°, das mit Essigsäureanhydrid ein amorphes *Triacetat,* $C_{24}H_{17}O_6NCl_4$, lieferte. — *2,5-Dianilino-6-chlor-p-benzochinon,* $C_{18}H_{13}O_2NCl$. Durch Erhitzen von **II** mit Anilin in A., F. 263°. — *2-[2',4',6'-Trichlorphenoxy]-5-methylanilino-6-chlor-p-benzochinon,* $C_{19}H_{11}O_3NCl_4$. Durch Erhitzen von **II** mit Methylanilin u. HCl. Dunkelblaue Nadeln aus A. + Chlf., F. 164°. — *2,6-Di-[2',4',6'-trichlorphenoxy]-p-benzochinon,* $C_{18}H_6O_4Cl_4$. Tiefgelbe, warzenartige Krystalle, F. 245°. Gibt bei der Red. mit $SnCl_2$ in HCl eine *Verb.* $C_{18}H_8O_4Cl_6$, farblose Nadeln vom F. 235°, die mit Essigsäureanhydrid ein in farblosen Nadeln krystallisierendes *Diacetat,* $C_{22}H_{12}O_6Cl_6$, vom F. 238° liefert. — *2,5-Dianilino-6-[2',4',6'-trichlorphenoxy]-p-benzochinon,* $C_{24}H_{15}O_3N_2Cl_3$. Durch Erhitzen von **III** mit Anilin, F. 189°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1615—24.) Kindscher.

Leonard James Goldsworthy, *Die Reaktionsfähigkeit von Alkyljodiden mit Natriumbenzylalkoholat. Eine Kritik.* Haywood (Journ. Chem. Soc. London **121**. 1904; C. **1923**. I. 1273) hat die Reaktionsfähigkeit von Alkyljodiden mit *Na-Benzylalkoholat* u. den Einfluß der Temp. auf diese Rk. untersucht. Die Unterss. wurden mit $^1/_5$-n. Lsgg. der Komponenten in A. ausgeführt. Vf. weist nunmehr nach, daß unter diesen Umständen sich infolge von Alkoholyse lediglich die Rk.:

$$C_2H_5ONa + RJ = NaJ + C_2H_5OR$$

abspielt u. daß die von Haywood gemessenen Geschwindigkeitskoeffizienten sich auf diese Rk. beziehen. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1102—04. Rangoon, Birma, Indien.) Taube.

Sikhibhushan Dutt, *Ringkettentautomerie.* XV. *Phenolsuccineine und -glutareine.* (XIV. vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 1072; C. **1925**. II. 806.) Dutt u. Thorpe (Journ. Chem. Soc. London **125**. 2524; C. **1925**. I. 842) haben gezeigt, daß in den Fluoresceinen u. Rhodaminen die Substituenten *R* u. *R'* (**I** u. **II**) mit wachsendem Mol.-Gew. den Tetraederwinkel θ verringern u. hierdurch die Stabilität des Lacton-

ringes erhöhen, u. daß demzufolge die Menge der durch Einw. von Alkalien u. Säuren entstehenden gefärbten chinoiden Verbb. zurückgeht. Vf. beschreibt in der vorliegenden

Arbeit die *Phenolsuccineine* (III) u. *Phenolglutareine* (IV), in denen $RR' = HH$, CH_3CH_3, $CH_3C_2H_5$, $C_2H_5C_2H_5$ u. Cyclohexan bedeuten. Die Messungen der Maximalabsorption stehen in Einklang mit der obigen Anschauung. Die Verbb. sind farblose Substanzen, welche in Alkalien gel. unter B. von V rötliche Färbungen aufweisen. Mit überschüssigem Alkali entstehen wie beim Phenolphthalein Carbinolsalze (vgl. GREEN u. PERKIN, Journ. Chem. Soc. London **85**. 398 [1904]).

Versuche. Bernsteinsäure gibt mit Phenol u. $SnCl_4$ 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt *Phenolsuccinein*, mit PAe. gefällt F. 252°. Ebenso aus as-Dimethylbernsteinsäure *Phenol-as-dimethylsuccinein*, aus A. F. 225°; ferner *Phenol-as-methyläthylsuccinein*, F. 192°, *Phenol-as-diäthylsuccinein*, F. 260°, u. *Phenol-as-cyclohexansuccinein*, F. 257°. Wie oben aus Glutarsäure, Phenol u. $SnCl_4$ *Phenolglutarein*, aus A. + Lg. farblose Nadeln vom F. 145—147°, *chinoide Form*, $C_{17}H_{16}O_4$, aus Ä. rote Prismen, Zers. ohne F. u. *Carbinolform*, $C_{17}H_{18}O_5$, aus verd. A. F. 220°. Ferner: *Phenol-β-methylglutarein*, F. 249°, instabiles *Carbinol*; *Phenol-β,β-dimethylglutarein*, aus Ä. oder verd. A. F. 185°; *Phenol-β,β-methyläthylglutarein*, F. 164—165°; *Phenol-β,β-diäthylglutarein*, F. 181° u. *Phenol-β-cyclohexanglutarein*, F. 135°. Die Verbb. sind l. in A., Aceton, Eg. u. Bzl., unl. in W. u. Lg. Die Maximalabsorptionen der Lsgg. in wss. Alkali sind in Tabellen angeführt. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1132 bis 1139. South Kensington, Imp. Coll. für Wiss. u. Techn.) TAUBE.

Henry Gilman und **James E. Kirby**, *Die Reaktion zwischen Benzhydrylmagnesiumchlorid und Dimethylsulfat.* Dimethylsulfat reagiert mit Benzhydryl-MgCl unter B. von *a. Diphenyläthan*:

$$2(C_6H_5)_2CH \cdot MgCl + (CH_3)_2SO_4 = 2(C_6H_5)_2CHCH_3 + MgSO_4 + MgCl_2.$$

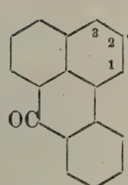
Die Rk. geht aber nur in begrenztem Umfange vor sich, daneben entstehen 95% *Tetraphenyläthan*. Es wurde beobachtet, daß Dimethylsulfat, wenn es mit Benzhydrylchlorid gemischt ist, die Rk. zwischen dem Chlorid u. Mg hemmt. Wird aber die Rk. zwischen dem Chlorid u. Mg schnell durchgeführt u. Dimethylsulfat hinzugefügt, bevor die Umwandlung zu Tetraphenyläthan vollständig ist, so entsteht das erwartete *a.* Diphenyläthan in kleinen Mengen. — *Benzhydrylchlorid*, beim langsamen Hinzufügen von *Thionylchlorid* zu *Benzhydrol* in Toluol u. 2½-std. Kochen der Mischung am Rückflußkühler. F. 18°, $Kp._{13}$ 161—162°. Ausbeute 93,3%. — *Benzhydryl-MgCl* u. *Dimethylsulfat*. Benzhydrylchlorid in trockenem Ä. wurde in 20—25 Minuten zu Mg in Ä. in Ggw. eines kleinen J-Krystalls zugefügt. Rk. trat sofort ein unter B. eines schweren weißen Nd. von *Tetraphenyläthan*. Auf Zusatz von Dimethylsulfat trat leichte Erwärmung ein. Das Rk.-Gemisch wurde geschüttelt u. 4 Stdn. am Rückflußkühler behandelt. Nach Stehen über Nacht wurde k. verd. HCl zugefügt. Die Ä.-Lsg. gab nach Verdunsten u. Vakuumdest. ein Öl vom $Kp._{20}$ 148—153°, das als *a. Diphenyläthan* erkannt wurde. — *Benzhydrylchlorid*, CO_2 *u. Mg*. Nachdem die Rk. zwischen einer kleinen Menge des Chlorids mit Mg in trockenem Ä. eingesetzt hatte, wurde CO_2 über die Oberfläche geleitet u. die Hauptmenge des Chlorids zugefügt. Es wurden 32,5% *Diphenylessigsäure* erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1733—36.) KINDSCHER.

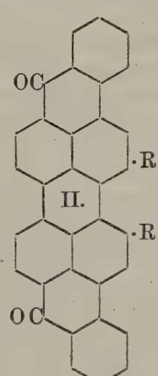
Charles Moureu, **Charles Dufraisse** und **Paul Marshall Dean**, *Über einen farbigen Kohlenwasserstoff: das Rubren.* Das von MOUREU u. Mitarbeitern (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 1412; C. **1925**. I. 491 u. vorangehend) beschriebene *Phenyläthinyldiphenylmethylchlorid*, $C_6H_5 \cdot C⋮C \cdot C(C_6H_5)_2Cl$, gibt das Cl nicht nur unter dem Einfluß hydrolysierender Agenzien ab (l. c.), sondern vermag auch aus seinem Mol. allein HCl abzuspalten. Der H muß demnach einem C_6H_5 entnommen werden. Die Rk. verläuft, wie zu erwarten, kompliziert, doch gelang es, einen wohldefinierten KW-stoff zu isolieren, welchen Vff. wegen seiner Färbung *Rubren* nennen. Man erhitzt sehr reines Chlorid im Vakuum (Ölbad), wobei es erst schm. (71°), dann HCl entwickelt, besonders stark bei ca. 100°, u. die M. eine dunkelrote Färbung an-

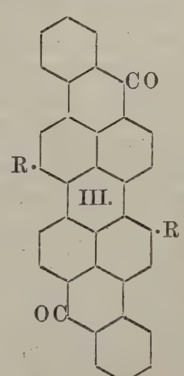
nimmt. Nach 2-std. Erhitzen auf 120° wäscht man die zerriebene harzige M. mit Ä. u. reinigt sie mehrmals aus Bzl. + Lg. (Kp. über 100°), indem man das meiste Bzl. im Vakuum verdampft. Ausbeute ca. 25%. (Aus den harzigen Rückständen wurden gelbe Krystalle vom F. ca. 450° isoliert.) Das Rubren bildet prächtige orangerote Krystalle, F. 331° (bloc), zl. in Bzl., weniger in CS_2, Pyridin, Äthylenbromid, Chlor- u. Brombenzol, swl. in Ä., A., unl. in Eg. Sämtliche Lsgg. (außer die in Nitrobenzol) fluorescieren intensiv gelb. Die verd. Bzl.-Lsg. zeigt 3 Absorptionsbanden im Grün, Blau u. Violett, die konz. Lsg. nur eine Bande von Grün bis Violett. Die Lsgg. sind im Dunkeln auch an der Luft, im Licht nur unter Luftabschluß haltbar, nehmen an Licht u. Luft schnell O auf unter Entfärbung u. Verlust der Fluorescenz. — Die Lsg. in Chlf. addiert 2 Br_2 unter Entfärbung u. B. verschiedener Bromide von bemerkenswert hohen FF. Eines zeigt F. ca. 460°, ein anderes F. ca. 500°, u. zwar ohne jede Zers., so daß aus der Schmelze die schönsten Krystalle erhalten werden können. Die Bromide sind fast unl., das Prod. vom F. 500° konnte nur aus sd. Naphthalin krystallisiert werden. — Mit HJ u. P in Eg. liefert Rubren unter Entfärbung ein krystallisiertes Prod. vom F. ca. 180°. — Analyse u. kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Bzl. (gefunden 485) führen zu der Formel $C_{42}H_{28}$. In Äthylenbromid wurde ein Mol.-Gew. von nur 364 gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1440—43.) LB.

E. Georgeacopol, *Darstellung von Violanthronfarbstoffen aus Naphthofluorenonen.* (Vgl. SCHAARSCHMIDT u. GEORGEACOPOL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**. 294. **51**. 1082; C. **1917**. I. 646. **1918**. II. 452.) Schon l. c. war kurz mitgeteilt worden, daß sich *1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure* u. *Bz-2-Benzoyl-1,9-benzanthron* (nach I.) in der Kalischmelze zu *Violanthronfarbstoffen* (II.) u., wenn man in die Verbb. I. Halogen in Bz-3 einführt, zu *Isoviolanthronfarbstoffen* (III.) kondensieren lassen. Vf. beschreibt Darst. u. Eigenschaften dieser Farbstoffe. Man gelangt auch direkt zu den Farbstoffen II., wenn man die 1-Derivv. des *3,4-Benzofluorenons* (l. c.) der Kalischmelze bei so hoher Temp. unterwirft, daß sämtliche Reaktionsstufen in einer einzigen Operation durchlaufen werden. — Die Farbstoffe besitzen die bekannten Eigenschaften (Schwerlöslichkeit, Verküpbarkeit usw.) dieser Gruppe u. kommen am besten in Pastenform zur Verwendung. Die violetten Nuancen der Farbstoffe II. nehmen einen lila Ton an, wenn die Farbstoffe bei hohen Tempp. dargestellt werden. Die Farbstoffe III. färben rein blau. Sämtliche Färbungen zeichnen sich durch hervorragende Chlorechtheit aus.

I.







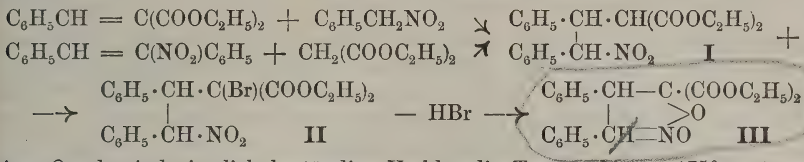
V e r s u c h e. Darst. der Ausgangsmaterialien vgl. l. c. — *Violanthron-Bz-2,2-dicarbonsäure*, $C_{36}H_{16}O_6$ (II., R = CO_2H). In Lsg. von 80 g KOH in 80 ccm A. bei 185° allmählich 10 g Benzanthroncarbonsäure (I., R = CO_2H) eintragen, in 1/4 Stde. auf 200° erhitzen, in W. lösen, Leukofarbstoff (entstanden durch den bei

der Rk. abgespaltenen H) durch Einblasen von Luft in die sd. Lsg. oxydieren. Ausbeute ca. 66%. Blauschwarze Kryställchen aus Chinolin, meist unl. H_2SO_4-Lsg. blau. Alkal. Hydrosulfitküpe intensiv blau, färbt Pflanzenfaser dunkelblau. — *Bz-2,2-Dibenzoylviolanthron*, $C_{48}H_{24}O_4$ (II., R = COC_6H_5). Ebenso aus Benzoylbenzanthron (I., R = COC_6H_5). Anfangstemp. 160°, dann 200° (1/2 Stde.). Reinigung durch Hydrosulfitküpe u. aus Chinolin. Ausbeute 71%. Dunkelviolettes Pulver, unl. in Säuren u. Laugen. H_2SO_4-Lsg. tiefviolett. Küpe u. Färbung auf Pflanzenfaser blauviolett. — *Bz-3-Brom-2-benzoyl-1,9-benzanthron* (nach I.). 1-Phenylnaphthalin-2',3-dicarbonsäure wird mit 1 Br_2 in Eg. (+ Spur J) allmählich zum Kochen erhitzt, schließlich in W. gegossen, Prod. (graue Krystalle aus Nitrobenzol, F. 282°) in das Säurechlorid übergeführt u. mit Bzl. u. $AlCl_3$ kondensiert (l. c.). — *Bz-2,2-Dibenzoylisoviolanthron* (III., R = COC_6H_5). Aus dem vorigen durch Kalischmelze, erst 145°, dann 165° (1/2 Stde.). Ausbeute ca. 60%. Violettschwarzes Pulver, aus Chinolin krystallisierbar. H_2SO_4-Lsg. intensiv blau. Küpe u. Färbung auf Pflanzenfaser rein blau. — Trägt man 1-Benzoyl-3,4-benzofluorenon bei 310° schnell in die 8-fache Menge KOH ein u. erhitzt noch 5 Min. auf 330°, so erhält man einen dunkelvioletten Farbstoff, unl. in Säuren u. Laugen. H_2SO_4-Lsg. violett. Küpe violettlila, Färbung auf Pflanzenfaser je nach Konz. rotviolett bis violettblau. — *Violanthron*, $C_{34}H_{16}O_2$ (II., R = H). Ebenso aus 3,4-Benzofluorenon-1-carbonsäure (360°, ca. 1 Stde.). Küpe blauviolett, Färbung auf Baumwolle hellblau bis violett. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucuresti **28**. 3—18. Bukarest, Univ.) LINDENBAUM.

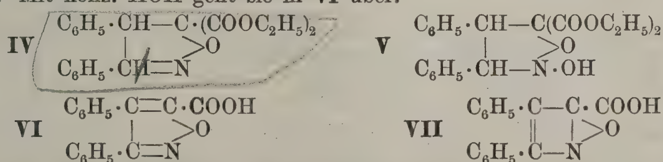
Itizo Kasiwagi, *Über Derivate des Furfurols. I. Kondensation des Furfurols mit aliphatischen Ketonen.* Über die Kondensation des *Furfurols* mit aliphat. Ketonen ist — von der mit Aceton abgesehen — wenig bekannt. Man erhält, wie zu erwarten, α,β-ungesätt. Ketone, wahrscheinlich über die entsprechenden Ketole als Zwischenprodd. Zur Darst. gibt man zur Lsg. von 0,1 g-Mol. Furfurol u. 0,3 g-Mol. Keton in W. oder verd. A. (je nach Löslichkeit des Ketons) 10 g 10%ig. NaOH, schüttelt 6—7 Stdn. u. äthert aus, event. nach Neutralisation. — *1-Furylbuten-(1)-on-(3)*, $C_4H_3O\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. Mit Aceton. — *1-Furylbutanon-(3)*, $C_4H_3O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. Aus dem vorigen mit Na-Amalgam. $D.^{25}{}_4$ 1,026, $n_D{}^{25} = 1,470$. — *1,5-Difurylpentadien-(1,4)-on-(3)*, $C_4H_3O\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_4H_3O$. Aus 1 Mol. Aceton u. 2 Moll. Furfurol. — *1-Furylpenten-(1)-on-(3)*, $C_4H_3O\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_2H_5$. [Vielleicht auch $C_4H_3O\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$.] Mit Methyläthylketon. Hellgelbes, stark lichtbrechendes Öl, $Kp._2$ 90—95°, $Kp._{15}$ 126°, Kp. 234—235°, $D.^{25}{}_4$ 1,068, $n_D{}^{25} = 1,627$ (Exaltation 8,0). Färbt sich bald rotbraun. Gibt keine Bisulfitverb. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{13}O_2N_3$, aus A., gelblich, krystallin., F. 201,5—202,5°. — *1-Furylpentanon-(3)*, $C_4H_3O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5$, angenehm riechendes Öl, Kp. 206—208°, $Kp._{10}$ 88°, $D.^{25}{}_4$ 1,003, $n_D{}^{25} = 1,468$. Gibt keine Bisulfitverb. u. kein Semicarbazon. — *1-Furyl-2-methylpenten-(1)-on-(3)*, $C_4H_3O\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot C_2H_5$. Mit Diäthylketon. Gelbliches Öl, $Kp._{12}$ 135°, $D.^{25}{}_4$ 1,052, $n_D{}^{25} = 1,557$ (Exaltation 4,1). — *Semicarbazon*, F. 175—176°. — *1-Furyl-2-methylpentanon-(3)*, $C_4H_3O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot C_2H_5$, fruchtartig riechendes Öl, $Kp._{13}$ 93—100°, $D.^{25}{}_4$ 0,995, $n_D{}^{25} = 1,466$ (Depression 0,7). Gibt keine Bisulfitverb. — *1-Furyl-4-methylpenten-(1)-on-(3)*, $C_4H_3O\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH\cdot(CH_3)_2$. Mit Methylisopropylketon. Gelbliches, nach Orangen riechendes Öl, $Kp._{18}$ 133—136°, $D.^{25}{}_4$ 1,0199, $n_D{}^{25} = 1,557$ (Exaltation 5,4). Gibt keine Bisulfitverb. — *1-Furyl-4,4-dimethylpenten-(1)-on-(3)*, $C_4H_3O\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. Mit Pinakolin (dargestellt durch Leiten von Pinakondampf über ThO_2 bei 250°). Gelbes, nach Orangen riechendes Öl, $Kp._{35}$ 145—147°, $D.^{25}{}_4$ 1,007, $n_D{}^{25} = 1,548$ (Exaltation 5,8). Gibt keine Bisulfitverb. u. kein Semicarbazon. — Campher kondensiert sich mit Furfurol weder nach obigem Verf. noch mittels $NaOC_2H_5$, sondern nur mittels NH_2Na (WOLFF, Ann. de Chimie [9] **20**. 83; C. **1924**. I. 2363). — Die starken Exaltationen rühren von den gehäuften Konjugationen her. Zwischen Exaltation u. Lichtabsorption

scheinen enge Beziehungen zu bestehen. (Bull. Chem. Soc. Japan **1**. 90—95. Yokohama, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

E. P. Kohler und **G. R. Barrett**, *Isoxazolinoxyde*. V. *Carboxylderivate*. (IV. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 3030; C. **1926**. I. 1651.) Isoxazolinoxyde, die Carboxylgruppen an den C-Atomen des Ringes enthalten, können folgendermaßen erhalten werden:



Diese Oxyde sind ziemlich beständige Verbb., die Tempp. bis ca. 175° vertragen u. keine Neigung zu Umlagerung in ungesätt. Nitroverbb. mit offener Kette zeigen. Wie andere Isoxazolinoxyde, Furoxane u. Azoxyverbb. spalten sie aus PCl_5 Chlor ab u. werden zu *Isoxazolinderivv.* (**IV**) reduziert, die mit Oxydationsmitteln wieder in die Oxyde übergehen. Reduktionsmittel führen die Isoxazolinoxyde in *Oxyisoxazolidine* (**V**) über, in denen der H an der Hydroxylgruppe durch Cu ersetzbar ist. Bei der Hydrolyse liefert **III** eine zweibas. unbeständige Säure **V**, die in h. W. langsam W. u. CO_2 verliert u. in eine einbas. *Isoxazolsäure* **VI** übergeht. Daneben entsteht in geringer Menge eine Säure, die ein charakterist. Cu-Salz liefert u. vermutlich der Formel **VII** entspricht. Mit konz. KOH geht sie in **VI** über.



Versuche: *β,γ-Diphenyl-γ-nitroäthylmalonsäurediäthylester* (**I**), $C_{21}H_{23}O_6N$. Aus *Benzalmalonester* u. *Phenylnitromethan* in Ggw. von C_2H_5ONa. Derbe Nadeln aus A.; F. 132°; l. in Bzl. u. Aceton, wl. in Ä. u. h. A., swl. in k. A. Daneben entsteht *Triphenylisoxazolinoxyd*, von dem **I** durch Umkrystallisieren aus A. befreit werden kann. — *β,γ-Diphenyl-γ-nitroäthylmalonsäuredimethylester*, $C_{19}H_{19}O_6N$. Aus *Nitrostilben* u. Dimethylmalonat in Ggw. von CH_3ONa. Feine Nadeln aus Methylalkohol; F. 140°. — *α-Brom-β,γ-diphenyl-γ-nitroäthylmalonsäurediäthylester* (**II**), $C_{21}H_{22}\cdot O_6NBr$. Durch Bromierung von **I**. Kräftige Nadeln aus A., F. 74—75°, l. in CCl_4, h. A., swl. in k. A. — *α-Brom-β,γ-diphenyl-γ-nitroäthylmalonsäuredimethylester*, $C_{19}H_{18}O_6NBr$. Darst. analog **II**. Prismen oder Tafeln aus Methylalkohol, F. 125°. — *3,4-Diphenylisoxazolinoxyddicarbonsäurediäthylester* (**III**), $C_{21}H_{21}O_6N$. Aus **II** durch Kochen mit K-Acetat in absol. A. Dicke Nadeln aus A., F. 107—108°. — *3,4-Diphenylisoxazolinoxyddicarbonsäuredimethylester*, $C_{19}H_{17}O_6N$. Darst. analog **III**. Flache Nadeln aus Methylalkohol, F. 144°. — *3,4-Diphenylisoxazolinoxyddicarbonsäure*, $C_{17}H_{13}O_6N + H_2O$. Durch Hydrolyse von **III**. Kleine farblose Nadeln. F. ca. 130° unter Zers. u. B. eines roten Öls, sowie eines Gemischs farbloser Säuren, aus denen die *3,4-Diphenylisoxazolcarbonsäure* (**VI**) u. eine nicht näher untersuchte Säure vom F. 158° isoliert werden konnte. — *Säure* **VII**, $C_{16}H_{11}O_3N$. Aus **II** durch Erhitzen mit K-Acetat in gewöhnlichem A. Farblose Nadeln aus A., F. ca. 172° unter Zers. Geht beim Stehen in wss. KOH in Säure **VI** über. *Cu-Salz* gelb. — *3,4-Diphenylisoxazolin-5,5-dicarbonsäuredimethylester*, $C_{19}H_{17}O_5N$ (**IV**). Aus **III** u. PCl_5. Dicke, glänzende Platten, F. 158°, ll. in Aceton, l. in Methylalkohol, wl. in Ä. Durch Oxydation mit H_2O_2 wird das Isoxazolinoxyd **III** zurückgebildet. — *3,4-Diphenylisoxazolin-5,5-dicarbonsäure*, $C_{17}H_{13}\cdot O_5N$. Durch Hydrolyse von **IV**. Ll. in Ä. Krystallisiert in Ä.-haltigen Nadeln oder

W.-haltigen Tafeln. Beide Formen schmelzen bei ca. 120°, dann werden sie wieder fest, um schließlich bei ca. 166° unter Zers. zu schmelzen (F. der wasserfreien Form). — *Oxyisoxazolidin* V, $C_{21}H_{23}O_6N$. Durch Red. von **III** mit Zn oder NaJ in Essigsäure. 2 Formen. Aus Ä. + PAe., feine Nadeln, F. 140°, aus A. viel derbere Nadeln, F. 125°. *Cu-Verb.* Dünne violette Nadeln aus Bzl. + Ä., F. ca. 225° unter Zers. *Acetat.* Durch Acetylierung von V. Farblose Prismen aus Essigsäure. F. 86—87°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1770—77.) Kindscher.

J. B. Conant, L. F. Small und **A. W. Sloan**, *Die Dissoziation substituierter Dixanthyle in freie Radikale.* III. *Die Wirksamkeit sekundärer Alkylgruppen als Dissoziationsbeförderer.* Conant u. Sloan (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 572; C. **1926**. I. 1812) haben gezeigt, daß Dixanthyl (**I**; R = H) nicht die Eigenschaften eines dissoziierenden Äthans zeigt, während dies bei manchen seiner Derivv. der Fall ist (vgl. nebenst. Formel). Die Alkyle (R) konnten hinsichtlich ihrer Wirksamkeit auf die Dissoziationsfähigkeit der Dixanthylderivv. in 3 Klassen eingeteilt werden. Alkyle der Klasse 1 bilden Verbb., deren Lsgg. bei 25° stark gefärbt sind u. fast augenblicklich O unter B. von Peroxyden absorbieren. Die Lsgg. von Alkylverbb. der 2. Klasse färben sich erst beim Erwärmen auf 80—100°, obgleich die O-Aufnahme selbst bei 25° sehr schnell verläuft. Alkyle der Klasse III bilden Verbb., die mit O sehr langsam reagieren u. deren Lsgg. sich nur färben, wenn sie auf ca. 140° erhitzt werden.

$$\text{I}\quad O{<}{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}\overset{R}{C}-\underset{R}{C}{<}{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}O$$

In vorliegender Arbeit wurden diese Unterss. fortgesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Klasse I $(CH_3)_2\cdot CH—$, ${}^{CH_3}_{C_2H_5}{>}CH—$,

Klasse II $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2—$, $C_{10}H_7\cdot CH_2—$,

Klasse III $CH_3—$, $C_2H_5—$, $C_6H_5CH_2\cdot CH_2—$, $C_6H_5CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2—$.

Sekundäre Alkylgruppen, zu denen auch *cyclo*-Hexyl zu rechnen ist, wirken stark dissoziationsbefördernd. Die Farbe der Lsgg. solcher Verbb. ist bei 25° kräftig rot, vertieft sich beim Erwärmen u. verblaßt fast vollständig unter 0°. Die in den Lsgg. enthaltenen Radikale sind wie alle Verbb. mit 3-wertigem C unbeständig. Bei Tempp. über 60—70° verschwindet die Farbe, wahrscheinlich infolge innerer Oxydation u. Red. Die Sauerstoffaufnahme der stark gefärbten Lsgg. führt zu krystallinen Peroxyden. Von Interesse ist, daß die Isopropylgruppe wie die Phenylgruppe nicht nur in der α-Stellung, sondern in gewissem Grade auch in der β-Stellung wirksam ist, während sie in der γ-Stellung nach den bisherigen Unterss. keinen Einfluß ausübt. Dies ergibt sich aus dem Verh. der Isoamyl-, β-Phenyläthyl- u. γ-Phenylpropylverbb. Die Dimethyl- u. Diäthylderivv. absorbieren bei 25° Sauerstoff langsamer als alle bisher untersuchten Verbb. u. Methyl scheint den geringsten Einfluß auf die Dissoziationsfähigkeit der Verbb. zu haben. Der Einfluß tertiärer Gruppen konnte nicht geprüft werden, da die Darst. des *tert.* Butylxanthenols nicht gelang.

Vor kurzem haben Gray u. Marvel (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2796; C. **1926**. I. 917) über die Synthese des *Diphenyltetracyclohexyläthans* berichtet. Diese Verb. sollte beim Erhitzen auf 330° in Luft während 30 Minuten unverändert bleiben. Da dies im Gegensatz mit den Erfahrungen der Vff. stand, erfolgte eine Nachprüfung. Die Struktur des *Phenyldicyclohexylchlormethans* wurde durch Behandeln mit Ag-Oxyd

$$\text{II}\quad {}^{C_6H_5}_{C_6H_{11}}{>}C{=}C{<}{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}{>}CH_2 \qquad {}^{C_6H_5}_{C_6H_{11}}{>}CH-\underset{Cl}{C}{<}{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}{>}CH_2\quad \text{III}$$

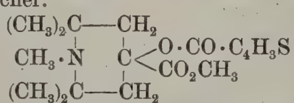
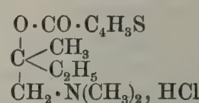
sichergestellt. Es wurde das Carbinol zurückerhalten, aus dem die Verb. hergestellt war. Wurde das Chlorid mit Ag im Toluol gekocht, so entstand *Phenylcyclohexyliden-*

cyclohexylmethan (II) u. nicht *Diphenyltetracylohexyläthan.* Letztere Verb. ist aus der Literatur zu streichen. Bei der Behandlung von II mit HCl in A. bei 0° wurde *Cyclohexyl-(chlorcyclohexyl)-phenylmethan* (III) erhalten.

Versuche: *9-Methylxanthylperchlorat,* $C_{14}H_{11}O_5Cl$. Aus *Xanthon* u. Methyl-MgCl, Zers. des Rk.-Prod. mit NH_4Cl u. Behandeln mit Perchlorsäure. Orangegelbe Krystalle, F. 209—210° unter Zers. — *Dimethyldixanthyl* (I, R = CH_3). Durch Behandeln der Lsg. des 9-Methylxanthylperchlorats in konz. HCl mit VCl_4. Weiße Krystalle aus Bzl. u. Aceton, F. 181—181,5° unter N, Mol.-Gew. in erstarrendem Bzl. 395,8. Absorbiert in Brombenzol gel. in 4 Stdn. 10%, in 10 Stdn. 25% O. Beim Erhitzen einer Lsg. in Äthylbenzoat auf 160° schwach gelbe Farbe, die sich bis 212° vertieft u. dann schnell verblaßt. — *Äthylxanthydrol.* Aus Xanthon u. Äthyl-MgBr. Weiße Krystalle aus PAe., F. 96—97°. — *9-Äthylxanthylperchlorat.* Schwach gelbe Krystalle, F. 191—192° unter Zers. — *Diäthyldixanthyl* (I, R = C_2H_5). Durch Behandeln der Lsg. von Äthylxanthydrol in konz. HCl mit VCl_4. F. 194° in N, Mol.-Gew. 406, Sauerstoffaufnahme: 20% in 3,5 Stdn., 40% in 8 Stdn., 100% in 28 Stdn. — *9-(α-Naphthylmethyl)-xanthenol,* $C_{24}H_{18}O_2$. Aus Xanthon u. α-Naphthylmethyl-MgCl. Krystalle aus Bzl. u. PAe., F. 137—138°. — *Di-(α-naphthylmethyl)-dixanthyl* (I, R = $C_{10}H_7 \cdot CH_2$). Aus dem Xanthydrol durch Behandeln mit VCl_4 in konz. HCl. F. 182 bis 183°, unl. in den meisten Lösungsmm. Nimmt sehr rasch O auf. Lsg. in Äthylbenzoat gelb bei 100°, braun bei 160°, dann rasches Verblassen. — *9-(β-Phenyläthyl)-xanthylperchlorat,* $C_{21}H_{17}O_5Cl$. Aus Xanthon u. β-Phenyläthyl-MgBr, Zers. des Rk.-Prod. mit NH_4Cl u. Behandeln mit Perchlorsäure. F. 191—193,5° unter Zers. — *Bis-(β-phenyläthyl)-dixanthyl* (I, R = $C_6H_5CH_2 \cdot CH_2$). Durch Behandeln des Perchlorats in konz. HCl mit VCl_4. Weiße Krystalle aus Bzl. u. PAe., F. 180—182°; Sauerstoffaufnahme: 25% in 3 Stdn., 71% in 10 Stdn. Lsg. in Äthylbenzoat bei 100° schwach gelb, bei 160° dunkler, bei 212° leicht orange u. schnellverblassend. — *9-(γ-Phenylpropyl)-xanthylperchlorat,* $C_{22}H_{19}O_5Cl$. Aus Xanthon u. γ-Phenylpropyl-MgCl wie bisher. Kleine gelbe Krystalle, F. 181—183,5° unter Zers. — *Bis-(γ-phenylpropyl)-dixanthyl* (I, R = $C_6H_5(CH_2)_3$). Durch Behandeln des Perchlorats in konz. HCl mit VCl_4. Weiße Krystalle aus Bzl. u. PAe., F. 190°, Mol.-Gew. 598°. Sauerstoffaufnahme: 4% in 1 Stde., 25% in 5 Stdn., 50% in 12,5 Stdn. Lsg. bei 100° blaßgelb, bei 212° dunkler. — *9-Isopropylxanthenol,* $C_{16}H_{16}O_2$. Aus Xanthon u. Isopropyl-MgBr. Weiße Krystalle aus PAe., F. 75°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Lg. u. Äthylacetat, wl. in k. PAe.-*Perchlorat* Krystalle aus Essigsäure, Zers.-Pkt. 210—211°, unl. in CCl_4 u. Bzl. — *Diisopropyldixanthyl.* Aus dem Perchlorat u. VCl_4. Gelbes Pulver, l. in Ä., PAe., Bzl., Aceton, Chlf.; wl. in A. u. Methylalkohol. Lsg. tiefrot, bei —20° nahezu farblos. Bei +100° Farbe sehr dunkel, verblaßt aber nach 1½ Minuten langem Erhitzen auf diese Temp. Sauerstoffaufnahme: Die rote Lsg. wird beim Schütteln mit Luft schnell farblos. *Peroxyd,* $[O<(C_6H_4)_2>C \cdot C_3H_7]_2O_2$. Weiße Krystalle aus Bzl. u. A., F. 130° unter Zers., l. in Bzl. u. Ä., wl. in A., Mol.-Gew. 455, 482. Bei der Zers. mit konz. H_2SO_4 entsteht 9-Isopropylxanthenol. — *9-sek.-Butylxanthenol* $C_{17}H_{18}O_2$. Aus Xanthon u. sek. Butyl-MgBr. Krystalle aus PAe., F. 70°, ll. in den gewöhnlichen Lösungsmm. *Perchlorat* kleine orangegelbe Krystalle aus Eg. F. 161° unter Zers. — *Di-sek.-butyldixanthyl.* Aus dem Perchlorat u. VCl_4 gelbes luftempfindliches Pulver ll. in Chlf., Aceton, Bzl. u. PAe. Karmoisinrote Lsgg. in Aceton bei Zimmertemp., bei 0° orangerot, bei —16° gelb, bei —32° blaßgelb. Beim Erhitzen auf 100° nach 21 Minuten Lsgg. blaßgelb. *Peroxyd* $C_{34}H_{34}O_4$. Weiße Krystalle aus Bzl. u. A. F. 133—134° unter Zers.; l. in Bzl. u. Ä., unl. in A. — *9-Isobutylxanthenol* $C_{17}H_{18}O_2$. Aus Xanthon u. Isobutyl-MgBr. Farblose Krystalle F. 115—117° unter Zers. Geht leicht in *9-Isobutylidenxanthen* über. *Perchlorat* gelbe Krystalle, Zers.-Punkt 200—204°. — *Diisobutyldixanthyl.* Aus dem Perchlorat u. VCl_4. Krystalle aus Aceton, F. 139° in N, Mol.-Gew. 460, 448. Sauerstoffaufnahme: In luftfreien Lösungsmm. farblose Lsgg. In

Ggw. von O werden die Lsgg. gelb bis gelbbraun. 30 g der Verb. in Brombenzol nehmen in 3 Minuten bei 20° 34,0 ccm O auf. Die farblosen Lsgg. in luftfreien Lösungsmm. werden in N-Atmosphäre bei 50—60° gelb, beim Kp. des Äthylbenzoats stark karmoisin; Färbung verblaßt aber schon nach 10—15 Sekunden bei dieser Temp. *Peroxyd* $C_{34}H_{34}O_4$, F. 177° unter Zers. ,l. in Bzl., wl. in A. u. PAe., Mol.-Gew. 427, 497. — *Dicyclo-hexylphenylcarbinol.* Nach GRAY u. MARVEL hergestellt. F. 82—83°. — *Dicyclo-hexylphenylchlormethan.* Beim Behandeln des Carbinols mit Acetylchlorid F. 122°. Liefert mit feuchtem Silberoxyd in Aceton das Carbinol zurück. Beim Behandeln mit molarem Ag in trockenem Toluol wurde eine farblose, viscose Fl. erhalten $Kp._{0,3}$ 134—135°, $n_D^{23} = 1{,}545$, D. $^{20}{}_4$ 0 982, die in absol. A. HCl aufnimmt u. *cyclo-Hexyl-(chlor-cyclo-hexyl)-phenylmethan* (**III**) vom F. 54—55° liefert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1743—57. Cambridge, Harvard Univ.) KINDSCHER.

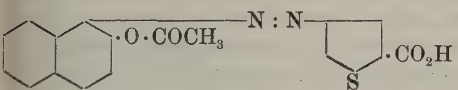
Wilhelm Steinkopf und **Walter Ohse**, *Studien in der Thiophenreihe.* XIX. *Über Thiopheneucain A und einige andere Thiophenabkömmlinge.* (XVIII. vgl. STEINKOPF u. WOLFRAM, LIEBIGS Ann. **437**. 22; C. **1924**. II. 961.) Im weiteren Verlauf der Unterss. über die pharmakolog. Wrkg. der Thienylgruppe wurden dargestellt: das *Thiophenisologe des Eucains A* (I.), des *Stovains* (II.), ferner [*2-Thenoyl*]*-chinin* zum Vergleich mit Benzoylchinin u. [*2-Thenoyl*]*-p-phenetidin* zum Vergleich mit Phenacetin. Die Unterss. von **Steidle** haben ergeben, daß die pharmakolog. Wrkgg. der Vergleichssubstanzen in allen Fällen analog sind; nur sind die Thiophenisologen weniger giftig. — [2-Thenoyl]-chinin u. Benzoylchinin wurden auch bzgl. ihres Drehungsvermögens verglichen. Die Werte sind im Gegensatz zum Thiophencocain (17. Mitt.) unabhängig von der Konz. [2-Thenoyl]-chinin: $[\alpha]_D^{21,5} = -11{,}36°$ bezw. $-11{,}44°$ in 5,194 bezw. 2,597%ig. Chlf.-Lsg. Benzoylchinin: $[\alpha]_D^{18,5} = -11{,}92°$ bezw. $-11{,}82°$ bei gleichen Konzz. in Chlf. Die Linksdrehung des Thiophenisologen ist also hier etwas schwächer.

I.  II. 

Versuche. *α,α'-Tetramethyl-γ-oxypiperidin-γ-carbonsäure*, $C_{10}H_{19}O_3N$, F. 340 bis 343° (nicht 285°, wie in den Patentschriften angegeben). — *2-Thiophensäureester des α,α'-Tetramethyl-γ-oxypiperidin-γ-carbonsäuremethylesters*, $C_{16}H_{23}O_4NS$. Aus dem Methylesterhydrochlorid der vorigen Säure u. 2-Thenoylchlorid (145—155°, 3 Stdn., bei Zusatz von etwas $ZnCl_2$ kürzer). Krystalle aus PAe., F. 91—92°. *Hydrochlorid*, $C_{16}H_{24}O_4NClS$, mit HCl-Gas in Ä., Nadeln aus A.-Ä., F. 272—273°. *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{24}O_4NS)_2PtCl_6$, aus W., F. 234—235° (Zers.). — *2-Thiophensäureester des N-Methyl-α,α'-tetramethyl-γ-oxypiperidin-γ-carbonsäuremethylesters* (*Thiopheneucain A*), $C_{17}H_{25}\cdot O_4NS$ (I.). Aus dem vorigen mit sd. CH_3J, mit Ä. extrahieren. Krystalle aus Bzn., F. 123°, l. außer in W. *Hydrochlorid*, $C_{17}H_{26}O_4NClS$, Nädelchen, F. 219—220° unter Gasentw., l. in W., A., Chlf., Eg., unl. in Ä., Bzl., PAe. *Chloroplatinat*, $(C_{17}H_{26}O_4NS)_2\cdot PtCl_6$, goldbraune Nädelchen aus W., F. 239° (Zers.). — *Dimethylaminodimethyläthylcarbinol-*[*2-thiophensäureester*]*-hydrochlorid* (*Thiophenstovain*), $C_{12}H_{20}O_2NClS$ (II.). Aus Dimethylaminodimethyläthylcarbinol u. 2-Thenoylchlorid in wenig Chlf. (12 Stdn.). Krystalle aus A., F. 188°, sll. in W., zl. in A., Chlf., swl. in Essigester, unl. in Ä. *Freie Base*, dickes Öl. *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_{20}O_2NS)_2PtCl_6$, ockergelb, krystallin., F. 153°. *Pikrat*, $C_{18}H_{22}O_9N_4S$, gelbe Nädelchen, F. 122°. — [*2-Thenoyl*]*-chinin*, $C_{25}H_{26}O_3N_2S$. Aus äth. Benzyl-MgCl-Lsg. Ä. verjagen, durch Bzl. ersetzen, Chinin zugeben, bis zur Lsg. kochen, dann mit 2-Thenoylchlorid 1/2 Stde. kochen, nach 12 Stdn. mit HCl zerlegen, mit NH_4OH fällen, in Ä. aufnehmen. Krystallisiert träge. Nadeln aus Bzn., F. 133°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in Bzn. *Chloroplatinat*, $(C_{25}H_{28}O_3N_2S)PtCl_6$, gelbbraun, amorph, Zers.-Punkt 240°, unl. — [*2-Thenoyl*]*-p-phenetidin*, $C_{13}H_{13}O_2NS$.

Aus p-Phenetidin u. 2-Thenoylchlorid in Chlf. oder α-Thiophensäureanhydrid in Ä. Perlmutterglänzende Blättchen aus CH_3OH, F. 172°, zl. in A., Eg., wl. in k. CH_3OH, swl. in Chlf., Bzl., unl. in W., PAe. Gibt kein Hydrochlorid. (LIEBIGS Ann. **448**. 205—10.) LINDENBAUM.

Wilhelm Steinkopf und **Paul Johannes Müller**, *Studien in der Thiophenreihe. XX. Über die Diazotierbarkeit von Aminothiophenen.* (XIX. vgl. vorst. Ref.) Diese Unters. geht von der schon von RÖMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 116 [1887]) dargestellten *Nitro-2-thiophensäure* aus, in welcher die Stellung des NO_2 noch zu ermitteln war. Die Angaben RÖMERS werden im allgemeinen bestätigt. Die Säure tritt in zwei physikal. verschiedenen Modifikationen auf; die von RÖMER beobachteten Nadelbüschel (angeblich 3. Form) stellen keine besondere Modifikation dar. Aus der rohen Nitrothiophensäure kann durch Dampfdest. etwas *2-Nitrothiophen* abgeschieden werden. Der nun geruchlose Rückstand riecht nach wenigen Tagen wieder nach Nitrothiophen. Da das Hauptprod. das NO_2 in Stellung 4 enthält (vgl. unten), so ist wahrscheinlich außerdem etwas *5-Nitro-2-thiophensäure* zugegen, welche offenbar leicht CO_2 abspaltet. — Nach vielen vergeblichen Verss., aus der Nitrosäure das CO_2H zu eliminieren, gelang dies schließlich, obwohl unvollkommen, mit Ni als Katalysator. Da das Spaltprod. nicht mit 2-Nitrothiophen ident. ist, so muß *3-Nitrothiophen* u. in der Säure eine 3- oder 4-Nitrosäure vorliegen. Die Schwierigkeit der CO_2-Abspaltung läßt sie jedoch mit Sicherheit als *4-Nitro-2-thiophensäure* erkennen. — Die Red. dieser Säure mit Sn lieferte weder ein reines Zinndoppelsalz, noch aus diesem ein reines Hydrochlorid der *4-Amino-2-thiophensäure.* Ersteres enthält neben 4-wertigem auch 2-wertiges Sn (Salzbildung am CO_2H) u. ist sehr unbeständig gegen W. u. A., letzteres enthält mehr als die berechnete Menge N u. könnte eine salzartige Verb. der Aminosäure u. ihres Hydrochlorids sein. Die Aminosäure selbst ist sehr labil u. konnte nur als *Acetylderiv.* charakterisiert werden. Ein Vergleich der bekannten Aminothiophenderivv. zeigt, daß o-Substitution zum NH_2 eine gewisse Beständigkeit verursacht. — Vff. haben sodann die bisher verneinte Frage der Diazotierbarkeit von Aminothiophenen von neuem untersucht, indem sie obiges Zinndoppelsalz der Diazotierung in konz. HCl unterwarfen (vgl. STEINKOPF, Journ. f. prakt. Ch. [2] **110**. 355; C. **1926**. I. 647). Diese geht bei der Schwerlöslichkeit des Salzes langsam vor sich, wurde aber einwandfrei festgestellt, indem man nach höchstens $^1/_2$ Stde. mit alkal. β-Naphthollsg. kuppelte. Der Farbstoff wurde beim Umkrystallisieren aus Eg. acetyliert, so daß ihm nebenst. Formel zukommt. Damit ist die Sonderstellung, welche die Aminothiophene bzgl. der Diazotierbarkeit einnahmen, beseitigt. — Nach diesem Erfolge haben Vff. auch das Zinndoppelsalz des *2-Thiophenins* in gleicher Weise diazotiert.

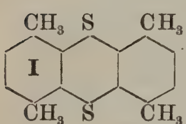


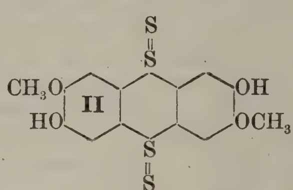
Es bildet sich sofort ein roter Azofarbstoff, der aber wegen großer Zersetzlichkeit nicht rein isoliert werden kann. In ihm muß die $SnCl_4$-Verb. des salzsauren *Aminoazothiophens* vorliegen. Er färbt die Haut intensiv violett, löst sich in A. u. Eg. mit blutroter Farbe u. färbt Wolle aus essigsaurer Lsg. rotbraun u. wenig lichtecht. Filtriert man den Farbstoff schon nach 4 Stdn. ab, so mischen sich dem weiter ausfallenden Farbstoff rote Nadeln bei, die ausgelesen werden können. Die Färbung rührt nur von dem beigemengten Farbstoff her. Obwohl Reinigung wegen Zers. unmöglich war u. die N-Best. zu niedrig ausfiel, liegt zweifellos das *2-Thienyldiazoniumchlorid* vor, womit die Diazotierbarkeit des 2-Thiophenins erwiesen ist.

V e r s u c h e. *4-Nitro-2-thiophensäure.* Die Rohsäure liefert aus wenig W. zuerst Öl, dann Nadelbüschel, nach 2 Tagen derbe, braunrote Krystalle, F. 125°. Diese bilden aus CCl_4 farblose Nädelchen, aus W. wieder derbe Krystalle. Die Rohsäure gibt aus Bzl. hellgelbe Täfelchen vom gleichen F., die im Vakuum in hellgelben

Nadeln u. dunkelgelben Täfelchen sublimieren. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus zu wenig W. kurze Nadeln, F. 146—147°, aus viel W. dünne Nadelbüschel vom gleichen F. — *3-Nitrothiophen*, $C_4H_3O_2NS$. Säure mit der 10-fachen Menge Ni in CO_2-gefülltem Rohr im Vakuum auf 250—270° erhitzen. Reinigung durch Dampfdest. Nadeln aus W., F. 64—67°, stark flüchtig. Färbt sich am Licht rot. — Red. der Nitrothiophensäure mit Sn u. konz. HCl bei 40—45° liefert ein bräunlichgraues Zinndoppelsalz. Daraus durch Entzinnen u. Einengen im Vakuum eine weiße M., stimmend auf $C_{10}H_{11}O_4N_2S_2Cl$. — *4-Acetamino-2-thiophensäure*, $C_7H_7O_3NS$. Durch Schütteln des Hydrochlorids in wenig W. mit Acetanhydrid. Nadeln aus W., F. 272—273°, swl. in Ä., Bzl., zl. in A., Eg. — *2-Thiophensäure-4-azo-β-naphtholacetat*, $C_{17}H_{12}O_4N_2S$ (obige Formel), dunkelbraunes Pulver, Zers.-Punkt 204°. H_2SO_4-Lsg. dunkelviolett, mit W. erst kirschrot, dann hellorange. — *2-Thienyldiazoniumchlorid*, $C_4H_3N_2ClS$, Nadeln, u. Mk. durchsichtig, nach Zerreiben hellrosa bis farblos, Zers. bei 215—220°. Färbt sich an feuchter Luft rot. Gibt mit m-Phenylendiamin gelbbraune Flocken, die sich in HCl gelb lösen u. Wolle leuchtend gelb färben. (Liebigs Ann. **448**. 210—22. Dresden, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

Monmohan Sen und **Jñanendra Nath Rây**, *Synthesen in der Thianthrenreihe.* II. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London **119**. 1959; C. **1922**. I. 818.) Nach der in I. beschriebenen Methode wurde *Tetramethylthianthren* (I) u. sein *Disulfon*, sowie *Dimethoxydioxythianthrendisulfid* (II) hergestellt.

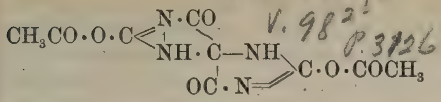




Versuche. Schwefelmonochlorid u. p-Xylol geben mit amalgamiertem Al unter HCl-Entw. *1,4,5,8-Tetramethylthianthren*, $C_{16}H_{16}S_2$ (I), aus Nitrobenzol F. 242°, in konz. H_2SO_4 grüne Lsg. Mit HNO_3 ($d = 1{,}4$) das *Disulfon*, $C_{16}H_{16}O_4S_2$, aus Eg. Nadeln, kein F. bis 290°. Analog aus Guajacol *3,7-Dimethoxy-2,6-dioxythianthrendisulfid*, $C_{14}H_{12}O_4S_4$ (II), aus A. F. 202°, *Diacetylderiv.*, $C_{18}H_{16}O_6S_4$, aus A. F. 165°. Diaminothianthren (l. c.) liefert diazotiert u. mit β-Naphthol gekuppelt eine *Azoverb.* $C_{32}H_{20}O_2N_4S_2$, Krystalle aus Bzl. Mit Resorcin eine *Tetrazoverb.*, $C_{24}H_{16}O_4N_4S_2$. Mit Sulfanilsäure *Thianthren-2,6-bisdiazoaminobenzol-4'-sulfonsäure*, $C_{24}H_{18}O_6N_6S_4$. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1139 bis 1142. Manchester, Univ. u. Calcutta, Coll. für Wiss.) Taube.

Heinrich Biltz und **Wilhelm Klemm**, *4-Oxy-5-aminodihydroharnsäure und Harnsäureglykol unter Berücksichtigung der entsprechenden Pseudoharnsäurederivate.* Die formelle Verwandtschaft der *4-Oxy-5-amino-4,5-dihydroharnsäure* (I) mit *Harnsäureglykol-4,5* (II) wird experimentell durch Überführung von I in II beim Einleiten von N_2O_3-Gas bei 30—60° bestätigt, dagegen liefert Br-Wasser aus I *Spirodihydantoin.* — Es gelang die unmittelbare Umwandlung von 5-Chlorpseudoharnsäure in 5-Aminoharnsäure durch NH_3. — Salzbildung 1. von **I**: $C_5H_6O_4N_5 \cdot NH_4 + H_2O$, mittels NH_3, Zers. bei 110—115°, ll. in H_2O; $C_5H_6O_4N_5 \cdot NH_4$, Zers. bei 120—130°; $C_5H_6O_4N_5K + H_2O$, mittels KOH, Zers. bei 140—145°; $C_5H_5O_4N_5Ag_2 + 2\,H_2O$, mittels $AgNO_3$ u. NH_3, amorph, Ermittlung der Stellung 1,9 für die Ag-Atome durch Umsetzung mit CH_3J; $C_5H_5O_4N_5[Cu(NH_3)_2]_2 + 2\,H_2O$, mittels $Cu(NH_3)_4SO_4$; $C_5H_7O_4N_5 \cdot HClO_4$, Zers. bei 156—157° u. $C_5H_7O_4N_5 \cdot HNO_3 + H_2O$, Zers. bei 137—145° aus den entsprechenden Säuren. — 2. — des **II**: $C_5H_5O_5N_4 \cdot NH_4 + H_2O$. Zers. bei 60—70°, mittels konz. NH_3; $C_5H_5O_5N_4K + H_2O$, Zers. bei 148—155°, mittels KOH. — 3. — des Spirodihydantoins: $C_5H_2O_4N_4 \cdot 2\,NH_4 + 2\,H_2O$, ab 300° Zers., $C_5H_2O_4N_4K_2 + 2\,H_2O$, $C_5H_2O_4N_4[Cu(NH_3)_2]_2$. — Spaltung von **I** durch Mineralsäuren, Essigsäure, Laugen u. h. NH_3 liefert Spirodihydantoin, sd. W. zersetzt in Harnstoff, Oxalsäure, CO_2 u. NH_3 vielleicht neben

see errata V. 98² p. 3126



etwas Alloxansäure. — Acetylierung von **I** u. **II** durch Kochen mit Acetanhydrid führt über primär entstehendes Spirodihydantoin zum *o,o'-Diacetylspirodihydantoin* (**III**), F. 246°, Einw. von Diazomethan liefert *Tetramethylspirodihydantoin*, u. hieraus, sowie aus dem Verh. gegen NaOH ergibt sich die Konst. — Aus 3,7-Dimethylspirodihydantoin in Acetanhydrid: *o,o'-Diacetyl-3,7-dimethylspirodihydantoin*, $C_{11}H_{12}O_6N_4$, F. 172°. — Unter Zusatz von etwas W. reagiert Diazomethan langsam mit **II** u. gibt *1,3,9-Trimethylharnsäureglykolmethylhalbäther*, $C_9H_{14}O_5N_4$, Kp.$_2$ ca. 175°, F. 194°, aus **I** entsteht durch dasselbe Agens unvollständig *Tetramethylspirodihydantoin.*

U m s e t z u n g e n v o n R i n g s y s t e m e n u n t e r d e m E i n f l u ß v o n D i a z o m e t h a n: Aus *5-Aminopseudoharnsäure* entsteht Tetramethylspirodihydantoin, aus *5-Phenylaminopseudoharnsäure* eine Subst. von ziemlicher Beständigkeit gegen Säuren u. der Zus. $C_{14}H_{17}O_4N_5$, die *1,3,9-Trimethyl-4-oxy-5-phenylamino-4,5-dihydroharnsäure* sein könnte. *5-Oxy-* u. *5-Methoxypseudoharnsäure* gehen in *1,3,9-Trimethylharnsäureglykolmethylhalbäther* über; *1,3-Dimethyl-5-oxyhydantoylharnstoff* setzt sich zu *Trimethylkaffolid* um. — Der Ringschluß bei der B. von **I** aus 5-Aminopseudoharnsäure erfolgt schon beim Lösen letzterer in Lauge, nachgewiesen durch das Diammincupri- u. K-Salz. Ebenso verhält sich 5-Methoxypseudoharnsäure; es entsteht das NH_4-*Salz des Harnsäureglykolmethylhalbäthers*, dagegen gelingt es nicht, aus 5-Oxypseudoharnsäure **II** zu gewinnen. Br hat in einigen Fällen eine Ringschluß begünstigende Wrkg. — Durch HCl erfolgt eine Spaltung der 5-Aminopseudoharnsäure in Harnstoff u. ein *Anlagerungsprod. aus Alloxan und* NH_4Cl, $C_4H_2O_4N_2 \cdot NH_4Cl \cdot H_2O$, F. 220°. (Liebigs Ann. **448**. 134—63.) W. Wolff.

Joseph Barcroft, *Hämoglobin.* Vortrag, gehalten in der Chemical Society am 11. Februar 1926. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1146—70.) Taube.

G. L. Foster und **Carl L. A. Schmidt**, *Die Trennung der Aminodicarbonsäuren von bestimmten Proteinhydrolysaten durch den elektrischen Strom.* Wie in einer früheren Arbeit (Journ. Biol. Chem. **56**. 545; C. **1923**. III. 1493) zeigen Vff., daß die Aminodicarbonsäuren von Proteinhydrolysaten mittels des elektr. Stromes abgetrennt werden können. Ein solches Hydrolysat kann bei p_H 5,5 in 3 Fraktionen zerlegt werden. Die bas. Aminosäuren wandern zur Kathode, die Dicarbonsäuren (einschließlich *Pyrrolidon-α-carbonsäure*) wandern zur Anode u. solche Aminosäuren, die annähernd gleich saure wie bas. Eigenschaften besitzen, wandern nicht. Die Verss. wurden mit künstlich hergestellten Säuregemischen sowie mit *Casein-* u. *Gelatine*hydrolysaten durchgeführt. Es zeigte sich, daß auf diesem Wege bei p_H 7,5—8 relativ große Mengen von *Arginin* u. *Lysin* aus Gelatinehydrolysat gewonnen werden konnten. Arginin wurde als Pikrolonat, Lysin als Pikrat abgetrennt. Die Menge des Argininpikrolonats betrug 85°/$_0$ u. diejenige des Lysinpikrats 67°/$_0$ der nach van Slyke (Journ. Biol. Chem. **10**. 48) erwarteten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1709—14. Berkeley [Cal.].) Kind.

E. Biochemie.

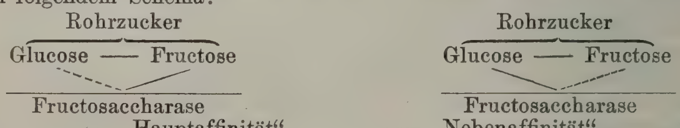
E_1. Enzymchemie.

Marc Bridel, *Betrachtungen über die Fermente und ihre Spezifität.* Theoret. Betrachtungen, die sich namentlich auf eine frühere Arbeit des Vf. (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 67; C. **1926**. I. 1211) stützen u. die im Original nachgelesen werden müssen. (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 170—74. Paris, Hôpital Lariboisière.) Hesse.

Jesaia Leibowitz und **Paul Mechlinski**, *Über Takamaltase und Takasaccharase. II. Beitrag zur Spezifität der Disaccharasen.* (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **149**. 184; C. **1926**. I. 1661.) Takamaltase stimmt mit Malzmaltase vollständig überein. Das

Optimum liegt bei p_H 4,0—4,5, der Bereich der Wrkg. erstreckt sich von p_H 2,5—8,0. Takamaltase spaltet α-Methylglucosid nicht, das Verh. gegen β-Methylmaltosid konnte wegen Ggw. einer noch nicht abtrennbaren β-Glucosidase nicht untersucht werden. *Maltosazon* wird von Taka- u. Malzmaltase nicht gespalten. Es scheint das Ferment spezif. auf den Glucoseteil eingestellt zu sein, weshalb es (im Gegensatz zur α-Glucosidase bezw. Glucosidomaltase) *Glucomaltase* genannt wird. Vorbedingung für die Wrkg. des Fermentes ist das Vorliegen einer Glucose mit freier Aldehydgruppe, die in 6-Stellung durch einen α-Glucosidorest substituiert ist. Da β-Maltose von Takamaltase mit größerer Anfangsgeschwindigkeit gespalten wird als die α,β-Maltose, schließen Vff., daß Takamaltase eine spezif. α-Glucomaltase ist, welche eine bevorzugte oder ausschließliche Affinität zur α-Maltose besitzt. Die hiernach erwartete verschiedenartige Hemmung der Maltosespaltung durch α-Glucose u. durch (aus 63% β-Glucose bestehende) Gleichgewichtsglucose konnte nicht beobachtet werden; die beiden Glucosen hemmen gleichmäßig stark. — Die Tatsache, daß die Maltasen zwischen den beiden α-Glucosehälften der α-Maltose zu unterscheiden vermögen, führt dazu, daß entgegen der Ansicht von v. EULER (Ztschr. f. physiol. Ch. **143**. 79; C. **1925**. II. 45) keine Beziehung bestehen muß zwischen der Affinität eines Fermentes zu einem Monosaccharidrest als Konstituenten eines Disaccharides u. seiner Affinität zum gleichen Monosaccharid in freiem Zustand.

Vff. kommen durch ihre Verss. an der Maltose u. die Befunde an *Lactose* (NEUBERG u. ROSENTHAL, Biochem. Ztschr. **145**. 186; C. **1924**. I. 2882) zu der Ansicht, daß die Hydrolyse der Disaccharide durch je zwei spezif. verschiedene Fermente bewirkt wird, die an einer der beiden Disaccharidkomponenten angreifen. Dies gilt auch für *Saccharase*. Während KUHN u. MÜNCH (Ztschr. f. physiol. Ch. **150**. 220; C. **1926**. I. 2207) die früher von KUHN (Ztschr. f. physiol. Ch. **129**. 57; C. **1923**. III. 1173) aufgestellte Theorie über Gluco- u. Fructosaccharasen wesentlich eingeschränkt haben, halten Vff. die ursprüngliche Theorie von KUHN für eine notwendige Forderung der gegenwärtigen fermentchem. Anschauungen. *Fructosaccharasen* bezw. *Glucosaccharasen* werden als Saccharasen angesehen, die in den Substrat-Fermentverbindungen mit der „Hauptaffinität" an den Fructose- bezw. Glucoseteil des Rohrzuckers geknüpft sind nach folgendem Schema:



Die Unterscheidung der Fermente erfolgt nach dem Verh. zu substituierten Rohrzuckern. Als echte Fructosaccharase ist die Saccharase der Hefe anzusehen, welche *Hesperonal* (d. i. im Glucoseteil phosphorylierter Rohrzucker) spaltet, wogegen diese Verb. von Takasaccharase nur in dem Maße gespalten wird, in dem der Phosphatrest durch die begleitende Phosphatase abgespalten wird. Diese Spezifität konnte auch an *Raffinose* (Fructose-Glucose-Galaktose) erwiesen werden; Raffinose wird nach KUHN u. MÜNCH (l. c.) durch die Fructosaccharase der Hefe gespalten. Vff. konnten nun nachweisen, daß Takasaccharase die Raffinose erst dann angreift, wenn die begleitende Melibiase (bezw. Galaktoraffinase) die Galaktose abgespalten hat.

Das Optimum der Wrkg. von Takamaltase auf Maltose liegt bei $p_H = 4,5$, das der Takasaccharase auf Saccharose bei $p_H = 6,0$ u. auf Raffinose bei $p_H = 6,5$. — Im Gegensatz zu Befunden von LINDNER (Wchschr. f. Brauerei **17**. 698 [1900]) wurde gezeigt, daß Danziger *Jopenbierhefe* sowohl Saccharose als auch Raffinose vergärt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 64—84. Berlin, Univ.) HESSE.

T. Oda, *Über die synthetische Wirkung des Pepsins.* Untersucht wurde die Einw. von Pepsin auf konz. „peptische" Spaltprodd. von Eieralbumin, Edestin u. Fibrin

von verschiedener [H˙]. Die in 2 Tagen vollendete Synthese verläuft bei allen Spaltprodd. optimal bei $p_H = 4,0$; Salze (KCN, KCNS, NaF, KF, KJ, KBr, KNO_3, K_2SO_4, KCl, $CaCl_2$) u. Lipoide sind ohne Einfluß. Die Verfolgung der Synthese wurde durch Best. des mit Trichloressigsäure fällbaren N vorgenommen. Bestst. des Amino-N nach VAN SLYKE zeigten auffallenderweise keine Abnahme des Amino-N während der Synthese. (Journ. Biochemistry **6**. 77—89. Chiba [Japan], Medizin. Akad.) HS.

H. Steudel, J. Ellinghaus und **A. Gottschalk**, *Untersuchungen zur Charakterisierung der Pepsinwirkung.* Vff. verfolgen die Spaltung von Casein, Serumglobulin, Serumalbumin u. Glutencasein durch Pepsin durch die Best. der frei werdenden Aminogruppen nach VAN SLYKE bezw. FOLIN einerseits u. durch Best. der freiwerdenden Carboxylgruppen andererseits nach SOERENSEN bezw. WILLSTÄTTER. Es ergab sich, daß die einander entsprechenden Methoden sehr gut übereinstimmende Werte gaben, daß aber stets der Zuwachs an Carboxylgruppen den an Aminogruppen um ein Mehrfaches übertrifft. Danach müßten bei der Spaltung nicht nur Peptidgruppen CO-NH gespalten, sondern auch andere nicht an N, sondern etwa an OH-Gruppen von Oxysäuren veresterte Carboxylgruppen freigemacht werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 21—33. Berlin, Univ.) HESSE.

Helen Miller Noyes, K. George Falk und **Emil J. Baumann**, *Studien über Enzymwirkung.* XXXV. *Die Wirkung der Lipase aus Gewebeextrakten von Ratten verschiedenen Alters.* (XXXIV. vgl. S. 233.) In einer großen Anzahl von Kurven u. Tabellen werden die Ergebnisse dargestellt, welche bei der Spaltung einer Anzahl von Estern durch Extrakte aus Niere, Leber, Lunge, Haut, Bein- u. Herzmuskel, Gehirn, Milz, Magen u. Dünndarm erhalten wurden. (Journ. Gen. Physiol. **9**. 651—75. New York, Harriman-Lab., Roosevelt-Hospit. u. Montefiore-Hospit.) HESSE.

E_2. Pflanzenchemie.

Raymond M. Hann und **Charles E. Sando**, *Scyllit aus blühendem Dogwood (Cornus florida).* Die aus Blüten u. Nebendeckblättern der blühenden Pflanze mit A. extrahierte Substanz erwies sich nach Beseitigung von anhaftendem *Inosit* als ident. mit Scyllit, auch das *Hexaacetylderiv.* (F. 291°) stimmt mit den Angaben über Hexaacetylscyllit überein, auch in Krystallform u. opt. Eigenschaften. (Journ. Biol. Chem. **68**. 399—402. Washington, U. S. Dep. of Agric.) SPIEGEL.

Charles E. Sando, *Inosit aus der Brombeere (Rubus argutus Link) und aus blühendem Dogwood (Cornus florida).* Im Verlaufe einer Unters. über die Flavonolfarbstoffe der genannten Pflanzen wurde eine Substanz isoliert, die sich als Inosit erwies. Von der Brombeere kamen Blätter, im Juli gesammelt, zur Verwendung, vom Dogwood (vgl. vorst. Ref.) Blüten u. Nebendeckblätter. Auch hier wurde zur sicheren Identifizierung das *Hexaacetylderiv.* hergestellt. (Journ. Biol. Chem. **68**. 403—06. Washington, U. S. Dep. of Agric.) SPIEGEL.

T. Clinton Taylor und **Leo Lehrman**, *Über die an Getreidestärke gebundenen ungesättigten Fettsäuren.* Wie T. C. TAYLOR u. NELSON (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 1726; C. **1920**. III. 845) gezeigt haben, werden bei der Hydrolyse von Fett befreiter Getreidestärke 0,5—0,6% Fettsäuren gebildet, die aus Palmitinsäure u. ungesätt. Säuren noch nicht bekannter Art bestehen. Getreidestärke kann durch Elektrophorese oder Ultrafiltration in α- u. β-Amylase getrennt werden. Bei der Hydrolyse gibt nur der α-Teil Fettsäuren, die von den Vff. identifiziert wurden. — Als Ausgangsmaterial diente „Raffinerieschlamm“, d. h. die festen Anteile der Fl., die nach der Hydrolyse der Getreidestärke bei der Glykosefabrikation verbleibt. Die *Palmitinsäure* wurde von den ungesätt. Säuren nach dem Mg-Seifen-Alkoholverf. getrennt u. letztere mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. oxydiert. Die bei der Oxydation verbleibenden festen Anteile wurden abfiltriert u. mit Ä. extrahiert, wobei ein Teil in Lsg. ging. Aus der Ä.-Lsg. konnte *Dioxystearinsäure* vom F. 128—129° in weißen Nadeln isoliert werden. Im

Ausgangsmaterial war also *Ölsäure* vorhanden. Die Ä.-unl. Stoffe wurden mit W. ausgekocht. Aus der Lsg. schied sich *Tetraoxystearinsäure* vom F. 155—156° aus, die aus *Linolsäure* bei der Oxydation entstanden ist. Andere Säuren konnten nicht gefunden werden. — Wurde das Gemisch der ungesätt. Säuren mit Brom behandelt, so entstand kein Ä.-unl. Bromid, sondern nur die l. *Tetrabromlinolsäure* vom F. 113° in weißen Nadeln. Ebenso ergab die Unters. der Methylester der Fettsäuren nur die Ggw. von Palmitin-, Öl- u. Linolsäure. Aus den nach HANUS bestimmten Jodzahlen wurde errechnet, daß die bei der Hydrolyse von Getreidestärke (α-Amylose) erhaltenen Fettsäuren aus ca. 24% *Palmitinsäure,* 40% *Ölsäure* u. 36% *Linolsäure* bestehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1739—43.) KINDSCHER.

P. A. Levene und **Ida P. Rolf**, *Pflanzenphosphatide.* II. *Lecithin, Kephalin und sogenanntes Cuorin der Sojabohne.* (I. vgl. Journ. Biol. Chem. **62**. 759; C. **1925**. I. 2233.) Die Hanseatischen Mühlenwerke haben die Methoden zur Herst. ihres Handelsprod. fortgesetzt verbessert u. schließlich 3 voneinander in ihrer Löslichkeit in A. unterschiedene Fraktionen geliefert, von denen aus der leichtest l. Lecithin mit den früher angegebenen allgemeinen Eigenschaften gewonnen werden konnte. Die dritte ungesätt. Säure desselben konnte jetzt in reinem Zustande isoliert u. als *Ölsäure* identifiziert werden. Die *Glycerinphosphorsäure* des Pflanzenlecithins schien von der des tier. Lecithins verschieden, da Ba-Salze von nach der Analyse richtiger Zus. Rechts- statt Linksdrehung zeigten, doch schien die Annahme einer rechtsdrehenden Glycerinphosphorsäure unvereinbar mit der Tatsache, daß reduziertes Pflanzenlecithin in gleicher Richtung drehte wie solches von tier. Ursprung. Es hat sich nun gezeigt, daß das Pflanzenlecithin selbst nach Reinigung über das Cd-Salz noch durch ein *Kohlenhydrat* von starker Rechtsdrehung verunreinigt war; nach sehr umständlicher völliger Reinigung trat dann die l-Drehung der Glycerinphosphorsäure zutage. Das betreffende Kohlenhydrat gibt mit Naphthoresorcin eine Purpurfärbung, ähnlich (auch spektroskop. in Amylalkohollsg.) derjenigen von Pentosen mit Orcin; mit diesem gibt das unbekannte Kohlenhydrat keine Rk. — In dem jetzt erhaltenen gereinigten Phosphatid, bei dessen Herst. nur neutrale organ. Lösungsmm. verwendet sein sollen, wurde ein Material gefunden, das in der elementaren Zus. dem sogen. *Cuorin* von ERLANDSEN ähnelt. Auch hier muß dieses Prod. als ein solches teilweiser Zers. von Lecithin u. Kephalin betrachtet werden. Es kann zu einem von Nichtamino-N freien Anteil fraktioniert werden, der hellgelb u. anscheinend bei langem Aufbewahren unveränderlich ist u. dessen Bestandteile mit denen des von Nichtamino-N freien Kephalins übereinstimmen, von dem es sich durch geringeren Gehalt an ungesätt. Fettsäuren u. an Aminoäthanol unterscheidet. Von dem tier. „Cuorin" unterscheidet es sich durch größere Einfachheit der Beimengungen (vgl. LEVENE u. KOMATSU, Journ. Biol. Chem. **39**. 83. 91; C. **1920**. III. 671), von denen *Lysolecithin* u. *Lysokephalin* hier nicht gefunden wurden. (Journ. Biol. Chem. **68**. 285—93. New York, ROCKEFELLER-Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

Charles E. Sando, *Der Farbstoff, Quercimeritrin, aus der doppelten chrysanthemumblütigen Sonnenblume* (*Helianthus annuus*). (Vgl. Journ. Biol. Chem. **64**. 71; C. **1925**. II. 829.) Es werden Einzelheiten der Isolierung u. der opt., krystallograph. u. chem. Unters., welche zur Annahme der Identität des Farbstoffes mit dem bereits aus der Baumwollpflanze u. aus der Rinde einer Prunusart isolierten Quercimeritrin führte, gegeben. (Journ. Biol. Chem. **68**. 407—14. Washington, U. S. Dep. of Agric.) SPIE.

E_5. Tierphysiologie.

Michael G. Mulinos, *Untersuchungen über Cholin als ein Bewegungshormon des Darmkanals.* Bei nicht narkotisierten Hunden zeigte sich mittels der Ballonmethode, daß Cholin in 1%ig. Lsg. bis zu 0,01 g pro kg subcutan im Hungerstadium oder während der Verdauung keine Wrkg. auf den Magen ausübt. Intravenös hemmt es bei der Verdauung die Magenbewegungen u. erschlafft den Tonus. Zugleich mit

der Nahrungsaufnahme injiziert, verzögert es die Magentätigkeit u. die Tonuszunahme. Bei 5—10 mg pro kg intravenös sinkt der Blutdruck in Ä.-Narkose, steigt aber schnell wieder über die Norm. Während der Verdauung sieht man bei Hunden period. Schwankungen des Tonus u. der Kontraktionen der Magenmuskulatur. (Amer. Journ. Physiol. **77**. 158—65. Chicago, Hull Lab.) MÜLLER.

G. H. W. Lucas, *Blut- und Harnbefunde bei Hunden nach Nebennierenexstirpation.* BANTING u. GAIRNS hatten bei 16 Hunden beide, bei 37 Hunden erst eine, dann die zweite Nebenniere im Intervall von 10 Tagen bis 3 Wochen exstirpiert. Bei der ersten Gruppe war die Lebensdauer 8—58, bei der zweiten 50—238 Stdn. (davon 10 Tiere 100—150 Stdn., 3 bis 200, 2 bis 238 Stdn.). (Amer. Journ. Physiol. **77**. 100.) — Nach Entfernung einer Nebenniere bleiben Blut u. Harn n., nach Entfernung der zweiten tritt Zunahme der Blutkonz. ein: Gesamt-N., Gesamttrockensubstanz, anorgan. Bestandteile steigen an. Der Rest-N steigt zum Ende hin auf das 3—4-fache der Norm. Der Cholesteringehalt ändert sich nicht nennenswert, ebensowenig Cholesterinester zu freiem Cholesterin. Die anorgan. u. organ. Endprodd. werden bis kurz vor dem Tode ausgeschieden, vermehrt bei Salzdiurese. *Histamin* ist ein n. Bestandteil der Hundeleber. Es steigt etwas nach der Operation an. Das Blut ist giftig für andere Hunde. Es erzeugt histaminshockartige Symptome. (Amer. Journ. Physiol. **77**. 114—25. Toronto.) MÜLLER.

T. E. Boyd, **W. C. Austin** und **E. F. Ducey**, *Versuche, die Parathyreoidtetanie durch orale Zufuhr von Ammoniumchlorid zu beeinflussen.* Bei Hunden vermindert nach Nebenschilddrüsenexstirpation 0,25—1,0 g NH_4Cl pro kg per os täglich gegeben die Stärke u. Häufigkeit der Tetanieanfälle. Sie leben danach länger, überleben aber nicht. Vor dem Tode treten mehrere Tage ohne Krämpfe mit Kollapserscheinungen u. zentraler Lähmung auf. Der Blut-Ca-Gehalt steigt durch NH_4Cl-Gaben nicht an. (Amer. Journ. Physiol. **77**. 225—32. Loyola Univ. School.) MÜLLER.

J. Alexander Clarke jr., *Unmöglichkeit, Schilddrüsentoleranz bei weißen Ratten zu erzielen.* Es ließ sich nicht nur kein Zeichen von Gewöhnung an Schilddrüsenextrakt bei weißen Ratten feststellen, sondern eher eine Steigerung der Empfindlichkeit. So wirkte eine Menge Extrakt, die in wöchentlichen Gaben gut vertragen wurde, tödlich, wenn sie auf 7 Tagesgaben verteilt wurde. Die möglichen Erklärungen für dieses Verh. werden erörtert. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 846—53. Philadelphia [Pa.], Philadelphia Gen. Hosp.) SPIEGEL.

Robert T. Frank, **Claude D. Bonham** und **R. G. Gustavson**, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Wirksamkeit des weiblichen Sexualhormons begründet auf seinen Einfluß auf die Spontanbewegungen des Uterus der weißen Ratte.* Der im Oestrus herausgenommene Uterus der Ratte zeigt langsamere größere Bewegungen als der in einer interoestralen Ruheperiode herausgenommene, Verhältnis ca. 1 : 2. Bei kastrierten Ratten kann die sonst dem n. Oestrus zukommende Langsamkeit durch Injektion von Follikelfl., Corpus luteum u. Placenta extrakt hervorgerufen werden. (Amer. Journ. Physiol. **74**. 395—99. 1925. Denver, Colorado, Medical School Physiol. Lab.) MEIER.

Eskil Kylin, *Zur Frage der inneren Sekretion der Sexualdrüsen.* I.—V. Mitt. Die Sexualdrüsen geschlechtsreifer Tiere werden frisch zermahlen, bei 35—40° mit 90%ig. A. extrahiert, nach 24 Stdn. filtriert, bei 28—30° konz. u. mit paar Tropfen 4%ig. Phenol versetzt. Haltbarkeit: 2 Monate. — Bei Kaninchen erzeugen 4—12 ccm teils starke Steigerung, teils starke Senkung des Blutzuckers: *Hodenextrakt* macht starke Blutzuckersenkung bei männlichen Kaninchen u. männlichen Diabetikern. Der Harn wurde zuckerfrei. Wurden die Kaninchen kastriert, so trat jetzt Blutzuckersteigerung durch Hodenextraktinjektion ein. Bei weiblichen Kaninchen u. einer weiblichen Diabeteskranken rief die Injektion anfangs geringe Senkung, dann Steigen des Blutzuckers in geringem Grade hervor. — *Ovarialextrakt* erzeugte bei weiblichen

Kaninchen Blutzuckersteigerung. — Bei subcutaner Injektion trat bei allen Extrakten am Menschen Absinken des Blutdrucks um 10—20 mm Hg ein; nur bei einer Frau mit klimakter. Hypertonie stieg der Blutdruck. — Bei mehreren neurasthen. Patienten wurde die *Adrenalinrk.* auf den Blutdruck durch Hodenextrakt im Sinne einer Steigerung des Blutdrucks ohne sekundären Fall verändert. — Für die Spezificität der Extraktwrkg. spricht außer obigem, daß der Extrakt durch 5 Min. Kochen seine Wrkg. verliert, daß stark abgekühlte Drüsen ($^1/_2$—1 Stde.) unwirksame Extrakte liefern. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 318—35. Eksjö.) Müller.

Karl Kindermann und **M. Schechter**, *Über die Einwirkung des Atophans auf die Magensaftsekretion.* Injektion von Atophan steigert bei subacidem, n. u. hyperacidem Magensaft die HCl-Sekretion mit Ausnahme organ. bedingter Anacidität. Die Wrkg. wird durch Atropin nicht gehemmt. (Ztschr. f. klin. Med. **103**. 558—64. Berlin, II. Med. Klinik.) Meier.

Otto Geßner, *Über Antithyreoidin-Moebius.* Die durch Fütterung mit Schilddrüsenpräparaten bewirkbare Metamorphose von Kaulquappen u. Salamanderlarven kann durch gleichzeitige Gabe von *Antithyreoidin* weitgehend gehemmt werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **113**. 237—45. Marburg, Pharmakol. Inst.) Meier.

B. A. Houssay und **E. A. Molinelli**, *Nebennierensekretion während des anaphylaktischen Shocks.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **93**. 1133; C. **1926**. I. 1221.) Injektion von n. Pferdeserum in die Nebennieren des Hundes steigert nicht die Epinephrinausschüttung. (Messung mittels Bluttransfusion auf ein zweites Tier, bei dem die Vagi durchschnitten u. die Ganglia stellata entfernt waren.) Bei gegen Pferdeserum sensibilisierten Hunden ruft Injektion von n. Pferdeserum in die Nebenniere nur eine spärliche, wenige Minuten dauernde Epinephrinausschüttung hervor. Im anaphylakt. Shock setzt mit Steigen des Blutdrucks eine geringe Ausschüttung von Epinephrin ein. (Amer. Journ. Physiol. **77**. 181—83. Buenos-Aires.) Müller.

B. A. Houssay und **E. A. Molinelli**, *Adrenalinausschüttung durch in die Nebennieren injizierte Arzneimittel.* (Vgl. vorst. Ref.) Adrenalinausschüttung wird hervorgerufen durch Injektion in die Nebennieren von: *Nicotin, Eserin, Hydrastinin, Adrenalin, Pilocarpin, Morphin*; nur von großen Mengen *Arecolin, Acetylcholin, Chinin, Atropin, Strychnin.* Wenig wirkt *Wittepepton, Veratrin, Picrotoxin, Schlangengift.* Unwirksam ist 0,1 ccm physiol. NaCl-Lsg., *Strophanthin, Ergamin.* (Amer. Journ. Physiol. **77**. 184—91. Buenos Aires.) Müller.

H. Zondek und **F. Behrendt**, *Adrenalinreaktion und Variabilität der Hormonwirkung.* Es lassen sich charakterist. Formen der Adrenalinwrkg. auf den Blutdruck von der Wrkg. beim Normalen abgrenzen, z. B. bei Vagotonie u. Hyperthyreoidismus. Nach medikamentöser Behandlung wird diese abweichende Form dem n. Typus genähert. (Ztschr. f. klin. Med. **103**. 373—79. Berlin, I. Med. Klinik.) Meier.

G. J. Cassidy, **S. Dworkin** und **W. H. Finney**, *Die Wirkung verschiedener Zucker (und von Adrenalin und Pituitrin) auf das Wiederauftreten des Schauerreflexes.* Wenn durch *Insulin* der Blutzuckerstand auf etwa 45 mg-$^0/_0$ sinkt, kann das Tier nicht mehr Kälteschauer („shivering“) bei Eintauchen in kaltes W. oder ähnliches bekommen. Es wurde an mit Amyntal narkotisierten Tieren, die keine hypoglykäm. Krämpfe haben (Hunde, Katzen) festgestellt, daß außer *Glucose* auch *Dioxyaceton, Fructose, Mannose* u. *Galaktose* den Schauerreflex wieder herstellen. Obwohl *Maltose, Rohrzucker* u. *Milchzucker* den Blutzuckerstand nach Insulin nicht heben, bewirken ihre Umsetzungsprodd. nach Injektion das Wiederauftreten des Kälteschauerreflexes. Auch *Adrenalin* u. *Pituitrin* haben diese Wrkg. Die hypoglykäm. Krämpfe wurden unterdrückt durch Dioxyaceton, Fructose, Mannose, Galaktose, Maltose; nicht durch Rohrzucker u. Milchzucker. (Amer. Journ. Physiol. **77**. 211—18. Montreal, Mc Gill Univ.) Müller.

Ernst Friedrich Mueller und **H. B. Corbitt**, *Die Wirkung von Atropin und die Rolle des unwillkürlichen Nervensystems bei der Insulinwirkung.* (Vgl. Journ. Lab. Clin. Medicine **10**. 695; C. **1926**. I. 2014.) Nach den früheren Feststellungen wird durch intracutane Injektion von Insulin mehr Zucker verwandelt als durch subcutane der gleichen Menge, obwohl nach jener höchstwahrscheinlich jederzeit die Konz. des Insulins im Kreislaufsystem geringer ist. Es muß also noch ein anderer Weg der Insulinwrkg. bestehen. Beobachtungen an nichtspezif. Heilmitteln weisen auf enge Beziehungen der Haut zum unwillkürlichen Nervensystem hin derart, daß Injektionen in sie ein parasympath. Übergewicht in der Splanchnicusregion, ein entgegengesetztes in der Peripherie bedingen. Um festzustellen, ob ein solcher Effekt auch für die intracutane Insulinwrkg. eine Rolle spielt, wurde das parasympath. System durch Atropin, das selbst bei 10 mg pro kg Körpergewicht den Blutzucker nicht beeinflußt, blockiert, u. es ergab sich dann ein viel geringerer Effekt des intracutan angewandten Insulins, während der von intravenös beigebrachtem nicht, der von subcutan beigebrachtem wenig oder nicht vermindert wurde. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 817—23. New York [N. Y.].) SPIEGEL.

Charles H. Best, *Die Wirkung von Insulin auf den Traubenzuckerverbrauch des durchströmten Skelettmuskels.* Bei Durchblutung von Katzenextremitäten mit defibriniertem Blut, dem ständig Traubenzucker zugesetzt wurde, nahm durch Insulin der Zuckerverbrauch stark zu: Die Schnelligkeit der Durchblutung u. Temp. (37—38°) blieben natürlich konstant. Im Leervers. nahm der Zucker nicht ab. Das gleiche Ergebnis, wie oben, trat ein, wenn Insulin vor Isolierung der Hinterbeine injiziert war. Glykolyse ist auszuschließen. Die Ursache kann nur eine Steigerung der Verbrennungsprozesse im Muskel sein. (Proc. Royal Soc. London Serie B. **99**. 375—82. London, Nat. Inst.) MÜ.

Traubenzuckerverbrauch Pro Stunde in mg	Insulin vor	Insulin nach
Versuch 1	376	643
Versuch 2	324	620
Versuch 3	326	530

Ernst Friedrich Müller und **William F. Petersen**, *Über den Insulinschock.* Das Phänomen des *Insulin*schockes beruht auf einer akuten Störung im autonomen System, die sich an fast sämtlichen Organen auswirkt. Charakter. für die Insulinvergiftung ist das sympath. Übergewicht im Tonus der Gefäße des Splanchnicusgebietes u. das parasympath. Übergewicht im Gefäßtonus der Peripherie. Der Typ der Gefäßstörung im Insulinschock ist das Spiegelbild des Types bei Schockzuständen nach Pepton u. ähnlichen Körpern. Die für Insulin typ. Rk. im Gefäßsystem nimmt höchstwahrscheinlich ihren Ausgang vom Splanchnicusgebiet u. ist direkt verursacht durch eine auf Insulin zurückzuführende Glykogenverarmung der Leber. (Klin. Wchschr. **5**. 1025—28. Chicago, Univ.) FRANK.

T. C. Taylor, **C. E. Braun** und **E. L. Scott**, *Studien über die Ultrafiltration und Elektrodialyse von Insulinlösungen.* (Amer. Journ. Physiol. **74**. 539—66. 1925. — C. **1926**. I. 3255.) MEIER.

B. Sybrandy, *Eine vergleichende Untersuchung von verschiedenen Insulinpräparaten.* Vers. einen Anhaltspunkt für die Wirksamkeit von Insulinpräparaten dadurch zu gewinnen, daß die unter Insulin eingesparte Zuckermenge u. die prozentuelle Blutzuckersenkung beim diabet. Menschen als Maß genommen wird. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **69**. II. 2776—81. 1925. Nijmegen.) MEIER.

Victor E. Levine und **J. J. Kolars**, *Der Einfluß des Insulins auf das morphologische Blutbild, mit einer Bemerkung über die Beziehung der Nahrung zu den durch Insulin hervorgerufenen Krämpfen.* (Amer. Journ. Physiol. **74**. 695—707. 1925. — C. **1926**. I. 1833.) MEIER.

Oskar Koref und **Hans Mautner**, *Über die Wirkung des Insulins und des Pituitrins auf den Wasserhaushalt.* Die Aufhebung der Pituitrinhemmung der Diurese

durch vorhergehende Insulininjektion beruht anscheinend zum größten Teil darauf, daß die Wasserresorption aus dem Darm durch Insulin gesteigert wird, während Pituitrin eine Verlangsamung der Resorption, teilweise durch Zurückhaltung des W. im Magen bedingt, hervorruft. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **113**. 151—62. Wien, Pharmakol. Institut.) MEIER.

Oskar Koref und **Hans Mautner**, *Weitere Beiträge zur Resorptionssteigerung durch Insulin.* Während der Insulinhypoglykämie wirken Stoffe (Curare, K-Salze) bei peroraler Zufuhr schneller toxisch als unter n. Verhältnissen. Nach Zuckerzufuhr hört diese schnellere Resorption auf. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **113**. 163—70. Wien, Pharmakol. Institut.) MEIER.

Rudolf Schoen, *Beiträge zur Pharmakologie der Körperstellung und der Labyrinthreflexe.* XXI. Mitt. *Coffein.* Körperstell- u. Labyrinthreflexe werden in charakterist. Reihenfolge erregt, dann gelähmt, die Lähmung tritt schon sehr früh neben der Erregung ein. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **113**. 246—56. Utrecht, Pharmakol. Institut der Reichsuniversität.) MEIER.

Einar Rud, *Einfluß der Heilbehandlung auf die Gegenwart der Neoglucose im Blut der Diabetiker. Studien über die Umwandlung der Kohlenhydrate.* XIX. (Vgl. auch LUNDSGAARD u. HOLBOELL, C. r. soc. de biologie **92**. 387. 395; C. **1925**. I. 2385.) Während im Blute von 11 unbehandelten Diabetikern keine Neoglucose nachzuweisen war, fand sie sich nach einer angemessenen Diät in 3 leichteren, nicht aber in 7 schwereren Fällen, in manchen der letzteren aber 2—$2^1/_2$ Stdn. nach Injektion von Insulin. (C. r. soc. de biologie **95**. 52—54.) SPIEGEL.

Einar Rud, *Verharren der Neoglucose im Diabetikerblute nach jeder Insulininjektion. Studien über die Umwandlung der Kohlenhydrate.* XX. (XIX. vgl. vorst. Ref.) Nach Injektionen von Insulin in dem Zustande angemessenen Mengen fand sich Neoglucose im Blute der Diabetiker nach 1—2 Stdn., am meisten im allgemeinen nach 2 Stdn. Nach 3—$3^1/_2$ Stdn. läßt sich nur noch eine geringe Menge oder gar nichts mehr nachweisen. (C. r. soc. de biologie **95**. 54—56.) SPIEGEL.

C. Lundsgaard und **S. A. Holboell**, *Untersuchungen über den Blutzucker beim Menschen nach Injektion von Phlorrhizin. Studien über die Umwandlung der Kohlenhydrate.* XXI. (XX. vgl. vorst. Ref.) Bei der Phlorrhizinglucosurie ist der Blutzucker *Neoglucose,* sowohl beim nüchternen als beim mit Glucose ernährten Menschen. Nach der Injektion von Phlorrhizin sinkt die Blutzuckerkonz. unter die Norm, bei der folgenden Regelung derselben spielen die peripheren Gewebe eine Rolle. Die Vermehrung des Blutzuckers nach Zufuhr von 100 g Glucose entwickelt sich während Phlorrhizinglucosurie fast ebenso wie unter n. Verhältnissen. Die Glucosurie hat also keine Beziehung zu dem Zustand des Zuckers im Blute oder zu seiner Regulierung im Organismus. (C. r. soc. de biologie **95**. 47—50.) SPIEGEL.

C. Lundsgaard und **S. A. Holboell**, *Die Wirkung des Insulins und des Muskelgewebes auf Fructose in vitro. Studien über die Umwandlung der Kohlenhydrate.* XXII. (XXI. vgl. vorst. Ref.) Im Gegensatze zu Glucose wird Fructose durch die genannten Agentien in vitro nicht verändert. Es wird daraus geschlossen, daß sie im Organismus nicht direkt zers., sondern erst in Glykogen oder Glucose verwandelt wird. (C. r. soc. de biologie **95**. 50—52. Kopenhagen, Univ.) SPIEGEL.

E. Berger, *Über die Bindung der Chinaalkaloide an Erythrocyten. Ein Beitrag zur Kenntnis der Vuzinwirkung. Optochin, Eucupin* u. *Vuzin* werden an rote Blutkörperchen in ungefähr gleichen Mengenverhältnissen gebunden, das erste aber sehr locker, Eucupin u. besonders Vuzin dagegen sehr fest. Die sterilisierende Wrkg. des gebundenen Vuzins in vitro bleibt im Gegensatze zu der von gebundenem Rivanol (vgl. MORGENROTH, SCHNITZER u. BERGER, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **43**. 209; C. **1925**. II. 731) qualitativ u. quantitativ unverändert, im Tier-

vers. wurde damit keine Abtötung von Streptokokken erreicht. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **47**. 423—30. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH".) SPIEGEL.

G. v. Farkas, *Über die Wirkung des Albumin-Globulin-Quotienten auf den osmotischen Druck des Serums.* Serum wurde in Kollodiumsäcken gegen physiol. NaCl-Lsg. 24 Stdn. dialysiert. Der auf 1% Eiweiß bezogene osmot. Druck des Serums verschiedener Kranker stieg u. sank im allgemeinen parallel dem Albumin-Globulin-Quotienten. Besonders hohe Druckwerte sind durch hohe Konz. an Eiweiß bedingt gewesen. — Bei hohem Blutdruck war der osmot. Druck des Serums auffallend hoch u. umgekehrt bei niedrigem Blutdruck niedrig. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 410—14. III. med. Klinik, Budapest.) MÜLLER.

Brocq-Rousseu, *Veränderungen des Gehaltes des Pferdeserums an Eiweißstoffen und Salzen im Verlauf aufeinanderfolgender Blutentziehungen.* Bei verschiedenen Pferden zeigten sich bei bis zu 13 in wöchentlichen Zwischenräumen erfolgten Blutentziehungen ständige Verminderung des Gehaltes an Eiweiß, refraktometr. gemessen, u. Vermehrung des Gehaltes an Salzen (Leitfähigkeitsmessung). (C. r. soc. de biologie **95**. 6—7.) SPI.

William C. Stadie, J. Harold Austin und **Howard W. Robinson**, *Die Wirkung der Temperatur auf das Säuren-Basen-Protein-Gleichgewicht und ihr Einfluß auf die CO_2-Absorptionskurve des Gesamtblutes, des wirklichen und des abgetrennten Serums.* Die Beziehung zwischen der CO_2-Absorption u. dem an Eiweiß gebundenen Basenanteil im Blut u. Serum wird für verschiedene p_H abgeleitet u. formuliert, ferner die Temperaturabhängigkeit der CO_2-Absorption für 20 u. 38° bestimmt. Die Eiweißpufferkapazität scheint bei 20 u. 38° nur unwesentlich verändert zu werden. Für $^{20-38^0}\Delta\, p\, J$ (wo $p\, J$ für ein einzelnes Protein eine empir. Konstante ist, die dicht am isoelektr. Punkt liegt, jedoch nicht mit ihr ident. zu sein braucht) gilt sowohl für Blut wie für Serum angenähert:

$$\frac{\Delta\, p\, J}{\Delta\, t^0} = \frac{\Delta\, p_{H\ [BHCO_3]\ const.}}{\Delta\, t^0} = -0{,}017 \text{ bis } -0{,}023.$$

Hieraus kann die für eine Temp. t bekannte Lage einer $[BHCO_3]$-Kurve gegen die p_H-Achse für beliebige Tempp. berechnet werden unter der Annahme, daß der Verlauf der $[BHCO_3]$-Kurve selbst von der Temp. unabhängig ist. Für das Serum liegt diese Kurve bei allen Tempp. um das 1,1-fache höher als für Blut. Die Abhängigkeit der $[H^{\cdot}]$ von der Temp. kann, wenn Gesamt-CO_2 sowie Gesamtbasenanteil = const. (unter Öl), für Serum u. Blut berechnet werden. Die Abweichungen des p_H betragen schon unter physiol. Bedingungen bei p_H 7,30—7,50 für 20 u. 38° bis zu 0,09 p_H-Einheiten, sind also als Faktor in die C-Korrektur bei der colorimetr. p_H-Best. nach CULLEN (Journ. Biol. Chem. **52**. 501; C. **1922**. IV. 529) einzusetzen. (Journ. Biol. Chem. **66**. 901—20. Philadelphia, Univ.) LOHMANN.

R. Doerr und **C. Hallauer**, *Der anaphylaktische Antikörper und seine Beziehungen zu den Proteinen, sowie zu den anderen Antikörperfunktionen der Immunsera.* Kaninchenimmunsera, die „anaphylakt. Antikörper" (nach herrschender Terminologie) enthielten, ergaben bei Trennung durch Halbsättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ oder Na_2SO_4 diesen Antikörper, mittels des anaphylakt. Vers. nachweisbar, nur in der Globulinfraktion, in der Albuminfraktion auch nicht spurenweise. Gleiches gilt von allen „anderen Antikörpern" (Präzipitinen, Amboceptoren). In jener Fraktion zeigte aber die Best. des Titers, abgesehen von den scheinbar quantitativ in sie übergehenden Amboceptoren, eine Einbuße an Wirkungsstärke im Vergleich zum ursprünglichen Vollserum, bei den Präzipitinen auch qualitative Änderungen. Dies wurde auch nicht wieder beseitigt, wenn nachträglich Globulin u. Albumin wieder in dem Verhältnis, in dem sie im Ausgangsserum vorhanden waren, zusammengegeben wurden. Es muß also der Antikörper durch Zerreißung des natürlichen Lösungsgefüges der Immunsera gewisse irreversible Veränderungen erleiden. — Nach Spaltung derartiger Immunsera durch Elektro-

dialyse in eine Euglobulin- u. eine Pseudoglobulin- + Albuminfraktion verteilt sich der Antikörper auf beide Fraktionen, oft zu gleichen Teilen, doch gibt auch hier die Summe beider Teile nicht den vollen Titer des Ausgangsserums. Die anderen Antikörperfunktionen verteilen sich ganz analog auf beide Fraktionen, wobei niedrige Werte des anaphylakt. Antikörpers u. des Präzipitins einander parallel gehen. Bei den Amboceptoren der Pferdenierenantisera (invers anaphylakt. Sera) konnte scheinbare „Vermehrung" (Red. der einfach lösenden Amboceptordosis) festgestellt werden. Aus derselben Art Immunserum können die anaphylakt. Antikörper (u. die Präzipitine) bald vorwiegend mit dem Euglobulin ausfallen, bald vorwiegend mit dem Pseudoglobulin in Lsg. bleiben. — Es ergab sich aus den Verss. kein Anhaltspunkt zur Erschütterung der unitar. Theorie der Antikörper, speziell der Identität von „Präzipitin" u. „anaphylakt. Reaktionskörper". (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **47**. 363—406. Basel, Univ.) SPIEGEL.

J. T. Wearn und **A. N. Richards**, *Die Konzentration der Chloride im Glomerulusharn der Frösche.* Mit Hilfe der nephelometr. Methode von RICHARDS zur Best. kleinster Cl-Mengen wurde bestätigt, daß Cl in den Glomerulis abgesondert u. in den Tubulis rückresorbiert wird. Selbst wenn der Cl-Gehalt des Plasmas doppelt-n. ist (nach NaCl-Injektion), wird Cl schneller als W. rückresorbiert. In den meisten Fällen war der Cl-Gehalt des Glomerulusharns höher als der des Plasmas (7-mal über 15%, 4-mal über 28%). Selbst wenn man 10% Fehlerbreite zugibt, läßt sich die einfache Filtrationstheorie nicht damit vereinen. (Journ. Biol. Chem. **66**. 247—73. 1925. Philadelphia.) MÜLLER.

Ernest Tso, *Der Ergänzungswert von Eigelb bei einer an Ca armen Kost.* Alle Kostformen, die keine Milch u. keine Vegetabilien enthalten, sind Ca-arm. Wenn man zu einer nur 0,15% Ca (= $^1/_4$ des Normalwertes) haltigen Kost 5% frisches Eigelb gibt, so wachsen junge Albinoratten n. auf u. produzieren n. Junge bis zu 4 Generationen. Bei der gleichen Grundkost war 2% Butterfett ohne Erfolg. Eigelb ist daher ein für die chines. Ca-arme Nahrung der Kinder wertvoller Bestandteil. (Amer. Journ. Physiol. **77**. 192—98. Peking.) MÜLLER.

Helen B. Thompson, *Eine Experimentaluntersuchung über den Effekt von Fütterung mit aschearmer Nahrung auf das Wachstum der Albinomaus in Perioden mit sonst vollständiger Kost unter besonderer Berücksichtigung der Nahrungsaufnahme.* Bei einer vitamin-, eiweiß- u. kalorienreichen Kost, die wenig Asche enthält, nehmen weiße Mäuse n. zu. Läßt man Hefe, die Vitamin B liefert, fort, so ist das Wachstum etwas geringer. Legt man reichlich aschehaltige Kost dann zu, so wird es nicht beschleunigt. — Auch die zweite Generation entwickelt sich bei aschearmer Kost n., nur waren die Knochen zart. Die genaue Berechnung der Nahrungsaufnahme ergab keine nennenswerte Abweichung von der Norm. (Amer. Journ. Physiol. **77**. 140—57. Los Angeles.) MÜLLER.

Rosa Zajdel und **Casimir Funk**, *Über den Gebrauch von kolloidalem Ferrihydroxydsol zur Adsorption der Vitamine B und D.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **92**. 1527; C. **1925**. II. 1178.) Die von EDDY, KERR u. WILLIAMS angegebene Methode eignet sich nicht zur Adsorption der Vitamine *B* u. *D*. Möglicherweise hängt der Grad der Adsorption von zufälligen Verunreinigungen der Extrakte ab. (Biochemical Journ. **20**. 26—30.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Stanley Gordon Willimott, *Vitamin-B-Gehalt der Citronenschale.* (Vgl. Pharmaceutical Journ. **115**. 164; C. **1925**. II. 1772.) In der Citronenschale ist reichlich Vitamin B enthalten, denn die Zufütterung eines alkohol. Extraktes als einzige Vitamin B-Quelle erzielte fast n. Wachstum. (Biochemical Journ. **20**. 31—36. Cambridge, Landwirtschaftsschule.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Hilda M. Croll und **Lafayette B. Mendel**, *Die Verteilung des Vitamin B im Maiskorn.* Während beim Weizen das Vitamin B im ganzen Korn gleichmäßig

verteilt ist, findet es sich beim Mais fast ausschließlich im Embryo, nur außerordentlich kleine Mengen in der Kleie. Handelsprodd. vom Embryo aus weißen Maiskörnern enthielten weniger Vitamin. Methode für die Zerlegung des Maiskorns in seine Teile wird angegeben. (Amer. Journ. Physiol. **74**. 674—94. 1925. New Haven. Conn. Yale Univ., Lab. of physiol. Chem.) Meier.

Harriette Chick und **Margaret Honora Roscoe**, *Der antirachitische Wert des frischen Spinats.* Frische Spinatblätter enthalten reichlich Vitamin A, so daß die Zugabe von geringen Mengen (0,1 g u. mehr) zu einer an fettlöslichen Vitaminen armen Nahrung das Wachstum junger Ratten fördert u. die Xerophthalmie bessert oder verhütet. Im Winter, Frühling oder Herbst im Freien gewachsener Spinat besitzt keine antirachit. Eigenschaften, im Hochsommer gewachsener hat einen geringen, aber deutlich bemerkbaren antirachit. Wert. Nach Bestrahlung mit dem ultravioletten Licht einer Quarzquecksilberlampe wirken die Spinatblätter stark antirachit. Verschiedene Hypothesen über den Unterschied in der Wrkg. von direkter Sonnenbestrahlung u. künstlicher ultravioletter Bestrahlung. (Biochemical. Journ. **20**. 137 bis 152. London, Lister Inst.) Hirsch-Kauffmann.

Margaret Averil Boas, *Der antirachitische Wert des Winterspinats.* Fütterverss. bei Ratten mit Zusatz von Lebertran bezw. von Winterspinat zu einer Standarddiät. Bei Lebertranzugabe erfolgte eine Gewichtszunahme des Skeletts u. des ganzen Körpers, bei Spinatfütterung eine Zunahme des Körperwachstums; das Gewicht des Skeletts war jedoch nicht dementsprechend vermehrt. Daraus wird gefolgert, daß der Vitaminspinat im Vergleich zu seinem Vitamin A-Gehalt nur sehr geringe Mengen an Vitamin D besitzt. 95—98$^0/_0$ der Gesamtkalkausscheidung erscheint in den Faeces; hierbei spielt der Gehalt an fettlöslichen Vitaminen in der Diät keine Rolle. Lebertran u. Spinat als Beigaben zu einer an fettlöslichem Vitamin armen Nahrung verursacht einen Anstieg der P-Ausscheidung im Urin auf Kosten der Exkretion in den Faeces. (Biochemical Journ. **20**. 153—65. London, Lister Inst.) Hirsch-Kauffmann.

H. Steenbock, **E. B. Hart**, **C. A. Hoppert** und **Archie Black**, *Fettlösliches Vitamin.* XXVI. *Die antirachitischen Eigenschaften der Milch und ihre Vermehrung durch direkte Bestrahlung oder durch Bestrahlung der Tiere.* (XXV. vgl. Amer. Journ. Physiol. **73**. 341; C. **1925**. II. 2065.) Durch Bestrahlung mit einer Quarzquecksilberlampe wurden die antirachit. Eigenschaften der Kuhmilch um mehr als das achtfache vermehrt, die der Ziegenmilch um das 24-fache. Direkte Bestrahlung des Tieres kann diese Steigerung ebenso prompt, aber in geringerem Grade hervorrufen. (Journ. Biol. Chem. **66**. 441—49. 1925.) Hirsch-Kauffmann.

Charles E. Bills, *Antirachitische Substanzen.* II. *Die Wirkung von n-Butylnitrit auf aktiviertes Cholesterin und das antirachitische Vitamin.* (Unter Mitarbeit von **Francis G. McDonald**.) (Vgl. Journ. Biol. Chem. **64**. 1; C. **1925**. II. 1463.) Das antirachit. Vitamin des Lebertrans wird durch *n-Butylnitrit* bei Zimmertemp. langsam, bei Erhitzen schnell zerstört. Robbentran erwies sich als inaktiv, aber bei Zusatz von bestrahltem Cholesterin zeigt er geringe antirachit. Eigenschaften. Diese antirachit. Wrkg. wurde zerstört, wenn das bestrahlte *Cholesterin* in Lebertran gelöst u. mit *n-Butylnitrit* erhitzt wurde. Diese Beobachtungen führen zu der Hypothese, daß das antirachit. Vitamin ident. mit dem antirachit. Deriv. des bestrahlten Cholesterins ist. (Journ. Biol. Chem. **66**. 451—57. 1925.) Hirsch-Kauffmann.

J. S. Hughes, **L. F. Payne**, **R. W. Titus** und **J. M. Moore**, *Über Beziehungen zwischen der Bestrahlungsmenge mit ultraviolettem Licht bei Hennen und der Menge an antirachitischem Vitamin in den von ihnen gelegten Eiern.* Die Menge der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, die eine Henne erhält, ist ein wichtiger Faktor zur Best. des antirachit. Vitamingehaltes ihrer Eier, wenn sie mit einer an antirachit. Vitamin armen Kost gefüttert wird. Eier mit herabgesetztem antirachit. Vitamingehalt haben

im Vergleich zu denen mit hohem antirachit. Vitamingehalt keine so große Fruchtbarkeit. (Journ. Biol. Chem. **66**. 595—600. 1925.) HIRSCH-KAUFFMANN.

A. M. Pappenheimer und **L. C. Dunn**, *Die Beziehung der „Beinschwäche“ wachsender Küken zur Säugetierrachitis.* Röntgenolog. u. histolog. Unterss. der Knochen junger wachsender Küken mit experimentell erzeugter „Beinschwäche“ zeigten keine rachit. Veränderungen. An den Knochen fand man Stillstand der Osteogenese, Osteoporose u. fibromyxomatöse Umwandlung des Marks. Zuführung einer akt. antirachit. Menge der nicht verseifbaren Lebertranfraktion verhinderte weder das Eintreten der „Beinschwäche“, noch hielt sie die Knochenveränderungen auf. Hingegen verhinderte die Fütterung des gesamten Lebertrans das Auftreten der „Beinschwäche“ u. stellte eine n. Knochenstruktur her. Dieselbe Diät, die bei Küken typ. „Beinschwäche“ erzeugte, rief bei jungen Ratten nach vierwöchiger Fütterung keine rachit. Veränderungen an den Knochen hervor. (Journ. Biol. Chem. **66**. 717—29. 1925.) HIRSCH-K.

Harriette Chick, *Irrtumsquellen in der Technik für biologische Bestimmungen fettlöslicher Vitamine.* Als Irrtumsquelle bei der biolog. Best. der fettlöslichen Vitamine A u. D kommen die Reserven dieser beiden Vitamine bei den Versuchstieren in Betracht. Diese Reserven sind abhängig von der vorangegangenen Ernährung. Bei dem gewöhnlich angewandten Futter zur Aufzucht der Ratten spielen die Reserven an Vitamin D im Vergleich zu denen an Vitamin A eine untergeordnete Rolle. Vitamin D-reiche Nahrung, wie Eigelb, Lebertran u. Kuhmilch von mit frischem Futter ernährten Tieren muß daher vermieden werden, da sie sonst zu großen Fehlerquellen führt. Der Grad der Beleuchtung hat keinen nennenswerten Einfluß. (Biochemical Journ. **20**. 119—130. London, Lister Inst.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Hannah Henderson Smith und **Harriette Chick**, *Der Wert einer standardisierten Zucht junger Ratten für die Arbeit mit fettlöslichen Vitaminen mit besonderer Berücksichtigung der Eignung der Nachkommenschaft.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. machen genaue Angaben über Zus. der Diät u. allgemeine Handhabung bei der Aufzucht der Ratten. Die zur Zucht benutzten Weibchen müssen mindestens 4 Monate alt sein; 4—8 Tiere werden zunächst in einen gemeinsamen Käfig gesetzt u. 7—10 Tage vor Beginn der Geburt in Separatkäfige gebracht. Die jungen Tiere werden 21 Tage lang bei der Mutter gelassen, die nach 14-tägiger Pause zur neuen Zucht verwandt wird. Jedes Muttertier wird nur für 3 Würfe benutzt. Die angewandte Diät bestand aus Cerealien, frischen Gemüsen u. Milch. Der Ersatz der frischen Milch in der Nahrung der Muttertiere durch Trockenmilch, die aus Wintermilch hergestellt wurde, hat sich als zweckmäßig erwiesen, da dadurch die Störungen durch den wechselnden Vitamingehalt des Frischfutters fortfielen. (Biochemical Journ. **20**. 131—36. London, Lister Inst.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Agnes Fay Morgan und **Dorothy F. Osburn**, *Die Wirkung des Vitamin A-Mangels auf den N-Stoffwechsel.* Unterss. des Urinstickstoffs (Harnstoff, Ammoniak, Allantoin, Harnsäure, Kreatinin) bei Ratten mit n. u. Vitamin A-freier Kost. Der relative Gehalt an Allantoin nahm bei n. ernährten Tieren bei Körpergewichtszunahme ab u. stieg wieder an beim Sinken des Körpergewichts. Bei Vitamin A-freier Kost gingen diese beiden Faktoren einander parallel. Genaue Angaben der Prozentzahlen der einzelnen N-Komponenten. (Journ. Biol. Chem. **66**. 573—93. 1925. Berkeley, Californien, Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Frederick Hoelzel, *Die Wirkung von verschiedener Eiweißeinnahme auf die Acidität des Magensaftes des hungernden Magens.* Bei einem Menschen, der anscheinend ziemlich große Mengen Eiweiß vertrug, erzeugten extreme Mengen von Fleisch, Fisch, Eiereiweiß, Eigelb, Gluten u. Casein Abnahme des Säuregrades des Hungersaftes. Jede Ruhe, sowohl allgemeine wie durch Eiweißeinschränkung, ließ den Säuregrad steigen. Es scheint eine Ermüdung der Magendrüsen vorzuliegen. Lange fortgeführtes

Hungern bewirkt Abnahme der Säurebildung. (Amer. Journ. Physiol. **77**. 166—80. Chicago, Hull Lab.) MÜLLER.

G. Katsch und **H. Kalk**, *Zum Ausbau der kinetischen Methode für die Untersuchung des Magenchemismus.* III. Mitt. *Die Chloride des Magensaftes, besonders bei Salzsäuremangel.* (Vgl. Klin. Wchschr. **4**. 1806; C. **1926**. I. 187.) Die Kurve der Gesamtchloride verdankt ihre Entstehung einem von der HCl-Sekretion unabhängigen Sekretionsvorgang der Chloride, nicht aber Duodenalrückflußvorgängen. (Klin. Wchschr. **5**. 881—85. Frankfurt a. M., Univ.) FRANK.

Vincent du Vigneaud und **Walter G. Karr**, *Kohlenhydratausnutzung.* I. *Die Schnelligkeit, mit der d-Glucose aus dem Blut verschwindet.* Bei Kaninchen hängt das Schwinden des Zuckers aus dem Blut nach Erhöhung des Blutzuckerspiegels durch Zufuhr von 3 g Glucose per os nicht von der Schnelligkeit der Resorption im Darm, sondern vom Zustand der Gewebe ab. Je längere Hungerperiode vorausgegangen, um so schneller steigt u. um so steiler fällt der Blutzuckerspiegel nach der Zuckergabe. Eiweißfütterung kurz vor oder mit Zuckerzufuhr zusammen hat wenig Einfluß auf die Form der Blutzuckerkurve. Wurde das Eiweiß 18 Stdn. zuvor gegeben, so fällt die Kurve steiler ab, während es nach Fettzufuhr umgekehrt ist. Wurde 18 Stdn. zuvor *Adrenalin* injiziert, so fällt der Blutzucker schnell, nach *Morphin* dagegen nicht. $NaHCO_3$-Gabe läßt die Blutzuckerkurve weniger stark steigen u. langsamer abfallen. Wenn man also die Zuckertoleranz durch Zuckergabe prüfen will, muß man auf die vorherige Nahrungsform, Hungerperioden u. Arzneimittelgaben achten, um vergleichbare Werte zu erzielen. (Journ. Biol. Chem. **66**. 281—300. 1925. Philadelphia.) MÜ.

H. Steenbock, E. B. Hart, C. A. Elvehjem und **S. W. F. Kletzien**, *Beeinflussung des Kalkstoffwechsels durch diätetische Faktoren.* VI. *Die antirachitischen Eigenschaften des Heus mit Bezug auf die klimatischen Verhältnisse und einige Beobachtungen über die Wirkung der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht.* Unter Mitarbeit von **Blanche M. Riising**. (V. vgl. Journ. Biol. Chem. **62**. 117; C. **1925**. I. 695.) Die antirachit. Eigenschaften des Heus werden in ihrem Verh. zur Sonnenbestrahlung untersucht. Kleeheu, das unter Sonneneinw. gemacht wurde, zeigt eine erhebliche kalkansetzende Eigenschaft, während im Dunkeln gemachtes Kleeheu inakt. war. Die antirachit. Wrkg. von Heu, das verschiedensten Witterungseinflüssen (Regen, Tau etc.) ausgesetzt war, war herabgesetzt, wurde aber durch Bestrahlung mit Höhensonne sofort gesteigert. Direkte Bestrahlung einer Milchziege mit ultraviolettem Licht erzeugt eine positive Kalkbilanz, sogar wenn das Tier das den Witterungseinflüssen ausgesetzte Heu empfing, das an u. für sich keine günstige Wrkg. hervorrief. Die antirachit. Wrkg. des sonnengetrockneten Heus war zu schwach, um bei wachsenden Küken Rachitis zu verhüten, sogar bei Fütterung von Ätherextrakten. Aus den Unterss. der Vff. geht hervor, daß es dringend notwendig ist, Heu nur bei Sonnenschein zu machen. (Journ. Biol. Chem. **66**. 425—440. 1925. Madison, Wisconsin, Univ.) HI.-K.

C. H. Best, J. P. Hoet und **H. P. Marks**, *Das Schicksal des unter Insulineinfluß verschwindenden Zuckers.* Um alle Störungen durch Nebenrkk. auszuschließen, arbeiteten Vff. mit Katzen, deren Gehirn zerstört („spinal cat") u. deren Baucheingeweide entfernt waren. Gleichzeitig mit dem Zucker verschwindet aus dem Blut der anorgan. P. Eine Anhäufung von Phosphorsäureestern in den Muskeln findet nicht statt. Ist reichlich durch ausgiebige Infusion Traubenzucker im Blut zur Verfügung, so wird ein großer Teil des verschwindenden Zuckers als Glykogen in den quergestreiften Muskeln gespeichert. Wenn die Insulinhypoglykämie 1—3 Stdn. anhält, so nimmt der Glykogengehalt der Muskulatur in diesem Katzenpräparat, das ja keine Krämpfe bekommen kann, da das Gehirn zerstört ist, kaum ab. Beim n. Tier dagegen schwindet das Muskelglykogen infolge der Krämpfe nach hohen Insulindosen. — So erklärt sich die Glykogenspeicherung beim Diabetiker unter Insulin u. der Glykogenschwund beim Gesunden. Die Speicherung ist die primäre Insulinwrkg. — Die

Rolle der Leber im Kohlenhydrathaushalt unter Insulin ist noch ungeklärt. (Proc. Royal Soc. London Serie B **100**. 32—54. Nat. Inst. Hampstead.) MÜLLER.

C. H. Best, H. H. Dale, J. P. Hoet und **H. P. Marks**, *Verbrennung und Speicherung von Glucose unter Insulinwirkung.* (Vgl. vorst. Ref.) Durch gleichzeitige Messung des O_2-Verbrauchs u. der Glykogenspeicherung beim Katzenpräparat ohne Gehirn u. Eingeweide wurde quantitativ festgestellt, daß aller unter Insulinwrkg. verschwindender Traubenzucker entweder als Glykogen in den Muskeln deponiert oder verbrannt wird. Dies gilt sowohl für künstlich hoch gehaltenen Blutzuckerspiegel, wie für ganz niedrigen Stand. — Ist Insulin in größeren Mengen als nötig vorhanden, so verlaufen die Rkk. wie n., nur intensiver. — In vorliegenden Verss. ist die n. unter Insulin eintretende Hemmung der Kohlenhydratsynthese in der Leber künstlich ausgeschlossen. Daher sind die Resultate klarer u. eindeutig geworden. Sonst spielt diese Hemmung des Wiederaufbaus nach schnellem Aufbrauchen aller Glykogendepots eine für das Leben äußerst wichtige Rolle. (Proc. Royal Soc. London Serie B **100**. 55—71. Nat. Inst. Hampstead.) MÜLLER.

J. P. Hoet und **H. P. Marks**, *Beobachtungen über den Eintritt der Totenstarre.* (Vgl. vorst. Ref.) Schon CL. BERNARD hatte bei Diabetes, andere bei Hunden ohne Pankreas u. im Phlorrhizindiabetes gesehen, daß sofort nach dem Tode die Totenstarre einsetzt, u. dies mit dem Fehlen des Glykogens im Muskel in Beziehung gebracht. Beim Katzenpräparat ohne Gehirn u. Eingeweide sieht man dasselbe, ebenso bei Kaninchen, die im hypoglykäm. Krampfzustand oder nach länger fortgesetzter Fütterung mit Schilddrüsensubstanz sterben. Immer fehlt Glykogen u. Lactacidogen in diesen schnell totenstarr werdenden Muskeln. Nicht starke Zunahme der Milchsäure oder sonstige Säuerung ist die Ursache. — Diese Totenstarre ist nicht so intensiv u. hält kürzere Zeit an als bei n. glykogenreichen Muskeln, etwa gehetzter Tiere. — Die Stärke der Verkürzung hängt von der Milchsäurebildung ab. Die Ursache ist aber die Unmöglichkeit des Wiederaufbaus von Glykogen infolge Fehlens von Lactacidogen oder eines anderen notwendigen Zwischengliedes. — Da in den hier untersuchten Fällen sehr wenig Milchsäure vorhanden war, entwickelte sich die Totenstarre nur schwach u. dauerte kurze Zeit. (Proc. Royal Soc. London Serie B **100**. 72—86. Nat. Inst. Hampstead.) MÜLLER.

H. Ucko, *Experimentelle Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Kochsalz- und Stickstoffausscheidung beim curaresierten Frosch.* Der curaresierte Frosch scheidet in 48 Stdn. 0,1—1,0 mg NaCl u. 1,0—3,5 mg N aus. Bei Zufuhr größerer NaCl-Mengen werden in den folgenden 2 Tagen 20—40%, bei Zufuhr von Harnstoff 40—70% ausgeschieden. Wird beides zusammen zugeführt, so ist die N-Ausscheidung n., die NaCl-Ausscheidung wird viel geringer bis zum Versiegen. Durch die Haut wird NaCl nicht ausgeschieden. Es besteht also eine Abhängigkeit zwischen NaCl- u. N-Ausscheidung. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 400—409. I. med. Klinik Berlin.) MÜLLER.

Weicksel, *Über den Eiweiß- und Kreatininstoffwechsel bei milzexstirpierten Hunden.* Nach Milzexstirpation unter n. Verhältnissen ändert sich Ausscheidung von Eiweiß u. Kreatinin kaum. Bilirubin tritt im Serum nicht auf. Bei intensiver Zellreizung durch *Terpentin*injektionen während Vorhandenseins von Abscessen war die N-Ausscheidung wie bei n. Hunden erhöht. Bei Tieren, denen viele Monate zuvor die Milz entfernt war, ist die Steigerung der N-Ausscheidung nach Erzeugung von Terpentineiterung größer als n. Auch Kreatinin u. Neutral-S wird reichlicher als n. ausgeschieden. Im Laufe von Jahren gleicht sich dies wieder aus. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 415—26. Med. Poliklinik, Leipzig.) MÜLLER.

K. Hasebroek, *Untersuchungen zum Problem des neuzeitlichen Melanismus der Schmetterlinge.* IX. I. *Weitere Versuche über die melanisierende Einwirkung atmosphärischer Ausdünstungsstoffe auf die lebende Puppe.* II. *Zur Frage einer Disposition zum Melanismus in Beziehung zur Vererbung erworbener Eigenschaften.* (VIII. vgl. Ferment-

forschung **8**. 197; C. **1925**. II. 1540.) I. Weiteres Beobachtungsmaterial für die Förderung des Mechanismus durch Fäulnis- u. Rauchgase. — II. Erörterungen. (Fermentforschung **8**. 553—67. Hamburg.) SPIEGEL.

K. Hasebroek, *Untersuchungen zum Problem des neuzeitlichen Melanismus der Schmetterlinge. X. Der neuzeitliche Melanismus im Ruhrkohlengebiet und die dortigen atmosphärischen Bedingungen, verglichen mit meinen bisherigen Versuchsresultaten.* (IX. vgl. vorst. Ref.) Unters. von Sammlungen in Hamm u. Gelsenkirchen zeigte in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Experimentalunterss. des Vfs. bei verschiedenen Schmetterlingsarten häufiges Auftreten von Gelb statt Weiß in der Grundfarbe, tiefere Tönung des Gelb bis zum Bräunlichen, häufiges Auftreten von rotbraunen Tönen u. Übergang zu Braunschwarz u. fast Schwarz. Zusammenstellung der im Ruhrgebiet die Atmosphäre beeinflussenden Verhältnisse, welche die Gelegenheit zur Einw. von im Experiment als wirksam erkannten Stoffen erkennen läßt. (Fermentforschung **8**. 568—73. Hamburg.) SPIEGEL.

I. Keeser, *Beitrag zur Pharmakologie der Germaniumverbindungen.* Da GeO_2 nur ca. 1⁰/₀₀ wl. ist, wird Na-Salz des weinsauren Ge benutzt. GeO_2 in übersätt. kolloidaler Lsg. kann sofortigen Kollaps bewirken, 15 mg pro kg Kaninchen subcutan bewirken vorübergehende Erythrocythenvermehrung bis 90 mg Na-Salz des weinsauren Ge hat keinerlei Wrkg. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **113**. 232—36. Berlin, Pharmakol. Institut.) MEIER.

Paul Saxl und **Ferdinand Donath**, *Über die pharmakologische Beeinflussung der Abfangorgane des Reticulo-endothelialen Systems (Blockierung und Entblockierung).* Das Verschwinden von injizierten Ölteilchen (20⁰/₀ Ölemulsion) im Blut (Dunkelfeldprüfung) wird beschleunigt durch *Thyreoidin*, verlangsamt durch *Elektrokollargol, Pituitrin, Insulin, Gynergen, Urethan, Morphin, Vaccineurin, Pilocarpin, Adrenalin, Atropin, $CaCl_2$, Coffein, Strophanthin.* Einflußlos waren *Physostigmin, Chinin, Theobromin, Phloridzin.* Es besteht die Möglichkeit, die Erscheinung therapeut. auszunutzen. (Verhandl. d. dtsch. Ges. f. inn. Med. **1925**. 301—05; Ber. ges. Physiol. **34**. 898—99. Ref. RENNER.) OPPENHEIMER.

William C. Rose und **Richard W. Jackson**, *Die Wirkung von oral verabreichter Schleimsäure auf die Nierenfunktion.* Nachdem gezeigt war, daß Schleimsäure, als Na-Salz subcutan injiziert, äußerst schädlich für die Nieren ist (ROSE u. DIMMITT, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **25**. 65; C. **1925**. II. 669), schien es, da die Säure in großem Maßstabe für Verwendung in Backpulvern u. anderen Nahrungsmitteln hergestellt wird, angezeigt zu prüfen, ob die schädliche Wrkg. auch bei innerlicher Darreichung bestehen bleibt. Bei 4 von 12 Kaninchen, denen 1—19 g verfüttert wurden, zeigten sich deutliche Zeichen von Nierenschädigung durch ausgesprochene Retention von N-haltigen Abfallprodd. im Blute. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 824—26. Urbana [Ill.], Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

Shin Maie, *Pharmakologische Untersuchungen über die Wirkungen des Viscum album.* Die weiße *Mistel* liefert ein Dialysat („Golaz"), das am suspendierten Froschherzen die Herzfrequenz verlangsamt, die Kontraktionen verkleinert bis zum Stillstand. Am nach STRAUB isolierten Ventrikel kommt es zum diastol. Stillstand. *Adrenalin* belebt die Tätigkeit wieder. — Im Körper ändert sich die Tätigkeit des Kaninchenherzens im Sinne stärkerer diastol. Füllung mit Pulsbeschleunigung. Der Blutdruck sinkt. (0,5—0,7 ccm Viscin pro kg. — 30—40 mm Hg-Senkung.) — Am isolierten Gefäßstreifen erfolgt Kontraktion, Tonuszunahme, doch viel schwächer als durch *Adrenalin.* — Die Atmung bleibt unverändert. — Es tritt eine 3—4 Tage anhaltende Diurese auf. (0,3—0,5 ccm Viscin pro kg intravenös.) (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 549—86. Pharmakol. Inst. Bern.) MÜLLER.

E. Ritsert, *Anästheform.* Vf. beschreibt ein neues, gleichzeitig antibakteriell wirkendes Lokalanästhetikum, den *Dijodphenol-p-sulfosauren-p-Amidobenzoesäureäthyl-*

ester, $C_6H_2J_2OH \cdot SO_3—NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_2H_5$. Geruchlose leicht bitter schmeckende weiße Krystalle, F. 225°, wl. in W., ll. in A. Infolge seiner Schwerlöslichkeit wirkt Anästheform auch in Pulverform auf die Cornea des Kaninchenauges nicht reizend u. erzeugt auch auf offenen Wunden lange andauernde Anästhesie. (Pharm. Ztg. **71**. 797—98.) Rojahn.

Klaas Dierks, *Über die Steigerung der Wirkung des Atropinsulfats, Physostigminsalicylats und Pilocarpinchlorids auf das Auge durch Zusatz von Natriumdicarbonat zu den Lösungen dieser Alkaloidsalze.* Bei Zusatz von $NaHCO_3$ zu den genannten Alkaloiden wird die wirksame Konz. herabgesetzt u. die Wirkungsdauer verlängert. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **113**. 216—23. Kiel, Pharmakol. Inst.) Meier.

Jakob Öttinger, *Zur Pathogenese des Rückfallfiebers und zum Wirkungsmechanismus des Salvarsans.* Recurrensspirochäten werden in vitro durch Neosalvarsankonz., deren Bruchteile in vivo sichere Heilung bei Infektion bewirken, weder abgetötet noch in ihrer Infektiosität beeinflußt. (Ztschr. f. klin. Med. **103**. 546—47. Moskau, Propaedeut. Klinik der I. Staatsuniversität.) Meier.

E. Keeser, *Untersuchungen über die Ursache der antiseptischen Wirksamkeit von Mercurisalzen.* Antisept. Wrkg. von $HgCl_2$, $HgBr_2$, $Hg(CN)_2$, $Hg(NO_3)_2$ geht mit der an Hefe adsorbierten Menge parallel. Alkoh. Lsgg. zeigen erhöhte Wrkg. durch Addition von A. u. Hg-Wrkg. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **113**. 224—31. Berlin, Pharmakol. Institut.) Meier.

J. Gray, *Der Mechanismus der Ziliarbewegung.* V. *Die Wirkung von Ionen auf die Schlagdauer.* Die Zilien tragenden Zellen des lateralen Epithels von Mytilus leisten Arbeit bei ihrer Bewegung, die von Umsatz eines Glykoproteins stammt. Die Bewegung wird stärker durch *Veratrin*, Zunahme der [$H^{\cdot}$] oder von K oder durch Abnahme des Mg. K ist in Seewasser Antagonist von Mg. Bei Ggw. von Mg ist der Rhythmus kräftig u. stetig. Mg reguliert die Dauer u. die Schnelligkeit der Bewegungen der Zilien. (Proc. Royal Soc. London Serie B. **99**. 398—404. Cambridge.) Müller.

Fred M. Smith, **G. H. Miller** und **V. C. Graber**, *Die Wirkung von Adrenalin und Acetylcholin auf die Kranzgefäße des Kaninchens.* (Vgl. Proc. Soc. exp. biol. **22**. 507; C. **1926**. I. 3252.) Bei Konzz. von 1 : 200 Millionen nimmt durch *Adrenalin* der Blutstrom durch die Coronargefäße des Kaninchenherzens um 12—22°/₀ ab. Bei höheren Konzz. tritt mehr u. mehr die allgemeine Mehrleistung des Herzens in den Vordergrund u. mit Zunahme der Frequenz auch eine Zunahme des Coronarkreislaufs auf. *Acetylcholin* in Verdünnungen 1 : 100 000—200 000 wirkt wie Vagusreizung. Die Coronardurchblutung nimmt stark zu. Atropin in Verdünnung 1 : 20 000 hebt die ganze Wrkg. auf. (Amer. Journ. Physiol. **77**. 1—7. Yowa City.) Müller.

E. Jacobs, *Über den Zusammenhang von Elektrolytempfindlichkeit eines Organs und seinem eigenen Elektrolytgehalt.* Der Vorhof ist im allgemeinen reicher an Elektrolyten als die Ventrikel. Die verschiedenen Teile des Herzens sind gegen NaCl verschieden empfindlich. — Der Vorhof ist gegen Ca 5—6-mal weniger empfindlich; gegen K zeigte sich auch ein allerdings sehr geringer Unterschied. — Gegen *Chinin* u. *Strophanthin* ist die Kammer etwa 2—3-mal empfindlicher als der Vorhof. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 336—38. II. med. Klinik, Berlin.) Müller.

H. Cristiani und **P. Chausse**, *Neue Untersuchungen über die Zeit, die für das Auftreten der Fluorkachexie bei Meerschweinchen im Gefolge der Einführung verschiedener Fluorsalze erforderlich ist.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **94**. 821; C. **1926**. I. 3489.) Mit Verminderung der gegebenen Dosis verlängert sich die für das Auftreten der Kachexie erforderliche Zeit. Es läßt sich danach voraussehen, daß noch mit sehr schwachen Gaben nach langer Zeit (1—2 Jahre) die Wrkg. eintreten kann. Nach Gaben, die $^1/_{30}$—$^1/_{35}$ der tödlichen einmaligen Dosis entsprachen, trat sie nach durchschnittlich 70 (mit NaF) bezw. 51 (für Na_2SiF_6) Tagen ein. (C. r. soc. de biologie **95**. 15—16. Genf, Univ.) Spiegel.

Eugen Baráth, *Zur Frage der Doppelwirkung der vegetativen Gifte.* Die an dem animalen Nervensystem angreifenden Substanzen entfalten sehr oft eine sich an beiden Teilen dieses Systems zu gleicher Zeit manifestierende oder eine aus zwei entgegengerichteten Phasen bestehende Wrkg., die als echte anotrope Wrkg. aufgefaßt werden muß. (Klin. Wchschr. **5**. 1032—34. Budapest, Univ.) Frank.

Ellison L. Ross, *Cocain-Epinephrinmischung, ihre Giftigkeit und das Gegengift.* Vf. hält frühere Angaben über die Steigerung der Giftigkeit von Cocain schon durch kleine Mengen Epinephrin aufrecht. Diese erhöhte Giftigkeit wird durch *Atropin* nicht vermindert. *Nitroglycerin* verringert zwar bei Hunden nicht die durch Injektion des Gemisches herbeigeführte Erhöhung des Blutdrucks, setzt aber bei ihnen unter gewissen Bedingungen die Giftigkeit um ca. 30%, bei Katzen um ca. 50% herab. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 832—36. Chicago [Ill.], Northwestern Univ. med. school.) Spiegel.

E. Keeser und **I. Keeser**, *Untersuchungen über chronische Alkoholvergiftung.* Es werden Albumin, Globulin, Fibrinogen, Cholesterin, Phosphatide, Seifen, Indican, Acetonkörper u. Gallenfarbstoffe untersucht. Indican u. Acetonkörper sind vermehrt, Cholesterin, Phosphatide u. Seifen herabgesetzt, im Delirium tremens starke Vermehrung der Phosphatidseifenfraktion. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **113**. 188 bis 200. Berlin, Pharmakol. Institut.) Meier.

G. Analyse. Laboratorium.

Dwight L. Scoles, *Ein Siederührstab, um das Stoßen zu verhindern.* Um das Stoßen in sd. Fll. zu verhindern, werden diese mit einem Glasrohr, dessen zugeschmolzenes Ende in der Mitte eine Einbuchtung besitzt, gerührt. Dieses Verf. ist auch für quantitative Arbeiten, auch wenn sich ein Nd. in der Fl. befindet, geeignet, wo Glascapillaren ungeeignet sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1605—06. New York [N. Y.], Columbia Univ.) Josephy.

H. E. Haring, *Eine einfache Methode zur Messung der Polarisation und des Widerstandes.* Durch den beschriebenen einfachen App. können Polarisation u. Widerstand während der Elektrolyse im Betriebe mit genügender Genauigkeit gemessen werden. Die Methode erwies sich bei Cu-, Ni- u. Ag-Bädern anwendbar. Außerdem wird eine neue Methode der graph. Analyse der bei der Elektrolyse angewandten Spannung beschrieben. (Trans. Amer. Electr. Soc. **49**. 16 Seiten. Sep. Bureau of Standards, Washington [D. C.]; Metal Ind. [London] **28**. 435—37.) Wilke.

F. Lestoquard, *Die Verbesserung der nach dem Verfahren von Romanowsky erhaltenen Farbstoffe durch Serumzusatz.* Empfehlung von *Methylentrieosinat* als Farbstoff zur Protozoendarst. im Mikroskop. Die Romanowskyfärbung wird dadurch verbessert, daß die Objekte vorher mit Serum behandelt werden. (C. r. soc. de biologie **94**. 1326—27. Alger, Inst. Pasteur.) Oppenheimer.

Seb. Timpanaro, *Die quantitative Spektralanalyse.* Die ersten quantitativen Messungen stammen von Kirchhoff u. Bunsen (1860/61), andere Wege gingen Janssen (1870), Champion, Pellet u. Grenier (1873) u. andere. Vf. reproduziert eine wenig bekannte Stelle, wo Cannizaro mit Maura 1880 Lithium u. Bor spektralanalyt. in Mineralw. nach einer Methode bestimmen, die einer Kombination der Methoden von Ballmann u. Föhr entspricht. (Nuovo Cimento **3**. 169—76. Parma, Univ.) W. A. R.

Kenneth Cole, *Ein neuer Typus eines Elektronenspektrographen.* In der beschriebenen Anordnung sind die Elektronen vor dem Durchgang durch die zylinderförmige Anode dem elektr. u. dem magnet. Feld unterworfen, nach dem Durchgang nur dem magnetischen. Es kann mit beschleunigenden Spannungen < 30 V gearbeitet werden, u. es sind genaue e/m Bestst. zu erwarten. — Photograph. Handelsplatten sind für so langsame Elektronen nicht empfindlich, wenn nicht mit einem fluores-

cierenden Ölhäutchen gearbeitet wird. Bei schnelleren Elektronen wurde eine 40 bis 50-fache Steigerung der Empfindlichkeit durch das Öl erhalten. (Science **63**. 575. Rockefeller Hall, Ithaca [N. Y.].) Leszynski.

G. H. Carruthers, *Interferometer und Spektrometer.* Beschreibung einiger neuer Formen von Interferometern u. Spektrometern, die auf der 3. Optical Convention ausgestellt waren. (Journ. Scient. Instruments **3**. 267—73.) Böttger.

J. Guild, *Colorimeter usw.* Beschreibung neuerer Formen von Colorimetern u. verwandten App., die von verschiedenen Firmen auf der 3. Optival Convention ausgestellt waren. (Journ. Scient. Instruments **3**. 273—74.) Böttger.

C. Mayr, *Studien über die Veränderlichkeit des Thiosulfattiters.* Wie Vf. experimentell feststellt, ist die Veränderlichkeit des Titers der Lsgg. von $Na_2S_2O_3$ in erster Linie darauf zurückzuführen, daß infolge des Lebensprozesses gewisser Bakterien (der sog. Thiobakterien) das Thiosulfat unter Abscheidung von S zunächst in Sulfit übergeht, welches sich dann zu Sulfat oxydiert. Die allerorts, z. B. auch im Luftstaub vorkommenden Thiobakterien sind autotrop, d. h. sie vermögen wie die grünen Pflanzen die Kohlensäure zu assimilieren, u. die dazu notwendige Energie liefert die exotherm verlaufende Oxydation des Thiosulfats zu Sulfat. Insofern spielt mithin der CO_2-Gehalt der Luft eine Rolle bei dem Sinken des Titers der Thiosulfatlsgg., während diese direkt, auf rein chem. Wege, durch die Kohlensäure nicht verändert werden können. Erleidet die Oxydation des zunächst entstandenen Sulfits durch irgendwelche Umstände eine Verzögerung, so beobachtet man, wiewohl viel seltener, anfangs ein Steigen des Titers. (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 274—83. Wien, Univ.) Böttger.

Casimir Funk und **Stanislas Kon**, *Fortschritte in der Mikroelementaranalyse. Bestimmung von Schwefel und Halogenen.* In Fortsetzung früherer Arbeiten (C. **1926**. I. 445) beschreiben die Vff. eine Modifikation der S- u. Halogenbest. nach Pregl. Das Verbrennungsrohr besteht aus Jenaer Glas u. ist zu einem rechtwinklig gebogenem Kapillarrohr ausgezogen, das bis auf den Boden eines Pyrexprobierglases reicht. Das Ende des Verbrennungsrohres ist mit Pyrexglasperlen beschickt, die durch eine Einschnürung im Rohre an ihrem Platze festgehalten werden. Bei der *Schwefelbest.* sind die Glasperlen mit 5-fach verd. H_2O_2 (30%ig.) genetzt. Mit der gleichen Lsg. ist das Reagensglas beschickt. Die Verbrennung erfolgt im O-Strom über Pt-Kontakt. Nach Beendigung der Verbrennung werden die Glasperlen mit W. gewaschen, u. die Waschwässer mit dem Inhalt des Reagensglases vereinigt. Nach Erhitzen auf dem Wasserbade wird die k. Lsg. mit HCl angesäuert u. mit 1%ig. $BaCl_2$-Lsg. gefällt. Der $BaSO_4$-Nd. wird auf einem Pregl-Asbestfilter gesammelt, mit W., A. u. Ä. gewaschen u. im Vakuum getrocknet. Bei der *Halogenbest.* sind die Glasperlen u. das Reagensglas mit alkal. Na-Bisulfitlsg. beschickt bei der gleichzeitigen *Best. von S und Halogen* mit alkal. Formaldehydlsg. In letzterem Falle werden die vereinigten Lsgg. nach vollendeter Verbrennung mit Essigsäure angesäuert u. mit H_2O_2 auf dem Wasserbad behandelt. Die Schwefelsäure wird mit 1%ig. Ba-Acetatlsg. gefällt, u. im Filtrat das Halogen mit Silber bestimmt. In S-freien Substanzen kann das Halogen auch nach dem Verf. von Dennstedt bestimmt werden. Hierbei werden die Verbrennungsgase über ein gewogenes u. erhitztes Schiffchen geleitet, das mit molekularem Ag beschickt ist. Die Gewichtszunahme des Schiffchens ergibt den Halogengehalt der Substanz. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1667—71.) Kindscher.

Nielsen, *Einfaches Gascalorimeter.* (Chaleur et Ind. **7**. 316—18. — C. **1925**. II. 1699.) Börnstein.

L. Niederstraßer, *Über die Strahlungskorrektur bei der calorimetrischen Heizwertbestimmung.* Die Verwendung von Regnault-Pfaundlers Formel für die Strahlungskorrektur in der Langbeinschen Vereinfachung führt zu Fehlerquellen, die sich vermeiden lassen durch Regulieren des Calorimeter-Rührwerks, so daß der Temperaturverlauf im Hauptvers. kein schleichender ist, u. durch Einsetzen des Calorimeterwassers

nur so weit unter der Temp. des Wassermantels, daß im Vorvers. nur geringe Einstrahlung erfolgt. (Brennstoffchemie **7**. 185—86. Breslau.) Börnstein.

Hamilton Davies und **Harold Hartley**, *Die Bestimmung von Kohlenoxyd in Spuren.* Beschreibung einer geeigneten Apparatur u. ihrer Handhabung. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T. 164—68. Central Res. Laboratories of Radation Ltd.) Börn.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Teófilo Gaspar y Arnal, *Reaktionen, die man anwenden kann, um Carbonate und Bicarbonate, Sulfite und Bisulfite zu unterscheiden.* Vf. schlägt eine 2,5%ig. Lsg. von $Co(NO_3)_2$, eine 4%ig. $CuSO_4$-Lsg. u. $HgCl_2$-Lsgg. verschiedener Konz. vor u. tabelliert die Rkk. mit CO_3'', HCO_3', SO_3'', HSO_3'. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 267—72. Madrid.) W. A. Roth.

Téofilo Gaspar y Arnal und **Alberto Castro-Girona y Pozurama**, *Untersuchung der doppelten, komplexen und assoziierten Ferrocyanide der Ionen: Kalium, Natrium, Ammonium, Strontium und Barium, mit denen des Kobalt, Nickel, Eisen, Kupfer, Wismut, Zinn und Antimon. Anwendungen. — Photochemische Reaktionen der Alkali- und Erdalkaliferrocyanide in Gegenwart von Mercurichlorid. Einfluß von Kochsalz und von gewöhnlichem Alkohol. Anwendungen.* (Vgl. S. 618.)

$BaCl_2$ + A. +		
$Na_4FeCy_6 + Co(NO_3)_2$	= grüner Nd.	Alle Ndd. sind Co-haltig
$(NH_4)_4FeCy_6 + Co(NO_3)_2$	= schließlich blauvioletter Nd.	
$K_4FeCy_6 + Co(NO_3)_2$	= schließlich violettweißer Nd.	
$Sr_2FeCy_6 + Co(NO_3)_2$	= smaragdgrüner Nd.	
$Ba_2FeCy_6 + Co(NO_3)_2$	= blaugrüner Nd.	

Zusatz von $K^\cdot$ maskiert stets die Rk. des $Na^\cdot$. — Ersetzt man das $Co(NO_3)_2$ durch andere Reagenzien wie $Ni(NO_3)_2$, $FeCl_3$, $CuSO_4$, $Bi(NO_3)_3$, $SnCl_2$, oder $SbCl_3$, so erhält man je nach dem Kation des Ferrocyanides verschiedene Färbungen oder (meist) verschieden gefärbte Ndd.; stets sind die Verbb. des Na löslicher als die des K. Das Studium der Ferrocyanide bietet chem. u. physikal. noch sehr viele Rätsel. Einige Fragen werden diskutiert. $HgCl_2$ gibt mit K_4- u. mit Na_4FeCy_6 einen weißen Nd., letzterer ist löslicher, ändert sich aber am Licht rascher. Mit verd. NaCl-Lsgg. lösen sich beide schnell unter Blaufärbung auf, Zusatz von A. beschleunigt die B. der blauen Verbb. NaBr u. NaJ wirken rascher als NaCl, andere Na-Salze sind ohne Einfluß. Der Nachweis von $Na^\cdot$ neben $K^\cdot$ mit Hilfe dieser Blaufärbung gelingt schwer, da die Blaufärbung stets auftritt, nur beim $Na^\cdot$ am stärksten ist. Mit viel $HgCl_2$ u. wenig Na_4FeCy_6 bleibt die Lsg. farblos, Vergrößerung der Na_4FeCy_6-Menge führt zu Blaufärbung u. schließlich zur B. eines blauen Nd. Mit der Zeit trüben sich die klaren Lsgg. u. der Nd. wird grün. Die Rkk. werden diskutiert, die $[H^\cdot]$ scheint einen Einfluß zu haben. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 323—35. Madrid.) W. A. R.

Erich Müller und **August Schuch**, *Die potentiometrische Indikation bei der Reaktion zwischen den Halogenen und dem Cyanion.* Beim Lösen von Cl_2, Br_2 oder J_2 in W. tritt Hydrolyse ein nach $X_2 + H_2O \rightleftharpoons H^\cdot + X' + HXO$. Gibt man hierzu nach u. nach KCN, so reagiert dies mit dem freien Halogen nach $X_2 + CN' = CNX + X'$ u. es tritt beim Verschwinden des freien Halogens ein Potentialsprung auf, der zur Indikation verwendet werden kann. Indicatorelektrode war ein Pt-Blech, dessen Spannungsdifferenzen gegen die Normal-Calomelelektrode $[Hg_1/Hg_2Cl_2\text{-n-}KCl]$ in Millivolt als Ordinaten dienen. Die Beendigung der Rk. erzeugt den größten Sturz beim Cl_2, dann beim Br_2, am kleinsten ist er bei J_2. Wenn man also auch Cyanide mit Halogenlsgg. u. umgekehrt potentiometr. titrieren kann, so hat die Methode keine große prakt. Bedeutung, da die Lsgg. des KCN wie auch der Halogene keine beständigen Titerlsgg. sind. Sie ist aber geeignet, bei der Herst. der Halogencyanide zur Indication der Beendigung der Rk. zu dienen, was bei der Darst. von *Chlorcyan*

durch Einleiten von Cl_2 in Eiswasser u. gleichzeitige Zugabe von KCN-Lsg. festgestellt wurde. (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 332—34. 1925.) Behrle.

Walter Clark, *Die elektrometrische Titration der Halogenide.* Vf. behandelt die elektrometr. Best. von *Cl′*, *Br′* u. *J′*, einzeln u. in Gemischen l. Halogenide u. Gemischen der Ag-Halogenide unter besonderer Berücksichtigung der Fälle, wo ein Halogenid in sehr geringen Mengen (< 1%) vorhanden ist; im allgemeinen wird die Kette Ag | Halogenidlsg., x-$AgNO_3$ | gesätt. NH_4NO_3 | gesätt. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg benutzt, aber auch andere Titrationsverff. werden geprüft. Zur Herst. von reinem J_2 oder Alkalijodid ist die Methode von Baxter (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 1577 [1904]; C. **1905**. I. 329) ungeeignet; folgender Weg gab Cl-freie Prodd.: KJ wird in einer 5%ig. Lsg. von $Ba(NO_3)_2$, $NaNO_3$, NH_4NO_3 oder Na-Acetat gel. u. eine 90% des KJ äquivalente Menge $AgNO_3$-Lsg. tropfenweise zugefügt. Der von AgCl freie AgJ-Nd. wird filtriert, mit W. gewaschen, in W. suspendiert u. unter Rühren mit Hydroxylaminsulfat u. NaOH reduziert; die filtrierte Fl. wird zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Zerstörung des Hydroxylamins auf 200° erhitzt, mit W. extrahiert u. mit H_2SO_4 neutralisiert. Aus dem Gemisch von NaJ u. Na_2SO_4 wird unter Zusatz von $KMnO_4$ reines J_2 abdestilliert. — Die Titration von $Ag^{\cdot}$-Ionen mit Halogenionen nach Fajans u. Hassel (Kolloid-Ztschr. **34**. 304; C. **1924**. I. 503) muß in sehr verd. Lsg. ausgeführt werden, z. B. 10 ccm der einzustellenden, ca. $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. mit 190 ccm W. verd. u. 5 Tropfen einer *Fluoresceinlsg.* (1: 2000) zugesetzt werden.

Bei der elektrometr. Titration der einzelnen Halogenidlsgg. (50—150 ccm) mit $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ unter Benutzung abgeschmirgelter Elektroden aus Ag-Drahtnetz treten bei Chloriden zu Anfang plötzliche, nicht reproduzierbare, von der Ggw. von Neutralsalzen abhängige Potentialsprünge auf, Versilbern der Elektrode in $Ag(CN)_2K$-Lsg. ändert dies Verh. nicht; zuverlässige Elektroden werden durch Eintauchen der abgeschmirgelten Elektroden in HNO_3 (1: 1) mit etwas $NaNO_2$ bis zur lebhaften Gasentw. erhalten. An amalgamierten Elektroden stellt sich das Gleichgewicht sehr schnell ein, aber der 1. Zusatz von $AgNO_3$ bringt einen erheblichen Potentialsprung hervor; nachher ist die Titrationskurve n. u. nur im Vergleich zur reinen Ag-Elektrode nach höheren EKK. verschoben. Die EK. der Kette Ag | Halogenidlsg., x$AgNO_3$ | AgxHg ist daher bei der Titration zunächst konstant, hat am Endpunkt einen scharfen Knick u. wird wieder konstant; die einzelnen Halogenide können mit dieser Anordnung ebenso genau als nach den anderen Methoden bestimmt werden; bei Chloriden tritt bisweilen vor dem Potentialanstieg ein Potentialabfall ein. Bei Jodiden fallen die Kurven für Ag- u. Ag_xHg-Elektroden in einiger Entfernung vom Endpunkt zusammen; der Potentialsprung im Endpunkt ist aber trotzdem deutlich. Zur Titration gebrauchte, nicht durch Schmirgeln u. Behandeln mit HNO_3 gereinigte Elektroden geben etwas höhere EKK. u. nur sehr kleinen Potentialsprung am Anfang.

Bei der elektrometr. Titration der Gemische zweier Halogenide wird das als Ag-Verb. schwerer l. zu hoch gefunden; der Fehler steigt in der Reihe Cl′ + J′ < Br′ + J′ < Cl′ + Br′; Arbeiten bei hoher Verd. verschlimmert ihn; wahrscheinlich beruht er nicht auf der B. einer festen Lsg., sondern, auf der Adsorption des leichter l. — wahrscheinlich in kolloider Form befindlichen — Silberhalogenids an das schwerer l. Gemische von Chloriden u. Bromiden bezw. Bromiden u. Jodiden geben bei Ggw. von 5% $BaNO_3$, NH_4NO_3, $NaNO_3$ u. Na-Acetat richtige Resultate; Zusätze von Farbstoffen wie Erythrosin, Fluorescein, Rose Bengale, Safranin sind nicht durchweg von Wert. Eine Ag-Elektrode in $^1/_{10}$-n. HNO_3 liefert richtige Endpunkte u. ist sehr empfindlich, Pt-Elektroden in $^1/_{10}$-n. HNO_3 sind unbrauchbar. In Ggw. der genannten Salze lassen sich 0,2% Chlorid in Bromid oder Jodid, u. 0,2% Jodid in Bromid gut bestimmen. Zur Best. sehr kleiner Chloridmengen in Jodid oder Bromid empfiehlt Vf., den größten Teil der letzteren

durch Kochen mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. zu zerstören. Für die Titration von Chlorid-Bromidgemischen mit kleinem Bromidgehalt ist $^1/_{100}$-n. $AgNO_3$ unbrauchbar, Gemische mit mehr als $5^0/_0$ Bromid lassen sich jedoch unter Anwendung größerer Substanzmengen u. Titration mit $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ befriedigend analysieren. Für die Best. noch kleinerer Gehalte an Bromid muß das Br_2 durch Dest. mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. isoliert werden.

Die Anwendung der Rk. von WILLARD u. FENWICK (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 623; C. **1924**. I. 432) u. die Methode von MÜLLER u. SCHUCH (vorst. Ref.) in verschiedenen Modifikationen gab keine befriedigenden Ergebnisse. Die „Differentialtitration" von COX lieferte bei reiner Bromidlsg. gute Resultate, bei einem Gemisch von Chlorid mit $1^0/_0$ Bromid versagte sie. — Das Verf. von MÜLLER (Photograph. Ind. **1924**. 305) zur Analyse von Gemischen der Ag-Halogenide gestattet keine Unterscheidung von *AgCl* u. *AgBr*. Vf. untersucht daher die Möglichkeiten, die Silberhalogenide durch Red. in l. Halogenide überzuführen. Die Red. der festen Silberhalogenide durch Ameisensäure, alkal. Hydroxylaminsulfatlsg. oder Zn + Essigsäure ist nicht vollständig. Die Lsg. von *AgJ* in KCN wird durch alkal. Hydroxylamin- oder Hydrazinhydratlsg. nicht bezw. nur spurenweise, durch Amidol langsam unter B. störender Oxydationsprodd. red.; die Red. durch $Na_2S_2O_4$ ist quantitativ, wenn die Ausflockung von AgJ durch Verd. u. langsamen $Na_2S_2O_4$-Zusatz verhindert wird, die Beschaffung von Cl′-freiem $Na_2S_2O_4$ ist jedoch schwierig. Vf. empfiehlt daher, die Lsg. der Silberhalogenide in KCN durch Kochen mit granuliertem Zn u. Essigsäure zu red.; Essigsäure u. Zn-Ionen stören bei der Titration nicht. In Ggw. von Gelatine ist die Red. unvollständig; zur Halogenbest. in photograph. Schichten fixiert Vf. daher die Platten in $^1/_{10}$-n. KCN-Lsg. aus, wäscht mit W., red. u. titriert die vereinigten Fixier- u. Waschfll.; Zerstörung der Gelatine durch Kochen mit HNO_3 ist wegen der Gefahr von Halogenverlusten zu vermeiden. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 749—75. London, Brit. Photographic Research Assoc.) KRÜGER.

Fr. Fichter, *Bemerkungen zur Arbeit des Herrn O. Loebich „Über ein neues Verfahren zur Bestimmung von Perchlorsäure"*. Die von LOEBICH in seiner Abhandlung (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 34; C. **1926**. I. 3562) vermißten Angaben über die Einzelheiten des Verf. zur Fällung von ClO_4' mittels Nitroacetat finden sich in der Abhandlung von FICHTER u. JENNY (Helv. chim. Acta **6**. 227; C. **1923**. II. 888). (Ztschr. f.anal. Ch. **68**. 298—99. Basel, Anstalt für anorgan. Chemie.) BÖTTGER.

Robert F. Mc Crackan, **Emanuel Passamaneck** und **Kate E. Harman**, *Ein einfacher kombinierter Destillations- und Belüftungsapparat zur Mikrobestimmung von Stickstoff*. Als Dampfentwickler dient ein Erlenmeyerkolben, zu $^1/_3$ oder weniger mit dest. W. u. 1—2 Tropfen konz. H_2SO_4 beschickt, mit einem unten verengten Sicherheitsrohr von wenigstens 30 Zoll Länge. Ein Entbindungsrohr, am Ende des längeren Schenkels ebenfalls verengt, führt in ein Rohr oder Kölbchen, aus dem ein ähnliches in die säurehaltige Vorlage geht. Von dieser geht wieder ein kurzes Rohr ab, das mit einer Pumpe verbunden werden kann. Es können noch einige kleine Veränderungen angebracht werden. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 678—81. Richmond [Va.].) SP.

Carl Otto, *Eine Verbesserung der Kobaltaluminatprobe auf Aluminium*. Vf. verbessert den *Al*-Nachweis nach NOYES, BRAY u. SPEAR (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 544 [1908]) dadurch, daß er nach dem Lösen des als $Al(OH)_3$ angenommenen Nd., Versetzen mit Cobaltnitrat u. Wiederausfällen mit Cobalthydroxyd vor dem Erhitzen einen kleinen Tropfen konz. H_2SO_4 zugibt. Dadurch werden Sulfate gebildet, die beim Verdampfen von überschüssigem W. u. Säure besser am Pt-Draht haften u. bei starkem Erhitzen eine dunkelblaue M. bilden. — Kieselsäure löst sich schwerer in H_2SO_4 als der Al-Co-Nd., u. nach dem Erhitzen bildet die SiO_2-Co-Verb. eine durchscheinende blaue M., die von der Al-M. gut zu unterscheiden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1604—05. Orono [Me.], Univ.) JOSEPHY.

W. H. Withey und **H. E. Millar**, *Die Bestimmung von Aluminiumoxyd in metallischem Aluminium.* Von den bekannten Methoden zur Best. von Al_2O_3 in Al ist die Behandlung mit trockenem HCl diejenige, gegen die am wenigstens eingewendet werden kann. Es wurden so nur Spuren von Al_2O_3 in Al gefunden, die höchst wahrscheinlich an der Oberfläche, nicht im Innern des Metalls vorhanden sind; die Existenz eines niedrigeren Oxyds, das durch HCl zersetzbar wäre, ist unwahrscheinlich. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T. 170—74.) BÖRNSTEIN.

Ernst Deußen, *Über die oxydimetrische Bestimmung von Eisenverbindungen des D. A. B. 5.* Vf. bemerkt zu der von FEIST (vgl. S. 797) empfohlenen oxydimetr. Bestimmungsmethode des Fe in anorgan. u. organ. Verbb., daß bereits seit 1923 in Leipzig eine dem Feistschen Vorschlage ähnliche, von FORBES WILLIAMS (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **11**. 516; C. **1923**. II. 1200) vorgeschlagene Methode mit gutem Erfolge angewendet wird. (Apoth.-Ztg. **41**. 319. Leipzig, Universität.) ROJAHN.

E. M. Chamot und **H. I. Cole**, *Die Auffindung des Germaniums durch mikrochemische Reaktionen.* Kleine Mengen Ge lassen sich u. Mk. leicht als Na-Fluogermanat oder Rb-Germanomolybdat nachweisen, u. zwar wird bei Anwendung der ersten Methode das Ge in einem Tiegel mit HCl in der Hitze behandelt u. das bei 86° flüchtige $GeCl_4$ an einen darüberliegenden Celluloidobjektträger andest., welcher durch einen daraufstehenden Ag-Tiegel gekühlt wird, zu dem Destillat wird etwas NaCl u. NH_4F (frei von Si, Zr, Ti u. B!) zugegeben u. gelinde erhitzt. Beim Abkühlen bilden sich am Rande des Tropfens sechsseitige Tafeln u. sechsstrahlige Skelette u. Rosetten. Später erscheinen hexagonale Prismen. Die Lichtbrechung ist sehr nahe der des W., die Doppelbrechung gering. Die entsprechenden Ti-, Zr- u. Si-Salze sind damit isomorph u. stören dadurch den Nachweis. Die Empfindlichkeit beträgt 0,1 μ g. — Die zweite Methode verlangt die Abwesenheit von Si, Ti, Zr, As, Sb, Bi, Sn u. P. Ein Tropfen der Lsg. wird mit konz. HNO_3 u. etwas $(NH_4)_2MoO_4$ versetzt u. zweimal mit HNO_3 zur Trockne verdampft, in W. aufgenommen u. etwas RbCl zugegeben. U. Mk. zeigen sich dann hellgelbe, reguläre Krystalle mit oktaedr. oder dodekaedr. Habitus von Rb-Germanomolybdat. Die Empfindlichkeit beträgt 0,02 μ g Ge u. läßt sich mit den Cs-Salzen noch weiter steigern. (Mikrochemie **4**. 97—102. Ithaka, Univ.) ENSZLIN.

A. D. Funck, *Colorimetrische Molybdänbestimmung.* Die Best. beruht auf der Umwandlung l. Salze der H_2MoO_4 in braunrote Salze der Persäure, die durch H_2O_2 bei Ggw. von Alkalilauge stattfindet. Die Intensität der Färbung ist proportional sowohl der Konz. des H_2O_2, als derjenigen der H_2MoO_4, aber unabhängig von der Konz. des Alkalis in der bereits alkal. Lsg., so daß man bei konstantem Gehalt an H_2O_2 u. bei Ggw. einer hinreichenden Menge Alkali aus dem Grad der Färbung die Menge der H_2MoO_4 ermitteln kann. Folgende Vorschrift wird gegeben: Etwa 1 g H_2MoO_4 oder eines Molybdats wird mit 1—2 g festem NaOH zu 1 l gel., eine bestimmte Menge der Lsg. mit 2 ccm einer konz. Lsg. von H_2O_2 in das Colorimeter gebracht u. die Färbung mit derjenigen einer auf gleiche Weise mit H_2O_2 versetzten Lsg. von Na_2MoO_4 von bekanntem Gehalt verglichen. Kontrollbestst. mit käuflichem Na_2MoO_4, $(NH_4)_2MoO_4$, Molybdänglanz u. Ferromolybdän werden mitgeteilt. (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 283—86. Moskau, Staatsuniv.) BÖTTGER.

A. Schubnikow und **O. Schubnikow**, *Statistische Methode in ihrer Anwendung auf die Erforschung des Krystallhabitus.* Am Beispiele des *Wiluits* zeigen Vff., daß man durch Messung zahlreicher (in diesem Falle 335) Krystalle die wahrscheinlichsten Flächengrößen u. somit die „normale“ Form des Minerals auffinden kann. (Bull. Acad. St. Petersbourg [6] **1926**. 363—84.) BIKERMAN.

O. H. Erdmannsdörffer, *Einbettungsmethoden im monochromatischen Licht.* Die Beobachtung nach der Einbettungsmethode geschieht mit einem Leitzschen Monochromator, welcher durch eine Liliputbogenlampe beleuchtet wird, im Mkr. mit dreh-

baren Nicols. Als Einbettungsflüssigkeiten werden solche mit möglichst hohem Kp. gewählt, welche miteinander mischbar sind. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A **1926**. 134—36. Hannover, Techn. Hochsch.) Enszlin.

Organische Substanzen.

J. Rae, *Über den Nachweis von Isopropylalkohol.* Vf. schlägt vor, von 10 ccm zu prüfender Fl. unter Zusatz von 20 ccm einer 1%ig. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. u. 1 ccm H_2SO_4 3 ccm sehr langsam abzudestillieren u. hiermit eine Mischung von 2 ccm einer 5%ig. Nitroprussid-Na-Lsg., 2 ccm starkem NH_3 u. 5 g NH_4Cl zu überschichten. Purpurroter Ring beweist Isopropylalkohol. Acetonhaltiger CH_3OH gibt die Rk. bereits vor dem Oxydieren. (Pharmaceutical Journ. **116**. 630—31.) Rojahn.

H. E. French und **A. F. Wirtel**, *α-Naphthylisocyanat als Reagens für Phenole und aliphatische Amine.* (Vgl. S. 74.) Erhitzt man einige Tropfen eines *Phenols* oder *aliphat. Amins* in einem trockenen Probierglas mit einem Überschuß von *α-Naphthylisocyanat* wenige Minuten über kleiner Flamme, so erstarrt das Rk.-Prod. beim Abkühlen. Tritt Erstarren selbst beim Reiben der Glaswand mit einem Glasstab nicht ein, so erhitzt man weiter. Mitunter muß ein Tropfen einer Lsg. von *Trimethyl-* oder *Triäthylamin* in trockenem Äther als Katalysator zugefügt werden. Das Rk.-Prod. wird mit sd. Lg. (Kp. 100—120°) extrahiert, in dem die gebildeten Urethane ll. sind u. gut krystallisieren. Daneben entstehender *Dinaphthylharnstoff* ist in Lg. unl. Die Tabelle enthält

Substanz	Urethan		Katalysator
	F.	Formel	
Phenol	132—133°	$C_{17}H_{13}O_2N$	—
o-Kresol	141—142°	$C_{18}H_{15}O_2N$	—
m- „	127—128°	$C_{18}H_{15}O_2N$	—
p- „	146°	$C_{18}H_{15}O_2N$	—
Thymol	160°	$C_{21}H_{21}O_2N$	—
Carvacrol	116°	$C_{21}H_{21}O_2N$	—
o-Nitrophenol	112—113°	$C_{17}H_{12}O_4N_2$	+
m- „ „	167°	$C_{17}H_{12}O_4N_2$	—
p- „ „	150—151°	$C_{17}H_{12}O_4N_2$	—
o-Chlorphenol	120°	$C_{17}H_{12}O_2NCl$	+
m- „ „	157—158°	$C_{17}H_{12}O_2NCl$	+
p- „ „	165—166°	$C_{17}H_{12}O_2NCl$	—
o-Bromphenol	128—129°	$C_{17}H_{12}O_2NBr$	+
p- „ „	168—169°	$C_{17}H_{12}O_2NBr$	+
2,4,6-Tribromphenol	153°	$C_{17}H_{10}O_2NBr_3$	+
2-Chlor-5-oxytoluol	153—154°	$C_{18}H_{14}O_2NCl$	+
4-Oxy-1,2-dimethylbenzol	141—142°	$C_{19}H_{17}O_2N$	+
4-Oxy-1,3-dimethylbenzol	134—135°	$C_{19}H_{17}O_2N$	+
2-Oxy-1,4-dimethylbenzol	172—173°	$C_{19}H_{17}O_2N$	+
Resorcinmonomethyläther	128—129°	$C_{18}H_{15}O_3N$	+
Guajacol	118°	$C_{18}H_{15}O_3N$	—
Eugenol	122°	$C_{21}H_{19}O_3N$	—
Isoeugenol	149—150°	$C_{21}H_{19}O_3N$	+
Orcin	160°	$C_{29}H_{22}O_4N_2$	+
Resorcin	keine Rk.		
Hydrochinon	„ „		
Brenzcatechin	„ „		
Pyrogallol	„ „		
α-Naphthol	152°	$C_{21}H_{15}O_2N$	+
β- „	156—157°	$C_{21}H_{15}O_2N$	+
1-Nitro-2-naphthol	128—129°	$C_{21}H_{14}O_4N_2$	+
o-Aminophenol	201°	$C_{17}H_{14}O_2N_2$	—
Methylamin	196—197°	$C_{12}H_{12}ON_2$	

Substanz	Urethan		Katalysator
	F.	Formel	
Äthylamin	199—200°	$C_{13}H_{14}ON_2$	
Dimethylamin	158—159°	$C_{13}H_{14}ON_2$	
Diäthylamin	127—128°	$C_{15}H_{18}ON_2$	
Benzylamin	202—203°	$C_{18}H_{16}ON_2$	
Isoamylamin	131—132°	$C_{16}H_{20}ON_2$	
Diisoamylamin	94—95°	$C_{21}H_{30}ON_2$	
Diisobutylamin	118—119°	$C_{19}H_{26}ON_2$	
Di-n-propylamin	92—93°	$C_{17}H_{22}ON_2$	
Acetonoxim	68—69°	$C_{14}H_{14}O_2N_2$	—
Benzaldoxim	149°	$C_{18}H_{14}O_2N_2$	—
Benzophenonoxim	154—155°	$C_{24}H_{18}O_2N_2$	—
Acetamid	211—212°	$C_{13}H_{12}O_2N_2$	—
Acetanilid	116—117°	$C_{19}H_{16}O_2N_2$	—

die untersuchten u. analysierten Verbb. (+ = mit, — = ohne Katalysator.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1736—38.) Kindscher.

Hubert Bradford Vickery und **Charles S. Leavenworth**, *Über die Trennung von Histidin und Arginin.* Vff. fanden, daß bei dem Verf. von Kossel u. Edlbacher (Ztschr. f. physiol. Ch. **110**. 241; C. **1921**. II. 58) ein großer Teil des vorhandenen Arginins mit dem Histidin bei gegen Phenolphthalein schwach alkal. Rk. ausfällt, halten aber für möglich, daß bei genauerer Kontrolle der [H˙] die Trennung auf dem angegebenen Wege durchgeführt werden kann. (Journ. Biol. Chem. **68**. 225—28. New Haven, Connecticut Agric. Exp. Stat.) Spiegel.

Otto Fürth, *Bemerkungen zu der Abhandlung von J. Tillmans und A. Alt „Über den Gehalt der wichtigsten Proteinarten der Lebensmittel an Tryptophan und ein neues Verfahren der Tryptophanbestimmung“.* Die von Tillmans u. Alt (S. 278) als neu beschriebene Rk. mit $CH_2O + H_2SO_4$ ist unter Verwendung von HCl bereits von Vf. mit Nobel bezw. Lieben (Biochem. Ztschr. **109**. 110. 126; C. **1921**. I. 61. II. 5) benutzt worden. Der Unterschied ist nur, daß jene die erste gelbe, Vf. u. seine Mitarbeiter die zweite violette Phase der Voisenetschen Rk. colorimetr. verwenden. — Die älteren Tryptophanwerte des Vfs. hätten nach den Angaben von Vf. u. Dische (Biochem. Ztschr. **146**. 275; C. **1924**. II. 737) korrigiert werden müssen. Die alte Zahl für *Molkeneiweiß der Frauenmilch* ist, da auf grobem Colorimetriefehler infolge Fetttrübung beruhend, zu streichen. (Biochem. Ztschr. **169**. 117—19.) Spiegel.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

W. L. Latshaw, *Bericht über Schwefel- und Phosphorbestimmung im Samen der Pflanzen.* Die Mg-Nitratmethode hat sich bewährt, sofern ausreichende Mengen von $Mg(NO_3)_2$ angewendet werden. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **9**. 194 bis 96.) Trénel.

A. J. Patten, *Bericht über anorganische Pflanzenbestandteile.* Vorschrift zur *Best. von Fe* u. *Al* als Phosphate. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **9**. 193 bis 94.) Trénel.

N. Schoorl, *Die Krystallisation durch Impfung in der Mikrochemie.* Zum mikrochem. Nachweis von Stoffen, welche leicht Krystallisationsverzögerungen zeigen oder schwer krystallisierbar sind, verwendet Vf. die Impfmethode. Zur Identifizierung der Alkaloide, welche leicht Öltropfen bilden, wird bei *Chinidin* das Chlorhydrat mit $NaHCO_3$, dem etwas Chinidin zugesetzt ist, behandelt. Bei *Atropin* wird dasselbe Verf. mit Na_2CO_3 an Stelle von $NaHCO_3$ angewandt. Die Empfindlichkeit der Rk. ist dabei im ersten Fall 1 : 100000 im zweiten 1 : 750. (Mikrochemie **4**. 103—08. Utrecht Univ.) Enszlin.

N. Schoorl, *Die Rotation von Chinin und seinen Salzen.* Vf. erörtert die Bedeutung der Methode der opt. Drehung als Reinheitskriterium für Chinin u. seine Salze, die in der 5. Auflage der Pharmakopoe (Ed. V.) aufgenommen worden ist. Die grundsätzliche Bedeutung der Rotation als Reinheitskriterium besteht darin, daß hierdurch nicht nur Cinchonidin, sondern auch die anderen Nebenalkaloide ausgeschlossen werden, u. daß dieses in einer für alle Chininpräparate analogen Weise erfolgt, deren Empfindlichkeit sich zahlenmäßig angeben läßt. Die Rotation von Chinin ist nicht so einfach wie die anderer opt. akt. Substanzen, beispielsweise Rohrzucker in W. gel., durch eine Konstante $[\alpha]_D$ auszudrücken, vielmehr hängt diese ab, 1. von der Konz. des Alkaloids in der Lsg., 2. von der Temp., 3. von der Art u. Menge der zur Lsg. des Alkaloids benutzten Säure. Letztere Abhängigkeit ist die wichtigste u. erklärt die Ursache der großen Variabilität der spezif. Rotation von Chinin. Dieses geht als zweiwertige Stickstoffbase in Lsg. mit 1 Äquivalent Säure u. noch leichter mit 2 Äquivalent Säure. Es kommen infolgedessen nicht nur zweierlei Arten Salzmoll. in Betracht, sondern jedes dieser Salze ist teilweise ionisiert u. zum Teil (wenigstens das Bi-Salz) auch hydrolysiert, so daß viele Molekülarten auftreten, jede mit ihrer eigenen Rotation u. in der Lsg. miteinander im Gleichgewicht. An erster Stelle besteht ein großer Unterschied in Rotation zwischen Chinin im Monosalz u. im Bi-Salz, wobei die Base als einmal oder zweimal negativ geladenes Ion in der Lsg. anwesend ist. Die durch Temp.- u. Konzentrationsänderungen hervorgerufenen Gleichgewichtsverschiebungen sind Ursache, daß die beobachtete Rotation auch von diesen Faktoren weitgehend abhängig ist. Vf. belegt zahlenmäßig den Einfluß der Säuremenge, der bereits 1875 durch OUDEMANS u. durch HESSE (LIEBIGS Ann. **176**. 210) gefunden wurde, den Einfluß der Säureart, Konz. u. Temp.

Da die spezif. Rotation von Chinin als konstante physikal. Größe nur für genau bestimmte Verhältnisse von Konz., Temp. u. Menge u. Art der Säure angegeben werden kann, hat eine bestimmte Auswahl zu erfolgen. Um alle gewöhnlichen Salze (Sulfat, Bisulfat, Chlorid) auf dieselbe Lsg. zu bringen, muß auf 1 Mol. Chinin in Lsg. stets 1 Mol. (= 2 Äqu.) H_2SO_4 u. 1 Mol. HCl benutzt werden, was möglich ist, da man dann die korrespondierende Menge zu ergänzen hat: beim Sulfat mit $^1/_2$ Mol. (1 Äqu.) H_2SO_4 + 1 Mol. HCl, beim Bisulfat mit 1 Mol. HCl, beim Chlorid mit 1 Mol. (2 Äqu.) H_2SO_4, beim Chinin mit 1 Mol. (2 Äqu.) H_2SO_4 + 1 Mol. HCl. Hierbei wurde eine 0,1-molare Konz. gewählt, um in einer Röhre von 2 dm nicht zu kleine Rotationszahlen zu erhalten, u. da zur Füllung dieser Röhre in der Regel mehr als 10 ccm Fl. benötigt wurden, wurden stets 20 ccm Lsg. hergestellt (Meßkölbchen mit innerem Halsdurchmesser von 7 mm), die also 2 Millimol Chinin + 2 Millimol H_2SO_4 + 2 Millimol HCl enthält. Diese Lsg. wird mit 2-2-2 bezeichnet. Zur Best. der genauen Rotation der Lsg. 2-2-2 wurde das schön krystallisierte *Chinonmonochlorid* der Amsterdamer Chininfabrik als Ausgangsmaterial benutzt. Es hat folgende Eigenschaften: Lsg. in W. 1 : 50 klar u. auf Neutralrot sauer, auf Methylrot fast absolut alkal. Wassergehalt (bei 103°) 9,40%. Aschengehalt 0,2%. Dieses Präparat wurde sowohl aus W. (I) wie aus verd. A. (II) mehrmals umkrystallisiert. I Wassergehalt 9,14%, Aschengehalt 0,06%. II Wassergehalt 9,08%, Aschengehalt 0,02%. Von I u. II wurde die Lsg. 2-2-2 bei 20° hergestellt, unter Berücksichtigung des W- u. Aschegehaltes. Beide hatten dasselbe Rotationsvermögen. Die Rotation nimmt ab bei steigender Temp. u. zwar mit dem Modul 0,023 pro 1°, so daß die Rotation sich allgemein durch die Formel darstellen läßt: $-18{,}03 + 0{,}023\,(t - 20)$, wo t = Temp. Für die Änderung der spezif. Rotation von Chinin in der Lsg. 2-2-2 durch den Temp.-Einfluß unter Ausschaltung des Einflusses der Volumenänderung ergibt sich $[\alpha]_D = -278{,}3^0 + 0{,}3\,(t - 20)$. Weitere Bestst. ergaben für die Rotation bei 20° von umkrystallisiertem (= u-) Sulfat —18,04, u-Bisulfat —18,00, u-Chinin —17,97. Verunreinigung von Chinin durch eines der drei Nebenalkaloide bewirkt eine Erniedrigung des absol. Wertes der Links-

drehung. Auch der Einfluß von *Hydrochinin* als mögliche Verunreinigung von Chininsalzen ist zu berücksichtigen. Vf. beobachtete für die Lsg. 2-2-2 bei 15° von $(C_{20}H_{26}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$ in der 2 dm-Röhre eine Rotation von —14,85. Hiernach ergibt sich für die spezif. Rotation von Hydrochinin —228°, während HESSE —256° fand, für eine Lsg. von 4 g Alkaloid pro 100 ccm mit 4 Moll. HCl pro Mol. der Base.

Die eingangs erwähnte Ed. V. verlangt bei Chinin u. Salzen eine Rotation (2 dm, 20°) der Lsg. 2-2-2 von 17,7 bis 18,0°. Diese Zahlen sind abgerundet aus 17,65 u. 18,05. Die Abweichung der vermutlich genauesten Rotation von —18,03 darf demnach maximal 0,38 betragen, entsprechend 5,8% Cinchonidin, 1,1% Cinchonin, 1% Chinidin, 11,5% Hydrochinin. Diese Vorschrift ist somit keine strenge, insbesondere nicht hinsichtlich der am meisten gefürchteten Verunreinigung Cinchonidin. — In Zusammenfassung ergibt die Unters. von Handelspräparaten bezüglich der vorgeschriebenen Rotation in Lsg. 2-2-2 (20°, 2 dm): die heutigen Handelssalze Monosulfat, Bisulfat u. Monochlorid sind so rein, daß sie in der Regel zu —17,9 bis 18,0 Rotation führen. Das trifft wenigstens zu, wo die Ostind. Ledgerianarinde verarbeitet wird. Nur die engl.-ind. Rinden scheinen Chininsalze zu liefern, deren Rotation sich nicht höher als —17,7 bringen läßt. Die Chininbase im Handel ist im allgemeinen weniger rein als die Salze. Die Rotation ist regelmäßig 18,0 u. sinkt ab bis 17,7. (Pharm. Weekblad **63**. 469—79. Utrecht, Univ.) K. WOLF.

Marion Fay, *Strontium, eine Fehlerquelle bei Bestimmung des Blutcalciums.* Fügt man Sr zu Blutserum hinzu, so erhöht sich der Blut-Ca-Wert bei der „KRAMER-TISDALL"-Methode in der Modifikation von CLARK u. COLLIP um etwa 25% der zugesetzten Sr-Menge. So ist es zur Zeit unmöglich, die Bedeutung des Sr bei Parathyreoidtetanie (Ersatz von Ca durch Sr im Blut) klarzustellen. (Amer. Journ. Physiol. **77**. 73—75. Galveston, Texas.) MÜLLER.

Ludwig Petschacher, Wilhelm Berger und **Gottfried Schretter**, *Vergleichende Untersuchungen zur Mikroeiweißanalyse des Blutserums.* II. Mitt. (I. vgl. BERGER u. PETSCHACHER, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **36**. 258; C. **1924**. I. 505.) Man kann nach CULLEN u. VAN SLYKE aus der $(NH_4)_2SO_4$-Fraktion der Serumeiweißkörper den N durch Dest. nach Zusatz von MgO u. 50%ig. A. quantitativ gewinnen. Es gelingt leichter durch 5-mal Umfällen u. Wiederlösen mit Natriumwolframat. Methode: In 15 ccm fassendes Zentrifugenglas mit rundem Boden u. genauer Teilung in $^1/_{10}$ ccm bis 10 u. ccm bis 15 ccm wird 1 ccm Serum, 2 ccm dest. W., 3 ccm gesätt. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. gefüllt, mit 1 mm dickem, 15,3 cm langem Glasstab gemischt u. unter Belassung des Stabes mit Gummikappe verschlossen, nach 1 Stde. zentrifugiert. Fl. wird quantitativ abgesaugt u. 4 ccm davon in zweites gleichartiges Zentrifugenglas überführt. Diese werden mit 4 ccm W. verd., 1 ccm 10%ig. Lsg. von Natriumwolframat zugesetzt, gemischt mit Glasstab u. mit 1 ccm $^2/_3$-n. H_2SO_4 gefällt. Zentrifugieren. Abhebern. Lösen in 9,1 ccm 1,2%ig. Natriumwolframatlsg. Fällen mit 0,9 ccm $^2/_3$-n. H_2SO_4 u. so 3-mal. Lösen in 4 ccm 1,2%ig. Natriumwolframatlsg. u. auf 10 ccm mit W. auffüllen. 5 ccm nach KJELDAHL bestimmen, unter Zusatz von MgO u. 50%ig. A. nach Veraschung u. Dest. Der Nd. im ersten Zentrifugenglas (Globuline) mit $^1/_2$-gesätt. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. auf 15 ccm aufgefüllt, zentrifugiert u. 2-mal wiederholt. Bis 8 ccm dest. W. zusetzen, lösen, 1 ccm 10%ig. Natriumwolframatlsg. dazu u. 1 ccm $^2/_3$-n. H_2SO_4 zur Fällung. Weiter wie oben N bestimmen. Fehler: Albumin $\pm$ 0,04 g-%, Globulin $\pm$ 0,08 g-%. — Vergleiche der Robertsonschen Methode mit dieser Methode an 31 Kranken u. 7 n. Kaninchen ergaben gute Übereinstimmung. Die erstgenannte Methode ist refraktometr. — Die gravimetr. Methode von STARLINGER u. HARTL (Biochem. Ztschr. **160**. 113) ist nicht so zuverlässig, da die Niederschläge schwer zu reinigen sind u. die getrockneten Filter auf Torsionswage gewogen werden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 449—72. Med. Klinik, Innsbruck.) MÜLLER.

Ludwig Petschacher, *Die spezifische Viscositätserhöhung der Serumeiweißkörper.* V. Mitt. (IV. vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **48**. 421; C. **1926**. I. 1835.) Die spezif. Viscositätserhöhung $(\eta) = (\eta - 1{,}02)/c$ wird beibehalten. Die nach der Robertsonschen oder der eigenen Methode (s. vorst. Ref.) erhaltenen Viscositätswerte differieren beim gleichen Serum nur um $\pm$ 0,005 (11 Fälle). Man kann die Kjeldahlmethode also anwenden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 473—76. Innsbruck, Med. Klinik.) Müller.

Walter W. Palmer, *Die Titration organischer Säuren im Harn.* Fortgesetzte Unterss. mit der Methode von van Slyke u. Palmer (Journ. Biol. Chem. **41**. 567; C. **1920**. IV. 580) haben ergeben, daß vor der Titrierung Eiweiß, Carbonate u. Phosphate vollständig entfernt werden müssen u. daß Tropäolin 00 im allgemeinen zwar der geeignetste Indicator ist, gelegentlich aber in einzelnen Harnen eine unbekannte Substanz vorkommt, die ein Verbleichen gegen den Endpunkt hin herbeiführt. Solche Proben müssen mit einem anderen Indicator, vorzugsweise Bromphenolblau, kontrolliert werden. (Journ. Biol. Chem. **68**. 245—49. New York, Columbia Univ.; Presbyterian Hosp.) Spiegel.

Victor E. Levine, *Untersuchungen in toxikologischer Chemie.* I. *Der Nachweis von Opiumalkaloiden durch Selenigschwefelsäure: Die Spezifizität dieses Reagenses für die Phenolgruppe.* Das Lafon-Meckesche Reagens (vgl. Mecke, Ztschr. f. öffentl. Ch. **5**. 351; C. **99**. II. 683), Lsg. von seleniger Säure oder ihren Alkalisalzen, ist ein äußerst empfindliches Reagens auf *Phenole* von ausgedehnter Anwendbarkeit. Es gibt charakterist. Färbungen mit Monophenolen, ihren Äthern, Cl-, OH-, NH_2- u. COOH-Derivv., Diphenolen u. ihren Derivv., Triphenolen, Phenolglucosiden u. Phenolalkaloiden. Die Intensität der Färbung wird durch Ggw. verschiedener Substituenten im Benzolkern modifiziert, durch NO_2-Gruppen aufgehoben. Über die einzelnen Rkk. macht Vf. folgende Angaben: *Phenol*, grasgrün, von $2^1/_2$ Stdn. an sich abschwächend. *o-Kresol*, dunkelgrün, in ca. 1 Min. nach rötlichem Braun verändert. *m-Kresol*, dunkelsmaragdgrün, nach 1 Stde. stärker, nach 2 Stdn. fast verschwunden. *p-Kresol*, flüchtig olivgrün, schließlich braun. *o-Xylenol*, rötlichbraun, nach ca. $1^1/_2$ Min. rötlichpurpurn, nach 2 Min. tiefer rot. *m-Xylenol*, tiefrot, innerhalb 1 Stde. rotbraun. *p-Xylenol*, purpurartig, nach charakterist. Grün sich verändernd, in ca. 12 Min. verschwindend. *Thymol*, schönes Farbenspiel, gelb, blau, purpurn, kirschrot u. glänzend grün nach- oder nebeneinander. *Carvacrol*, glänzend grün an Seiten u. Boden des Gefäßes, zugleich rotbraun, Dauer 3 Stdn. *α-Naphthol*, tiefsmaragdgrün, nach 20 Min. rostbrauner Nd. *β-Naphthol*, schwache Andeutung von flüchtigem Olivgrün, dann braun. *Diathesin* (*o-Oxybenzylalkohol*), positiv. *Salicylaldehyd*, gelbgrün, dann karmoisin, der grüne Ton verschwindet in 1 Stde. *Salicylsäure*, sehr schwache, sofort wieder verschwindende Spur von Grün. *Aspirin*, keine Färbung. *Tyrosin*, braun u. olivgrün, dann blaugrün u. blau, verschwindend nach 5 Stdn. *β-Oxynaphthoesäure*, dunkelbraun mit olivgrünem u. grünblauem Schein, Dauer 3 Stdn. *Salicylsäuremethylester*, flüchtiges Hellgrün, sehr schwach noch bis zu 1 Stde. zu beobachten. *Salol*, hellgelbgrün, nach 1 Min. grasgrün, später blaugrün, nach weiteren ca. 45 Min. rötlich. *Dijodthymol*, negativ. *p-Aminophenol*, HCl-Salz, purpurn mit schwach grünlichem Schein (mit H_2SO_4 allein bläulich, dann fast sofort schwarz). *Photol* (*Methyl-p-aminophenolhydrochlorid*), rosa in 2 Min., nach 4 Min. rotbraun mit schwachem Purpurschein. *Metol* (*Methylaminophenolsulfat*), nach $^1/_2$ Min. schwach rosa, später kirschrot. *Amidol* (*2,4-Diaminophenolsulfat*), dunkelpurpurn, nach Blau u. schließlich innerhalb 18 Stdn. nach Rot wechselnd (mit H_2SO_4 allein bläulich). *Anisol*, dunkelgrün, 3 Stdn. beständig. *Phenetol*, smaragdgrün am Boden, sonst rosa, das Grün beginnt nach 3 Stdn. zu verschwinden. *Anissäure*, grasgrün, in ca. 2 Stdn. braun. *Brenzcatechin*, schönes Smaragdgrün, am 2. Tage intensiv blau werdend, am 3. Tage blauer Nd. Diese besonders empfindliche Rk. eignet sich gut

zum *Nachweis von Se in unreiner H_2SO_4. Adrenalin*, smaragdgrün, innerhalb 10 Min. rotbraun. *Resorcin*, gelblichbraun, in 1 Stde. rotbraun. *Orcin*, grasgrün, dann fast sofort olivgrün, nach 15 Min. mit bräunlichem Schein, nach 45 Min. fast rein dunkelbraun. *Hydrochinon*, braun u. purpurn mit grünem Schein, der nach 1 Stde. noch wahrnehmbar. *Guajacol*, dunkelolivgrün, $2^1/_2$ Stdn. beständig. *Eugenol*, gelblichgrün, nach 1 Stde. karmoisin, an den Seiten purpurn. *Vanillin*, gelblichgrün, geringe Spur von Grün noch nach 1 Stde. wahrnehmbar. *Piperonal*, orange u. grün, letztere Farbe nach 1 Stde. stärker. *Vanillinsäure*, geringer gelbgrüner Schein, nach 1 Stde. völlig verschwunden. *Pyrogallol*, braunschwarz, nach 5 Min. fast schwarz. *Phloroglucin*, schön smaragdgrün, in 30 Min. verschwindend. *Gallussäure* ebenso, 10 Min. beständig. *Gerbsäure*, olivgrün, dann dunkelbraun, nach 24 Stdn. rötlich. *Dermatol*, dunkelolivgrün, nach 3—4 Min. blau, nach 20 Min. wieder grün. *Arbutin*, gelbbraun, nach 1 Min. dunkelbraun. *Äsculin*, gelbgrün, in 1 Stde. verschwindend. *Phlorrhizin*, olivgrün, dann tiefblaugrün, schließlich rotbrauner Nd. *Salicin*, schön kirschrot (auch mit H_2SO_4 allein). *Saponin*, hellgrün, dann sofort braun mit bis 1 Stde. beständiger schwach grüner Färbung an den Rändern.

Die Rk. mit den Opiumalkaloiden beruht auf Ggw. freier phenol. OH-Gruppen oder deren Freimachung aus OCH_3-Gruppen durch Wrkg. der H_2SO_4. Da sie nicht für diese Alkaloide charakterist. ist, muß für ihre toxikolog. Auswertung das biolog. V. von Phenolen u. Phenolderivv. berücksichtigt werden. Wurden diese nicht vorher entfernt, so ist positiver Ausfall nicht absol. beweisend für Ggw. von Opiumalkaloiden, wohl aber negativer dagegen. — Das Reagens kann ferner zur *Unterscheidung von α- u. β-Naphthol* dienen (vgl. oben) sowie zur *Unterscheidung von Eg. u. Essigsäureanhydrid*, da nur das letzte elementares Se als ziegelrote kolloide Lsg. oder Nd. abscheidet. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 809—16. Omaha [Nebr.], Creighton Univ.) Spiegel.

A. Lesser, *Mord durch Cyankaliumvergiftung.* Bericht über eine Vergiftung mit KCN mit tödlichem Ausgang. In den bei Vornahme der Unters. bereits stark in Fäulnis übergegangenen Leichenteilen konnten Gifte nicht mehr nachgewiesen werden. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin **7**. 541—46. Breslau.) Frank.

C. N. Myers, **Eleanor Marples**, **Marion Groehl** und **Binford Throne**, *Die Anwendung von Natriumthiosulfat bei diagnostischem Vorgehen.* $Na_2S_2O_3$, am besten in Lsg. steriler Krystalle, erwies sich brauchbar zur Diagnose von Skleroderma auf Basis von *As*, wo eine Hautfärbung zu beobachten ist. Fortgesetzte Anwendung der Krystalle führt zu Entbindung von As, das in der Haut oder längs der Nervenstämme abgelagert ist, unter Herst. von n. Verhältnissen. Anzeichen von Nierenstörung haben sich dabei bisher nicht ergeben, vielmehr gesteigerte Diurese. Reichliche Zufuhr von Fl. wird empfohlen. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 836—41. New York [N. Y.], New York Skin and Cancer Hosp.) Spiegel.

W. Peyer, *Über Semen Strophanti.* Der Strophantingehalt ist ziemlich proportional der biolog. Wirksamkeit. Daher hält Vf. die *chem. Best.-Methode* für ausreichend, wenn durch pharmakognost. Unters. u. die H_2SO_4-Probe das vorherrschende Vorhandensein von *Kombe* oder *hispidus* festgestellt wurde. Für das neue Arzneibuch sollten die pharmakolog. gleichwertigen Samen von Stroph. Kombe u. hispidus gefordert werden, weil *Stroph. gratus* kaum zu beschaffen ist. 4 Tabellen u. Durchschnittskennzahlen im Original. (Pharm. Ztg. **71**. 778—81. Halle a. S.) Rojahn.

Focke, *Bemerkungen zu dem Aufsatz von Dr. Peyer „Über Semen Strophanti“.* Vf. fordert, daß das neue Arzneibuch eine Best. des Strophantins oder der Froschdosen bei *Semen* u. *Tinctura Strophanti* vorschreibe, was um so leichter durchzuführen sei, als Samen u. Tinktur bei trockner vor Licht geschützter Aufbewahrung lange (Tinktur 20 Jahre!) ihre Wirksamkeit behalten. Als Grenzwerte werden vorgeschlagen 5,4—6% Strophantin, in der 10%ig. Tinktur 5400—6000 F. D. (Pharm. Ztg. **71**. 782. Düsseldorf.) Rojahn.

A. Tschirch, *Nachweis und approximative Wertbestimmung des Mutterkorns.* Hinweis auf bekannte Rkk. der Bestandteile des Mutterkorns, wie des *Sclererythrins*, des *Cornutins* u. *Ergotamins* u. Angabe neuer Rkk. auf *Histamin* u. *Tyramin*, die beide unter dem Namen *Tenosin* in den Handel gelangen. Wird Lsg. von *Tenosin* in Eg. vorsichtig nit $FeCl_3$-haltiger konz. H_2SO_4 unterschichtet, so tritt schon bei 1 Tropfen Tenosin an der Berührungsfläche orangegelber Ring auf. Rk. für das *Phytosterin* des Mutterkorns, das *Ergosterin*: Wird eine Spur in Eg. gelöst u. mit konz. H_2SO_4 unterschichtet, so zeigt Eg.-Schicht deutlich grüne Fluorescenz. Vf. schlägt folgende Methode zur Identifizierung u. approximativen Wertbest. zur Aufnahme in das Arzneibuch vor: Wird 1 g Mutterkorn mit 20 ccm Ä. übergossen, 10 Tropfen NH_3 u. 20 ccm W. zugefügt, so entsteht eine rote wss. Lsg. (Sclererythrin). Wird dann der nach mehrmaligem Umschwenken überstehende Ä. nach 2 Stdn. getrennt u. verdunstet, der Rückstand mit Eg. aufgenommen u. nach Filtrieren mit $FeCl_3$-haltiger konz. H_2SO_4 sehr vorsichtig unterschichtet, so muß an der Berührungsfläche beider Fll. blauviolette Zone (Ergotamin), aber keine, oder nur sehr schwache gelbe (proteinogene Amine) auftreten u. Eg.-Schicht grün fluorescieren (Ergosterin). Rk. tritt ein, wenn Mutterkorn wenigstens $0,2^0/_{00}$ Ergotamin enthält. (Pharm. Acta Helvetiae **1**. 89—90. Bern.) Rojahn.

Francesco Nicola, *Vereinheitlichung der analytischen Methoden zur Bestimmung der wirksamen Prinzipien der Arzneipflanzen und -drogen.* Vortrag beim 4. Kongreß der Industrie Sanitarie Italiane. (Giorn. Farm. Chim. **75**. 137—43. Torino.) Spiegel.

Francis G. Benedict und **Edward L. Fox**, *Eine Methode zur Bestimmung der Energiewerte der Nahrungsmittel und der Exkremente.* Angabe einer neuen Methode zur indirekten Best. des Energiewertes der Nahrungsmittel u. Exkremente mittels des „Oxycalorimeteres“. Der calor. Wert eines Liters O_2 entsprach etwa 4,68 Cal. stickstoffreicher Substanzen, 4,7 Cal. Fett, 5,0 Cal. kohlehydratreicher Nahrung, 4,825 Cal. einer Mischung von Kohlehydraten u. Fett u. 5,0 Cal. Faeces. (Journ. Biol. Chem. **66**. 783—99. 1925.) Hirsch-Kauffmann.

Emma Ehrhardt, Schmiedefeld, Thür., *Meßzylinder mit Kolben und Dreiwegehahn* zur Entnahme von Fll. aus Behältern, dad. gek., daß der drehbare Hahnteil als Abfüllrohr ausgebildet ist. — Der Zylinder kann auch aus durchscheinendem Stoff oder aus Metall bestehen, es wird dann eine durchsichtige Skala, z. B. aus Glas, eingesetzt. (**D. R. P. 430 058** Kl. 42l vom 31/1. 1925, ausg. 9/6. 1926.) Kühling.

Clemens Kohl, Bernterode, und **Anton Kohl**, Oldisleben i. Thür., *Automatischer Probenehmer für staubiges und feinkörniges Gut*, bei welchem nach bestimmten Zwischenräumen ein Kasten unter das herabfallende Probegut schwingt u. eine gleichmäßige, durch Schieber bis auf die kleinste Menge zu regulierende Menge entnimmt, dad. gek., daß der untere Teil des Kastens durch Hebel- u. Federwrkg. schnell an das Probegut heran- u. sofort wieder zurückgeführt wird, der obere Teil hingegen durch Ausnutzung seines Beharrungsvermögens mittels seiner durch in Sauglöchern befindliche Stifte bewirkten Befestigung einen durch Schieber genau zu regulierenden Schlitz offen läßt, der sich sofort nach Aufnahme von Probegut wieder schließt u. somit nur einem kleinen Teil von Probegut den Eintritt gestattet. (**D. R. P. 430 123** Kl. 42l vom 18/2. 1925, ausg. 10/6. 1926.) Kühling.

A.-G. Brown, Boveri & Cie., Baden, Schweiz, *Hitzdraht-Vakuummeter* mit Brückenschaltung, 1. dad. gek., daß 2 der Brückenzweige, welche sämtlich aus Leitungsmaterial von annähernd dem gleichen Widerstands-Temperaturkoeffizienten bestehen u. einer gleichmäßigen Umgebungstemp. ausgesetzt sind, als Hitzdrähte u. einander gegenüberliegende Seiten des Brückenvierecks im gleichen Vakuumraum angeordnet sind. — 2. dad. gek., daß die beiden Hitzdrähte in 2 durch einen Vakuumrohrteil zu einer H-Form vereinigte Querrohre eingebaut sind, zwischen deren Außenklemmen

die beiden anderen, außerhalb liegenden Brückenzweige angeschlossen sind. — Die Skala des elektr. Meßgeräts ist zweckmäßig als Vakuummaß ausgebildet. (**D. R. P. 429 771** Kl. 42k vom 27/7. 1923, ausg. 2/6. 1926.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Max Buchner, *Die „Achema" als Brennpunkt der deutschen chemischen Apparate- und Maschinenindustrie.* (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 311—13. Hannover.) LESZ.

Jacques Walter, *Verwendung von Seifen und Leimen zur Klärung von Mutterlaugen.* Verss., die Klärung von ton- u. schieferhaltigen Salzlsgg. durch Zusatz koagulierender Stoffe zu beschleunigen. Während Seife wenig wirksam war, erwiesen sich Stärkelsgg. als stark koagulationsfördernd, am meisten eine solche aus 15 g Stärke + 4 g kaust. Sodalsg. (40° Bé.) auf 1 l W. Prakt. Verwendung findet ein Gemisch von 6 g Stärke + 2,4 g NaOH 40° Bé. auf 1 cbm Sole bei 30°. Tabellen zeigen, daß die Reinheit des aus den Laugen gewonnenen KCl nach der Ausflockung sehr vollkommen ist. Die Stärkepaste ist unmittelbar nach ihrer Herst. (unterhalb 55°) am wirksamsten. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **92**. 188—92.) HELLER.

Alfred Wagner, *Über einen modernen Destillier-Rektifizierapparat.* Abbildung u. kurze Beschreibung des von Gebr. SACHSENBERG, Roßlau a/Elbe, hergestellten App. von ILLGES. (Chem. Rundschau Mitteleuropa u. Balkan **3**. 92—93. Pesterzsébet.) HELLER.

A. Grebel, *Günstigster CO_2-Gehalt der Rauchgase.* Betrachtungen über Verbrennung u. Luftzufuhr. (Chaleur et Ind. **7**. 307—15.) BÖRNSTEIN.

Carl Kullgren, *Über Adsorption und deren Bedeutung für die Technik.* Es werden zunächst die Unterschiede zwischen Adsorption, Absorption u. chem. Rk. zwischen Adsorbens u. Adsorptiv auseinandergesetzt; da im Sprachgebrauch auch noch die Occlusion häufig mit „Absorption" bezeichnet wird, befürwortet Vf. als Benennung für den ganzen Komplex der hierher gehörigen Vorgänge die Anwendung des Ausdrucks *Sorption.* — Es werden dann charakterist. Erscheinungen bei der Adsorption u. verschiedene Arten derselben, sowie die in der Technik gebräuchlichen Adsorptionsmittel beschrieben. Bei techn. Adsorptionsprozessen werden 2 Gruppen unterschieden: einerseits solche Fälle, in denen absichtlich ein Adsorptionsmittel zugesetzt wird, andererseits das Arbeiten mit Substanzen, die an sich adsorbierend wirken, u. unter diesem Gesichtspunkt verschiedene Industrien, z. B. Zuckerfabrikation, Gerberei, Färberei, betrachtet. (Medd. från Sveriges Kemiska Industrikontor. **9**. 77—94. Beil. zu Svensk Kem. Tidskr. **38**.) W. WOLFF.

Friedrich Schüler, Frankfurt a. M., *Auskleidung von Apparaten und Gefäßen gegen chemische Einwirkungen,* dad. gek., daß Glasplatten in indifferente MM. unter Ausschluß von Steinzeugschichten, eingelegt u., gegebenenfalls an Stelle der Glasplatten, glasartige, natürliche oder künstliche Steine verwendet werden. (**D. R. P. 430 731** Kl. 12f vom 2/4. 1925, ausg. 19/6. 1926.) KAUSCH.

B. D. Comyn und **W. A. White**, Hebburn-on-Tyne, Northumberland, *Trennen von Flüssigkeiten,* wie W. u. Öl aus derartigen Emulsionen in der Weise, daß man die Ölmasse entfernt (durch das Gewicht) u. den Rückstand durch ein Filter von großer Oberfläche u. geringer Tiefe aus Sand oder dgl. strömen läßt. (**E. P. 250 360** vom 10/2. 1925, ausg. 5/6. 1926.) KAUSCH.

Carl Meier-Ehret, Schweiz, *Reinigung von Laugen aller Art.* Man behandelt die Laugen mit einem Gemisch von gereinigten Holzaschen, Seife, wenig Na_2CO_3, NH_3-Salz u. Na_2SO_4. (**F. P. 605 441** vom 30/10. 1925, ausg. 26/5. 1926. Schweiz. Prior. 7/8. 1925.) KAUSCH.

International Filter Co., Chicago, übert. von: **Abraham S. Behrman**, Chicago, *Adsorptionsmaterial.* Man mischt eine Lsg. eines Salzes eines amphoteren Metalls (Natriumaluminat, $ZnSO_4Al_2(SO_4)_3$) mit einer Alkalisilicatlsg. in solchem Verhältnis u. solcher Konz., daß ein Gel hervorgebracht wird, daß sauer gegen Methylorange reagiert u. in seiner M. alle die Stoffe der Lsgg. einschließt. Das Gel wird getrocknet u. dann ausgelaugt. (**A. P. 1 584 716** vom 1/10. 1924, ausg. 18/5. 1926.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Adolf Benischek**, Offenbach a. M.), *Meßflüssigkeit,* bestehend aus fl. Triarylphosphat. — Die Meßfll. eignen sich zur Verwendung in Flüssigkeitsmanometern, Gas-, Zug-, Druckmessern u. dgl. (**D. R. P. 429 977** Kl. 42e vom 3/5. 1925, ausg. 8/6. 1926.) Kühling.

Lodge-Cottrell, Ltd., Birmingham, (**Metallbank und Metallurgische Ges., Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M.), *Vorrichtung zur elektrischen Staubabscheidung.* Die Isolatoren der Anlage sind in durch die Fällelektroden erhitzten Kammern untergebracht, so daß ein einleitender Strom von Luft oder Gas durch die Kammer strömt. (**E. P. 250 499** vom 17/12. 1925, ausg. 6/5. 1926.) Kausch.

Österreichische Landwirtschafts-Gesellschaft, Wien, *Trocknen flüssiger Stoffe.* Man läßt die fl. Stoffe durch Druckluft am Ende einer geneigten Ebene zerstäuben, wobei man sie, bevor sie an die Zerstäubungsstelle gelangen, durch eine oberhalb der geneigten Fläche angeordnete Druckmittelzuführung einer Vorverteilung unterwirft. (**Oe. P. 103 331** vom 28/8. 1920, ausg. 10/5. 1926. D. Prior. 9/2. 1920.) Kausch.

Wilh. Langenheim und **Scheidhauer & Giessing, Akt.-Ges.**, Bonn, *Schachttrockner mit zickzackförmiger Beschickungssäule,* 1. dad. gek., daß die Roststäbe, die die Zwischenwände bilden, einzeln herausnehmbar u. am oberen Auflager zwecks leichter Reinigung einzeln drehbar sind. 2. dad. gek., daß als Ofenverschluß ein Sektor benutzt wird, dessen eine Wand bei geöffnetem Verschluß als Rutschfläche für das Ofengut dient. (**D. R. P. 429 260** Kl. 82a vom 2/10. 1923, ausg. 20/5. 1926.) Oelker.

Robert Lotze, Lennep, *Vorrichtung zur Abdichtung umlaufender Trommeltrockner, Drehöfen u. dgl. in der Ofenwand,* gek. durch zwei gegen einen zur Trommel gleichachsigen Rohrring abdichtende Kugelringe, von denen der eine auf der Trommel, der andere an der Ofenwand befestigt ist. (**D. R. P. 429 261** Kl. 82a vom 6/1. 1925, ausg. 20/5. 1926.) Oelker.

W. R. Hume, Melbourne, Austr., *Hitzebehandlung fester oder flüssiger Körper,* wie Dest., Verkohlung, Entwässerung durch Erhitzen u. Zentrifugieren in einem rotierenden Behälter. (**E. P. 250 302** vom 29/12. 1924, ausg. 5/6. 1926.) Kausch.

Hugo Schneebeli, Frankreich, *Vergasung brennbarer Flüssigkeiten.* Man verwendet einen App., bei dem die zu vergasende Fl. sich im Ruhezustande in einem mit einem Absorptionsmittel angefüllten Behälter befindet. Ein Injektor geht durch letzteren hindurch u. endet in der Nähe seiner Öffnungen in einem zentralen Rohr des Behälters. Es bildet sich dann beim Einführen von Gas durch den Injektor ein Nebel oder ein unfühlbarer Rauch. (**F. P. 606 243** vom 19/2. 1925, ausg. 9/6. 1926.) Kau.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

Georg Lockemann, *Haffkrankheit und Arsentheorie.* Die Unterss. des Vf. geben keinerlei Anhalt für die Annahme, daß *As* als Erreger der Haffkrankheit in Betracht kommt (vgl. Glaser, Chem.-Ztg. **50**. 185; C. **1926**. I. 3172). Der Genuß von Aalen bestimmter Herkunft scheint eine Rolle zu spielen. (Chem.-Ztg. **50**. 313. Berlin.) Jung.

P. Max Grempe, *Explosionsgefahren durch Sauerstoffentwicklung aus Hypochloriten.* Ein Explosionsunglück entstand wahrscheinlich dadurch, daß sich *Chlorkalk* infolge erhöhter Temp. zersetzte u. in Verb. mit Bzn.-Dämpfen ein explosibles Gemisch ergab. Warnung vor unsachgemäßer Lagerung beider Stoffe. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **46**. 396—97. Berlin-Friedenau.) Heller.

Max Storz, *Über Infektionserscheinungen durch Arbeiten mit Lembergscher Lösung.* Durch Arbeiten mit Lembergscher Lsg. (Campechholzauszug u. $AlCl_3$) wurde durch offene Wunden ein schwerer Fall von Sehnenscheidenphlegmone mit vorausgegangener Blutvergiftung u. ein Fall einer Blutvergiftung an der Nase hervorgerufen. Die Blauholzlsg. scheint ein guter Nährboden für anaerobe Bakterien zu sein. Es wird daher zur Vorsicht beim Arbeiten mit dieser Lsg. mit offenen Wunden gemahnt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. **1926**. 168—69. München.). Enszlin.

Raymond L. Drew, *Diazoverbindungen verursachen Hautkrankheit.* Vf. beschreibt durch Diazoverbb. verursachte Hauterkrankungen u. erörterte ihre Behandlung. (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 370—71. Newark, N. J.) Jung.

George St. J. Perrott, Pittsburgh, Pennsylvan., und **Max Yablick**, New York, *Reinigen von Luft.* NH_3-haltige Luft wird durch einen Behälter geleitet, der einen Füllstoff mit einer festen Säure enthält. Die Luft ist dann ohne weiteres einzuatmen. (**A. P. 1 586 327** vom 31/10. 1925, ausg. 25/5. 1926.) Kausch.

Handy Governor Corporation, V. St. A., *Luftreiniger*, bestehend aus einem Behälter mit Öffnungen für die einströmende Luft an dem einen Ende u. Öffnungen für die abzuziehende Staub-Wassersuspension am anderen Ende. Über dem Behälter befindet sich ein aufgehängter Dom. Widerstände sorgen dafür, daß die Luft zweimal vor dem Verlassen des Behälters ihren Weg ändert. (**F. P. 604 380** vom 9/10. 1925, ausg. 3/5. 1926. A. Prior. 30/4. 1925.) Kausch.

Andreés Foures, Frankreich, *Schaumfeuerlöscher* mit *Oxalsäure* zur CO_2-Entw. aus $NaHCO_3$. (**F. P. 605 996** vom 19/9. 1925, ausg. 4/6. 1926.) Kausch.

V. Anorganische Industrie.

H. J. Hailstone, *Große Krystalle bei der Herstellung von Ammoniumsulfat.* Vf. weist nachdrücklich darauf hin, daß bei der Herst. von $(NH_4)_2SO_4$ die B. möglichst großer nadelförmiger Krystalle viel zu wenig beachtet wird, so daß empfindliche Wertverluste infolge Zusammenbackens des kleinkrystallin. Salzes die Folge sind. Eine Beeinflussung der Krystallgröße ist während der B. u. des Wachstums derselben im Sättiger möglich, ferner bei der Entwässerung auf Abtropfbühnen oder in der Zentrifuge, bei der Neutralisation durch festes oder fl. Alkali u. endlich beim Trocknen. In der vorliegenden Arbeit bespricht Vf. eingehend die Vorgänge bei der Krystallisation, die Beeinflussung derselben zwecks B. großer Krystalle, die Einw. des Säuregrades im Sättiger, die zweckmäßigste Form u. Einrichtung des letzteren u. die zur Erzielung des gewünschten Zweckes vorzunehmenden Bestst. (Gas Journ. **174**. 646—48.) Wfm.

La Soie de Châtillon, *Elektrolytisches Verfahren zur Regeneration unreiner Lösungen, herrührend von verschiedenen chemischen Verfahren.* Beschreibung eines elektroosmot. Verf. zur Reinigung von *Abfallnatronlauge* etc. Fig. im Original. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **8**. 238. Rom.) Grimme.

Paul S. Brallier, *Metallchloride, Herstellung durch die direkte Methode.* (Chem. Trade Journ. **78**. 571—72. — C. **1926**. I. 3269.) Wilke.

United Water Softeners Ltd., London, übert. von: **Eric Berkeley Higgins**. London, *Behandlung von Mineralien*, wie Glaukonit, um die tonigen Bestandteile abzutrennen. Man behandelt das rohe Mineral mit einem peptisierenden Mittel u. unterwirft es alsdann der selektiven Wrkg. einer mit gleichmäßiger Geschwindigkeit aufwärts fließenden Fl. Die schneller fließenden Mineralteile trennen sich beim Niedersinken in der Flüssigkeitssäule von den langsamer fallenden Tonteilchen. (**A. P. 1 586 365** vom 20/6. 1925, ausg. 25/5. 1926.) Kausch.

Société Anonyme „Le Salvoxyl", Le Bourget, Frankreich, *Erzeugung von reinem oder mit Gasen, Dämpfen oder Emanationen gemischtem Sauerstoff.* 1. dad. gek.,

daß in überschüssiges, mehr oder weniger konz. u. schwach angesäuertes H_2O_2 ein wasserfreies Oxyd eines Alkalimetalls oder einer alkal. Erde oder ein Gemisch dieser vorteilhaft hineingeworfen wird. — 2. dad. gek., daß zur Erzeugung eines Gemischs von O_2 mit Gasen anderer Art den Ausgangsmaterialien, entweder dem H_2O_2 oder den aus den Oxyden hergestellten Stücken, Stoffe zugesetzt werden, die solche Gase entwickeln, wobei die Zusatzstoffe im letzteren Falle das Bindemittel beim Herstellen der Stücke bilden. (**D.R.P. 430550** Kl. 12i vom 20/9. 1925, ausg. 17/6. 1926. F. Prior. 23/5. 1925.) KAUSCH.

Jean Vilhelm Skoglund, V. St. A., *Schwefelsäure.* Man behandelt die Abgase der H_2SO_4-Fabrikation mit W. oder einer Säure u. die hierbei übrigbleibenden Restgase mit H_2SO_4 u. läßt die mittels des W. erhaltene Lsg. zirkulieren. (**F. P. 605 273** vom 2/10. 1925, ausg. 22/5. 1926.) KAUSCH.

H. Petersen, Berlin-Steglitz, *Schwefelsäure.* Das Füllmaterial in den Reaktionsräumen einer H_2SO_4-Anlage ist so eingerichtet, daß sein Durchmesser 40 mm nicht überschreitet. Zweckmäßig ist es 1 mm breit in den Gay-Lussactürmen. Die Berieselungsfll. sind W., H_2SO_4 oder Nitrose (63° Bé). (**E. P. 249 914** vom 29/12. 1924, ausg. 29/4. 1926.) KAUSCH.

A. F. Meyerhofer, Zürich, *Fluoride.* Man zers. Salze von komplexen Flußsäuren kontinuierlich in einem Ofen (Drehrohr), wobei Gase reduzierender oder oxydierender Art (Wasserdampf, Säuren, Anhydride oder H_2) eingeführt oder in dem Ofen selbst erzeugt werden können. Es findet eine Zers. der Komplexfluoride in ihre Bestandteile oder Säure u. Base statt. (**E. P. 249 860** vom 23/3. 1926, Auszug veröff. 5/6. 1926. Prior. 24/3. 1925.) KAUSCH.

A. F. Meyerhofer, Zürich, *Komplexe Hydrofluorsäuren.* Silicofluoride, Borfluoride u. Titanofluoride werden zu Metall u. anderen Verbb. unter Entw. der komplexen *HF* verarbeitet, indem man sie mit H_2 oder Dampf behandelt. (**E. P. 250 211** vom 19/3. 1926, Auszug veröff. 9/6. 1926. Prior. 1/4. 1925.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Griesheim a. M., übert. von: **Gustav Pistor**, Griesheim a. M., und **Ernst Borsbach**, Bitterfeld, *Phosphorprodukte.* P-Dämpfe, die mit Staub beladen sind, werden einer elektr. Niederschlagung bei einer über dem Taupunkt des P liegenden Temp. unterworfen. (**A. P. 1 586 115** vom 6/2. 1925, ausg. 25/5. 1926.) KAUSCH.

Société Chimique des Usines du Rhône (**Société Anonyme**), Frankreich, *Calciumarsenat.* Man läßt auf (feuchtes) Calciumarsenit, das an einer Stelle seiner M. auf die Reaktionstemp. erhitzt worden ist, oxydierende Gase (Luft, an O_2 angereicherte Luft) einwirken. Die weitere Erhitzung der M. ist nicht erforderlich. (**F. P. 605 899** vom 9/11. 1925, ausg. 3/6. 1926.) KAUSCH.

Chemische Fabrik auf Akt. (**vorm. E. Schering**) und **W. Klaphake**, Berlin, *Kieselsäuregel.* Man fällt aus Alkalisilicatlsg. mit HCl Kieselsäurehydrogel u. trocknet dieses nach Entfernen der hauptsächlichsten Wässer bei etwa 650°. Erst wird das Hydrogel der Luft bei gewöhnlicher Temp. etwa 6 Tage ausgesetzt u. dann bei der hohen Temp. erhitzt. (**E. P. 250 078** vom 20/7. 1925, ausg. 29/4. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verflüssigung von Kohlenstoff,* dad. gek., daß man durch Kohlenstäbe, die mit ihren Enden dauernd gegeneinandergedrückt werden, gegebenenfalls unter Isolierung ihrer Berührungsstelle gegen Wärmeabgabe, einen elektr. Strom von hoher Stromstärke leitet. (**D. R. P. 430 671** Kl. 12i vom 10/8. 1921, ausg. 21/6. 1926.) KAUSCH.

Georges Léon Émile Patart, Frankreich, *Calciumcarbid, Koks und synthetische Produkte.* Man stellt Koks durch Verkohlen von Steinkohle her, u. zwar in Öfen oder Retorten, die mit dem CaC_2-Ofen unmittelbar in Verb. stehen, so daß der Koks mit seiner höchsten Entstehungstemp. in den CaC_2-Ofen eingebracht werden kann. Die

Destillationsprodd. werden gemischt mit CO katalysiert. (**F. P. 605 530** vom 9/10. 1925, ausg. 28/5. 1926.) KAUSCH.

W. P. Rogers, Marazion, Cornwall, *Wasserstoff*. Bei dem Fe-Dampfverf. wird die Ausbeute dadurch erzeugt, daß man die Füllung der Retorte unter 10—12 Fuß (etwa 5 Fuß) nimmt. Die Reduktions- u. Oxydationsperioden können annähernd gleich u. ein kontinuierlicher Kreisprozeß kann angewendet werden. Die Abgase von der Red. des Fe werden über erhitzte Kohle geleitet u. dann wieder zur Red. benutzt. (**E. P. 249 925** vom 1/1. 1925, ausg. 29/4. 1926.) KAUSCH.

Fernand Leroy, Belgien, *Metabisulfite oder Bisulfite der Alkalien.* Man sättigt eine Suspension von Na_2SO_3 in einer gesätt. Lsg., die man durch Neutralisieren einer gesätt. Bisulfitlsg. mit einem festen Alkalicarbonat oder -dicarbonat erhalten hat, mit SO_2 im Kreislauf. (**F. P. 605 115** vom 29/10. 1925, ausg. 20/5. 1926. Belg. Prior. 26/10. 1925.) KAUSCH.

Harry P. Bassett, Cynthiana, Kentucky, *Natriumsulfid.* Man erhitzt ein Gemisch von Na_2SO_4 u. Kohle auf nicht über 650°, bis wenigstens 20% der Theorie an Na_2S erzeugt ist, dann wird die Temp. auf etwa 900° gesteigert. (**A. P. 1 584 597** vom 26/8. 1925, ausg. 11/5. 1926.) KAUSCH.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G., Deutschland, *Zersetzung von Barium- und Strontiumsulfat.* Man mischt die Sulfate mit Stoffen, die reich an SiO_2 sind, erhitzt sie in einer oxyd. Atmosphäre in Ggw. von Wasserdampf auf etwa 1100° oder höher. Die erhaltenen Erdalkalisulfate werden mit HCl oder HNO_3 zers., die SiO_2 wird abgeschieden u. von neuem im Verf. verwendet. (**F. P. 605 806** vom 9/11. 1925, ausg. 2/6. 1926. D. Prior. 12/11. 1924. [FRITZ ROTHE und HANS BRENEK].) KAU.

C. Deguide, Enghien, Frankreich, *Bariumsilicate.* Mono-, Di- u. Tribariumsilicate u. deren Zwischenprodd. werden zwecks Regenerierung nach ihrer Verwendung bei der Behandlung von Zuckerlsgg. vom SiO_2 u. Al_2O_3 in W. suspendiert, mit CO_2 behandelt u. dadurch $BaCO_3$, SiO_2 u. Al_2O_3 erhalten. Das unl. Material wird dann mit NaOH oder KOH behandelt u. dann calciniert. (**E. P. 250 208** vom 18/3. 1926, Auszug veröff. 9/6. 1926. Prior. 3/4. 1925.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

A. Eiger, *Mahlfeinheit und Festigkeiten.* Die Festigkeiten erhöhen sich beinahe linear mit dem zunehmenden Feinheitsgrad. Am größten erweist sich der Einfluß bei den 3-tägigen Festigkeiten u. sinkt mit der Verlängerung der Erhärtungsdauer. Die Zugfestigkeiten nehmen nicht in demselben Verhältnis zu. (Zement **15**. 439 bis 441.) SALMANG.

Earl R. Curry, *Bemerkungen über Grünausschläge.* Die Grünfärbung wurde durch *V* hervorgerufen. Mehrere Vorschläge zu ihrer Verhütung. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 392—97. Lincoln, Calif. Gladding, Mc Bean and Co.) SALMANG.

M. Samsoen, *Über die Ausdehnung industrieller Gläser.* Der Ausdehnungskoeffizient von 3 Standardgläsern u. bekannten Gemischen aus denselben, welche durch Schmelzen erhalten wurden, wurde bestimmt. Dabei wurde festgestellt, daß der Ausdehnungskoeffizient nicht, wie WINKELMANN u. SCHOTT annehmen, eine additive Eigenschaft der Komponenten ist. Ein definierter Zusammenhang konnte nicht festgestellt werden. Angabe der Analysen u. der Ausdehnung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1384—86.) ENSZLIN.

James R. Bowman, *Neue Werkserfahrungen und Versuche über die Trocknung von Terrakotten.* Die Trockenzeiten von Terrakotten lassen sich um etwa 40% abkürzen u. ihre Neigung zu Verwerfungen u. Reißen mindern, wenn mit heißer, dampfgesättigter Luft getrocknet wird. Der Dampfzusatz bewirkt Temp.-Erhöhung der Ware, die die durch W.-Verdunstung erzeugte Kälte ausgleicht. Starke u. gleichmäßige Luftzirkulation ist notwendig. Kurzes Antrocken der äußeren Oberfläche

befördert die Trocknung. (Journ. Amer. Ceram. Coc. **9**. 380—92. Cicero, Ill. Midland Terra Cotta Co.) SALMANG.

A. Ernest Mac Gee, *Die Rolle der spezifischen Wärme bei der Auswahl von feuerfesten Steinen.* (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 374—79.) SALMANG.

G. E. Merritt und **C. G. Peters**, *Interferometrische Messungen der Wärmedehnung von glasierter Ware.* Die Methode bietet den Vorteil genauer Messung, auch bei Glasurstücken von nur 0,2 mm. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 327—43. Bureau of Standards.) SALMANG.

R. F. Geller und **W. L. Pendergast**, *Vergleichende Prüfung einiger amerikanischer und deutscher feuerfester Steine.* Sie haben dieselbe Güte. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 370—73. Bureau of Standards.) SALMANG.

Manuel A. Sevilla, Los Angeles, Californ., *Reinigungsmittel für Glas,* bestehend aus 1 Teil gepulvertem Bimsstein, 2 Teilen Kreide, 1 Teil A. u. 15 Teilen W. (**A. P. 1 586 008** vom 14/5. 1924, ausg. 25/5. 1926.) KAUSCH.

Heinrich Becker sen., Luckenwalde, *Herstellung einer leicht schmelz- und gießbaren, porzellanartigen Masse* durch Schmelzen eines Gemisches von kalium-, natrium- u. kieselsäurehaltigen Stoffen unter Zusatz von CaF_2 oder sonstigen fluorhaltigen Stoffen von mehr als 20% des zu schm. Gemenges, 1. dad. gek., daß an Stelle von Rohmaterialien, wie Sand, Na_2CO_3, CaO oder eines Teiles derselben, Glasabfälle oder sonstige glashaltige Stoffe verwendet werden. — 2. Verf. nach Anspr. 1, gek. durch einen Zusatz von Al_2O_3. — 3. dad. gek., daß dem Schmelzgut eine in der Glasindustrie bisher nicht gebräuchliche Menge von Metalloxyden oder -oxydulen oder anderen färbenden Metallverbb. zugesetzt wird, die 5 bis über 100 Gewichtsteile des Gehalts der Schmelzm. an SiO_2 beträgt. — Im Gegensatz zu den üblichen Verff. können Glasscherben verschiedener Herkunft u. Zus. verwendet werden. (**D. R. P. 430 387** Kl. 80b vom 1/4. 1925, ausg. 15/6. 1926.) KÜHLING.

Soc. des Ciments Français und **Bureau d'Organisation Economique**, Paris, *Ofenanlage zur Herstellung von geschmolzenem Zement* mit 2 getrennten Öfen für das Verbrennen u. Schmelzen, dad. gek., daß die beiden Öfen durch 2 voneinander unabhängige Kanäle verbunden sind, von denen der das Gut in den Schmelzofen führende Kanal mit einer Vorr. versehen ist, die den Durchtritt der Schmelzofengase verhindert, während der andere, den Gasübertritt der Schmelzofengase nach dem Vorofen vermittelnde Kanal mit Vorr., wie Luftzuführungen zum Kühlen der übertretenden Gase ausgerüstet ist. — Es sollen Verstopfungen u. sonstige Betriebsstörungen vermieden werden. (**D. R. P. 429 555** Kl. 80c vom 11/1. 1924, ausg. 29/5. 1926.) KÜHLING.

Simon J. Dannenberg, New York, übert. von: **Iwan Emil Lanhoffer** und **Oscar Edmond Lanhoffer**, Paris, *Homogene formbare Pulver aus Faserzement.* (**A. P. 1 580 787** vom 18/3. 1925, ausg. 13/4. 1926. — C. **1926**. II. 100.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

A. L. Prince, *Bericht über Stickstoff.* Die Best. von N in Mischdüngern nach der *Zink-Eisenmethode* ist unbrauchbar. Bei Ggw. von Ca-Cyanamid versagten alle Methoden, so daß für diesen Fall ein neuer Weg gesucht werden muß. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **9**. 187—91.) TRÉNEL.

G. S. Fraps, *Methode zur Bestimmung von Kali in Mischdüngern.* Vorschrift nach der Cl-Platinatmethode. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **9**. 192—93.) TR.

W. M. Shaw, *Bericht über Kalkuntersuchung.* Die vergleichende Unters. zur *Wertbest. des Düngekalks* nach SCAIFE u. nach der Zuckermethode ergab übereinstimmende Resultate, auch bei Ggw. von Ca-Silicaten. In Ggw. von Ca-Aluminat versagte jedoch die Zuckermethode, während die nach SCAIFE gerade noch brauchbar war. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **9**. 141—46.) TRÉNEL.

W. F. Sterling, *Bericht über die Bestimmung der Feuchtigkeit durch Toluoldestillation.* Der Vergleich mit Trockenschrankbestst. ergibt, daß die Methode als Schnellmethode brauchbar ist; sie wird versuchsweise vorgeschlagen. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **9**. 153—54.) TRÉNEL.

John W. Elmore, *Bestimmung von Strychnin in vergiftetem Korn.* Vorschrift; Fällung als Pikrat. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **9**. 224—30.) TRÉNEL.

Landwirtschaftliche Warenzentrale A.-G., Oldenburg, *Aufschließung von Rohphosphaten* mittels SO_2, 1. dad. gek., daß zu der Aufschlußfl. äquivalente oder geringere Mengen von Chloriden, Nitraten, Oxalaten, Silicaten, Permanganaten, Persulfaten oder von Gemischen dieser Salze unter sich oder mit Sulfaten zugesetzt werden. — 2. dad. gek., daß außer den im Anspruch 1 genannten Salzen geringe Mengen von Säure zugesetzt werden, welche die Höhe von $^1/_{10}$ Mol. der angewandten H_3PO_4 nicht zu übersteigen brauchen. — Der Salzzusatz befördert u. beschleunigt den Aufschluß. (**D. R. P. 430 095** Kl. 16 vom 4/7. 1925, ausg. 9/6. 1926.) KÜHLING.

Julius Heppes, Hamburg, *Lagerung von ammonnitrathaltigen Mischdüngern* bei über 32° liegenden Tempp. Das Erhärten der Mischdünger wird vermieden. (**D. R. P. 430 096** Kl. 16 vom 24/12. 1924, ausg. 9/6. 1926.) KÜHLING.

Soc. d'Études Chimiques pour l'Industrie, Genf, *Überführung von Kalkstickstoff in harnstoffhaltige Mischdünger*, dad. gek., daß man den Kalkstickstoff in fein verteiltem Zustande nach u. nach in eine Fl. einträgt, die durch andauerndes Sättigen mit einer gasförmigen Säure, welche die metall. Bestandteile des Kalkstickstoffes in unl. Verbb. verwandelt, sauer gehalten wird, worauf die durch fortgesetzte Zersetzung von Kalkstickstoff an CN_2H_2 angereicherte Lsg. durch Säuren oder saure Salze in Harnstoff übergeführt u. der saure Katalysator alsdann durch $Ca_3(PO_4)_2$ neutralisiert wird. — Der Ausgangsstoff wird annähernd verlustlos in ohne Schwierigkeit verwertbare Erzeugnisse verwandelt. (**D. R. P. 429 847** Kl. 16 vom 21/9. 1920, ausg. 5/6. 1926. Schwz. Priorr. 26/9. u. 25/11. 1919 u. 2/3. 1920 [Teilreff. nach Schwz. P. 97213, vgl. C. **1923**. II. 1024; nach E. PP. 159853 u. 159854, vgl. C. **1921** IV. 341]). KÜHL.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Verfahren zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen* mittels S u. SO_2 entwickelnder Lsgg., dad. gek., daß man die Pflanzen mit Lsgg. besprengt, die man kurz vor dem Gebrauch durch Zusatz von Säure zu $Na_2S_2O_3$-Lsgg. hergestellt hat. — Gibt man z. B. zu einer verd. wss. $Na_2S_2O_3$-Lsg. $5^0/_0$ig. HCl u. bringt die Mischung sofort auf die zu besprengenden Pflanzenteile, so entsteht auf diesen ein Überzug von kolloidalem *S*. — Zur Herst. der Lsgg. kann man auch von Tablettenpaaren asugehen, die in der einen Tablette $Na_2S_2O_3$ u. in der anderen Oxalsäure oder Na-Oxalat enthalten, u. diese in W. eintragen. (**D. R. P. 425 496** Kl. 45l vom 8/5. 1921, ausg. 20/2. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Richard Falck, Hann. Münden, *Schädlingsbekämpfungsmittel,* das insbesondere auch als Saatgutbeize verwendbar ist, bestehend aus einer formaldehydphenolharzhaltigen alkal. Cu-Lsg. — Man mischt z. B. alkal. CH_2O-Phenol-harzlsgg. mit Cu^{II}-Salzlsgg. Bei den entstandenen *Cu-Verbb.* der *CH_2O-Phenolharze* scheint das Cu in den Phenolkern eingetreten zu sein, da es erst nach Zerstörung des Mol. nachzuweisen ist. Sie sind nicht nur in NH_3, sondern auch, im Gegensatz zu $Cu(OH)_2$, in fixen Alkalien l. Aus der alkal. Lsg. fällt CO_2 die Cu-Verbb. wieder aus. Beim Verspritzen einer Lsg. in NaOH auf junge Pflanzenteile entstehen durch Regen nicht auswaschbare, harzartige Überzüge. Das in unzers. alkal. Cu-Lsg. enthaltene Cu übt eine erheblich stärkere abtötende Wrkg. auf Pilzsporen aus als entsprechende Cu-Mengen in sauren Cu-Salzlsgg. Bei einem Cu-Gehalt von 0,02—$0,04^0/_0$ kann z. B. bei 3 Stdn. mit alkal. Cu-Harzlsg. behandelten, dann gewaschenen u. unter günstige Keimbedingungen gebrachten *Sporen* des *Weizensteinbrandes* (tilletia tritici) nahezu vollständige Abtötung erreicht werden, während bei entsprechender Behandlung in 0,02

bis 0,04°/₀ Cu enthaltender $CuSO_4$-Lsg. die meisten Sporen keimten. Die Phenolharz-Cu-Lsg. wird nach der gewollten Einwirkungszeit durch die CO_2 der Luft zers. u. übt dann keine schädliche Wrkg. auf das keimende Saatkorn mehr aus. Die alkal. Phenolharzlsgg. haben stärkeres Benetzungsvermögen als $CuSO_4$-Lsgg. (**D. R. P. 425 707** Kl. 45 l vom 8/10. 1922, ausg. 2/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Hans Sauer jun., Augsburg, *Gaspatronen zur Schädlingsbekämpfung.* (**D. R. P. 425 073** Kl. 45l vom 26/8. 1924, ausg. 11/2. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

E. Zimmermann, *Kritische Bewertung der Betriebsergebnisse nordamerikanischer Hochöfen unter besonderer Berücksichtigung des erzielten Koksverbrauchs.* Vf. vergleicht die Betriebsergebnisse amerikan. u. deutscher Hochöfen, behandelt den Einfluß des Mn- u. Si-Gehaltes des Fe auf den Koksverbrauch, sowie den Einfluß des S im Koks u. in der Schlacke. Der Vergleich wird ferner auf Tagesleistung u. Selbstkosten ausgedehnt. Es ergibt sich, daß die Koksverbrauchszahlen im allgemeinen keineswegs niedriger sind als bei uns, u. die in besonderen Fällen genannten niedrigen Verbrauchszahlen auf den geringen S-Gehalten des Koks u. die geringe Schlackenmenge zurückzuführen sind, mit denen die Öfen betrieben werden. (Stahl u. Eisen **46**. 833—39. Hamborn.) LÜDER.

Hans Nathusius, *Die amerikanischen Elektroglühöfen in der Eisen- und Stahlgießerei.* Vf. berichtet über die Fortschritte der Amerikaner auf dem Gebiete des elektr. Ausglühens von Stahl- u. Grauguß, insbesondere die Entwicklung der hierzu verwendeten Öfen u. die erhaltenen Betriebsergebnisse. Die Hauptvorteile dieser Arbeitsweise sind: gleichmäßiges Gefüge, bessere Bearbeitungsfähigkeit u. geringere Zunderung der Gußstücke. (Gießereiztg. **23**. 323—28. Berlin.) LÜDER.

Carl Rein, *Verwendung von Flußspat im Kupolofenschmelzbetrieb.* Meinungsaustausch zwischen dem Vf. u. M. APFELBÖCK bezüglich des Vf. Aufsatz (Gießereiztg. **23**. 160; C. **1926**. I. 2959). (Gießereiztg. **23**. 335—36. Berlin.) LÜDER.

Leonard S. Austin, *Zukunft des Magma-Kupfer-Schmelzofens.* (Eng. Mining Journ.-Press **121**. 643—44. Los Angeles.) ENSZLIN.

Kotaro Honda, **Seisi Kaya** und **Yosio Masuyama**, *Über die magnetischen Eigenschaften von Eiseneinkrystallen.* Vff. haben die magnet. Eigenschaften eines Eiseneinkrystalls gemessen, unter Berücksichtigung der verschiedenen Krystallachsen. Die Ergebnisse sind in Kurven dargestellt worden. (Nature **117**. 753—54.) LÜDER.

Kôtarô Honda und **Tomoichi Tanaka**, *Über Elastizitäts- und Härtemodul verschiedener Stahlarten und ihre durch Magnetisierung verursachte Änderung.* Die Verss. erstrecken sich auf C-Stähle mit verschiedenem C-Gehalt, auf Ni-Stähle u. auf Co-Fe-Legierungen. Die Ergebnisse sind in Kurven u. Tabellen zusammengestellt. (The Science Reports of the Tôhoku Imp. Univ. **15**. 1—37. Sendai [Japan].) LÜDER.

Kanzi Tamaru, *Über die mechanischen Eigenschaften von Titanstahl.* Vf. hat die mechan. Eigenschaften von Ti-Stahl mit denen von gewöhnlichem C-Stahl verglichen. Zunächst wurde festgestellt, daß die Festigkeit von Ti-Stahl, der in Luft geschmolzen wird, geringer ist, als wenn dies unter einer H_2-Atmosphäre geschieht. Dies ist auf die B. von Nitrid zurückzuführen. Gegenüber dem C-Stahl besitzt N_2-freier Ti-Stahl eine höhere Festigkeit, aber geringere Dehnung, die durch verschiedenen C-Gehalt nicht erheblich beeinflußt wird. (The Science Reports of the Tôhoku Imp. Univ. **15**. 73—80. Sendai [Japan].) LÜDER.

Torajiro Ishiwara, **Takeo Yonekura** und **Toyozo Ishigaki**, *Das ternäre Zustandsdiagramm Eisen-Kohlenstoff-Kupfer.* Es wurde der Fe-reiche Teil des Systems Fe-C-Cu bis zu Gehalten von 30°/₀ Cu therm. u. mkr. untersucht u. eine durchgehende Mischungslücke im flüssigen Zustande vom System Fe-Cu zum quasibinären Schnitt Fe_3C-Cu festgestellt. Dies steht im gewissen Widerspruch mit den Ergebnissen deutscher

Arbeiten, nach denen im System Fe-Cu eine Mischungslücke erst oberhalb des Liquidus der Fe-Cu-Legierungen auftritt. (The Science Reports of the Tôhoku Imp. Univ. **15**. 81—114. Sendai [Japan].) LÜDER.

Konrad Windmüller, *Versuche über eine Änderung der physikalischen Eigenschaften von Stahl und Eisen im Wechselkraftfeld.* Vf. behandelte gehärtete Stahlkugeln im Wechselkraftfeld u. erreichte bei gleichbleibender Härte eine Erhöhung der Zähigkeit um 47%, in einem anderen Falle um 16%. Fe- u. Stahldrahtproben zeigten bei gleicher Behandlung Änderungen des elektr. Widerstandes von 0,21—1,42%. (DINGLERS Polytechn. Journ. **341**. 132—33. Berlin.) LÜDER.

Emil Lubojatzky, *Wissenschaftliche Grundlagen der Erzeugung bestimmter Stahlsorten.* Vf. gibt eine mathemat. Betrachtung der bei der Stahlerzeugung wichtigen Vorgänge der Entfernung von Si, Mn, C, P u. S aus dem Roheisenbade, der Desoxydation u. der Schlackenverhältnisse. Daraus ergeben sich eine Reihe von Folgerungen für die Stahlerzeugung in den verschiedenen Öfen mit saurem u. bas. Futter, die zwar allgemein bekannt sind, aber in der gegebenen mathemat. Form der Vorgänge die Beurteilung der Wirtschaftlichkeit erleichtern. (Montan. Rundsch. **18**. 321—26. 353—56. 382—84. Rocucerbad, SHS.) LÜDER.

W. Hay, *Luftvorwärmung bei der Kohlung von Stahl.* Vf. beschreibt eingehend die Kohlungs- u. Härtungsanlage der Buda Company zu Harvey, Ill., bei der die frühere Ölfeuerung mit bestem wirtschaftlichem Erfolge durch eine solche mit Niederdruckgas unter weitgehender Vorwärmung der Verbrennungsluft durch die h. Abgase ersetzt wurde, u. schildert die dadurch erreichten günstigen Betriebsergebnisse. (Amer. Gas Light Journ. **124**. 515—17.) WOLFFRAM.

R. H. Monk und **R. J. Traill**, *Elektrolytisches Eisen aus Ilmeniterzen.* Über das ganze östliche Canada, besonders in Quebec, gibt es Titaneisenerze (etwa 31,6% TiO_2 u. 40,5% Fe). Es wird nun die Entwicklung eines geeigneten Verf. durch Verwendung der vorhandenen Wasserkraft gezeigt. Dabei kann neben *Fe* das *Ti* für Körperfarben verwendet werden. Das Eisenoxyd wird durch Erhitzen mit einem Gemisch von Erzen u. Kohle im Drehofen zu Eisenschwamm verarbeitet, das entstandene Prod. (36,9% TiO_2, 40,50 metall. Fe, 2% C, 46,7% Gesamt-Fe) mit einer $FeCl_3$-Lsg. behandelt, wobei das Fe unter B. von $FeCl_2$ in Lsg. geht, das eine geeignete Fl. zur elektrolyt. Gewinnung des Fe bildet. Das Titanoxyd wird nicht verändert u. kann für spätere Weiterverarbeitung abgetrennt werden. Diese Verss. sind erst im kleinen ausgeführt u. scheinen zu bestätigen, daß dieses Herstellungsverf. sich rentieren wird. Werden die Jvryerze bei St. Agathe benutzt, so muß die Elektrolytlsg. des Fe durch CaS von den Hauptmengen Cu, Pb, Ni u. Co noch befreit werden, in geringeren Mengen als 0,02 g/l (Pb 0,002 g/l) haben sie keine schädliche Wrkg. auf das gewonnene Fe. (Canadian Chemistry Metallurgy **10**. 137—39.) WILKE.

Paul T. Bruhl, *Fällung von kolloidalem Silber aus einer Cyanidlösung.* Bei der Fällung von silberhaltigen Cyanidlaugen wurde bei der Anwesenheit von viel Fremdsalzen, insbesondere Ca-Salzen, beobachtet, daß die Fällungen sehr silberarm waren u. daß ein Teil des Silbers mit der Lsg. durch die Filterpressen ging. Es wird vermutet, daß dies in Form von kolloidalem Ag geschah. (Eng. Mining Journ.-Press **121**. 653. Rosario, Honduras.) ENSZLIN.

F. F. Colcord, *Die Teilfabrik der U. S. S. Lead Refinery, Inc.* Es wird eins der elektrolyt. Verff. zur Behandlung von Doré, das ein gereinigtes Prod. der Cyanidbearbeitung der Ag- u. Au-Erze ist, beschrieben u. eine neue Fabrik, in der viele Verbesserungen des Verf. eingeführt worden sind, genauer besprochen. Doré (95—98% Ag, 1—5% Au, Rest meistens Cu mit kleinen Beträgen von Pb, Te, Se u. Bi) wird in einem Elektrolyten aus Ag- u. Cu-Nitrat elektrolysiert, wobei Ag von den Doréanoden abgelöst u. als reines Ag in krystall. Form abgeschieden wird, während das Au u. die Verunreinigungen einen unl. Rückstand bilden. Die Ag-Krystalle werden

geschmolzen u. in Barren gegossen. Der Au-Rückstand wird mit H_2SO_4 gekocht, u. das so gereinigte Au ist dann zum Schmelzen fertig. Im besonderen werden die Einrichtungen beschrieben, die in der Fabrik getroffen wurden, um die Wrkgg. der strengen Winter u. heißen Sommer von East Chicago, Ind., wo das Werk liegt, erfolgreich zu begegnen. (Trans. Amer. Electr. Soc. **49**. 10 Seiten. Sep. New York City.) WI.

Pierre Herrent, *Die Zustandsdiagramme und ihre technische Bedeutung.* Vf. betrachtet die verschiedenen Typen von binären Zustandsdiagrammen u. gibt einen allgemeinen Überblick über die Bedeutung dieser Schaubilder bei der Beurteilung von techn. Legierungen an Hand einiger bekannter Systeme. (Bull. Fédération Industr. Chim. de Belgique **5**. 123—35. 181—89. Brüssel.) LÜDER.

K. L. Meissner, *Das Altern von Aluminiumlegierungen. Die Wirkung auf die elektrische Leitfähigkeit und den chemischen Widerstand.* Das Altern wird besprochen u. die verschiedenen Theorien erwähnt, die diese Erscheinung erklären wollen. Dann werden die bekannten Verss. Vfs. (Korrosion u. Metallschutz **1**. 206; C. **1926**. I. 1704) mit Lautal u. Parallelverss. mit Duralumin beschrieben. Während Lautal einen steigenden Gewichtsverlust mit steigender Alterungstemp. u. mit steigender Zeitdauer bei der oxydierenden Kochsalzprobe erfährt, ist dies beim Duralumin nicht der Fall, hier findet bei den mittleren Tempp. (75° bezw. 125°) sogar eine Abnahme des Gewichtsverlustes statt. (Metal Ind. [London] **28**. 363—64. 391—93. 439 bis 440.) WILKE.

W. Haas, *Über Aluminium-Mangan- (Sandguß-) Legierungen.* Vf. berichtet über Unterss. von S. DANIELS an Mn-haltigen Al-Gußlegierungen, die sich auf die mechan. Eigenschaften u. die Korrosionsbeständigkeit beziehen. Verglichen mit der gewöhnlichem amerikan. Legierung (8% Cu, Rest Al) zeigten sie eine erheblich höhere Beständigkeit gegen Salzwasser. (Gießereiztg. **23**. 328—29. Berlin.) LÜDER.

Robert J. Anderson, *Schmelzen zweiten Aluminiums und Aluminiumlegierungen. IV. Flußmittel beim zweiten Schmelzen.* (III. vgl. Metal Ind. [New York] **24**. 63; C. **1926**. I. 2623.) Vf. teilt die Flußmittel in 4 Klassen ein: 1. solche, die hauptsächlich fl. (geschmolzen) angewandt werden, um Oxydationsverluste zu verhindern; 2. solche, die Al_2O_3 lösen u. das Zusammenfließen der kl. Metallkugeln bewirken (sog. chem. Flußmittel); 3. solche, die unterhalb oder bei der Schmelztemp. flüchtig sind u. die Abtrennung des Ungewünschten größtenteils durch mechan. Bewegung bewirken u. 4. solche, die stark oxydierend sind u. bei bestimmten Raffinationen angewandt werden. Zur 1. Klasse kann man NaCl u. gewisse Mischungen mit hohem NaCl- oder KCl-Gehalt rechnen. Alkalifluoride u. gewisse Alkalidoppelfluoride sowie verschiedene Salzmischungen aus diesen rechnet man zur 2. Klasse, $ZnCl_2$ u. AmCl zur 3. u. Dichromate, Nitrate u. Chlorate, die O_2 beim Erhitzen abgeben, zur 4. Klasse. Es folgt dann eine Besprechung der einzelnen Flußmittel. (Metal Ind. [New York] **24**. 187—89.) WILKE.

Heinz Lange, *Konzentrationsveränderungen bei galvanischen Bädern, ihre Entstehung und Abhilfe.* Vf. gibt eine Reihe von prakt. Winken für den Galvanisierungsbetrieb, um Konzentrationsänderungen der Elektrolyte je nach ihrer Ursache wieder sachgemäß auszugleichen. (Metall **1926**. 101—02. Berlin.) LÜDER.

Gasinstitut Karlsruhe i. B., *Über das Metallspritzverfahren der Metallisator A.-G., Berlin-Neukölln.* Nach Aufzählung der zwecks Verschönerung oder Schutz gegen schädliche Einflüsse üblichen Methoden zum Überziehen eines Metalls mit einem anderen wird das Schoopsche Verf. mit der Metallspritzpistole, diese selbst u. ihre Handhabung beschrieben. Verss. mit von der Metallisator A.-G. zur Verfügung gestellten Probeblechen, die in Kokslöschwagen eingehängt u. über 6 Monate nicht nur den Einflüssen der feuchten SO_2, sondern auch einer Temp. von ca. 500° ausgesetzt waren, ergaben, daß bei dem zunächst mit Al u. darüber mit Zn überzogenen Blech überhaupt keine, bei dem mit Al über Zn u. dem nur mit Zn überzogenen geringe

Einw. stattgefunden hatte, während das mit Ölfarbe gestrichene Blech völlig verrostet u. die Farbe in großen Stücken abgeblättert war. Das Verf. scheint daher gerade für Gaswerke nicht nur für diesen Zweck, sondern auch zum Schutze der Eisenkonstruktionen, der Dampfschlangen in den Ölerhitzern der Benzolanlagen usw. wie auch zum Ersatz des kostspieligen, nie dauerhaften Ölfarbenanstrichs der Gasbehälter sehr beachtenswert. (Gas- u. Wasserfach **69**. 554—55.) WOLFFRAM.

Max Haas, *Korrosionsforschung in England.* Der letzte Bericht des englischen Korrosionsausschusses, der auf der Jahresversammlung des Institute of Metals am 10. März in London gegeben wurde, wird kurz krit. besprochen. (Korrosion u. Metallschutz **2**. 133—34. Aachen.) WILKE.

E. Goos, *Erfahrungen über Korrosion und Schutz von Kondensatorröhren auf Handelsschiffen.* Auf Anregung aus Reedereikreisen hat sich im März 1919 ein Korrosionsausschuß gebildet. Die Reedereien sammeln das Tatsachenmaterial, die Hersteller u. die Werft von BLOHM & VOSZ führen die erforderlichen wissenschaftlichen Unterss. aus. 1. Betriebsmäßig angewandte Schutzmittel: sorgsamste Verhütung von Ablagerungen in Rohren, vor allem sind Pflanzenreste, Fische u. sonstige kleine Tiere zu vermeiden, da deren Zersetzungsprodd. die Rohre angreifen. Vermeidung des Ansaugens von Luft mit dem Kühlwasser. Geringe Geschwindigkeit des Kühlwassers, möglichst nicht größer als 0,7—1 m. Vielleicht auch Entleerung des Kondensators im Hafen. 2. Schutzmittel, die außerhalb der Rohre im Kondensator angebracht werden: Vielleicht Isolierung des Abdampfbogens bei Turbinenschiffen. Verwendung von Zinkschutzplatten. Die bis jetzt wenig günstige Anwendung von elektr. Strömen. 3. Schutzmittel, die den Rohren selbst eigentümlich sind: Künstliche Erzeugung eines Nd. von Korrosionsprodd. B. eines Überzuges durch Glühen, durch Metall, Lack, Bakelit u. dgl. Die Zus. der Legierung. Vielleicht Vermeidung von Verunreinigungen in den Metallen. — Die bisher vorliegenden Erfahrungen deuten darauf hin, daß für Kolbenmaschinenschiffe 70/30, für Turbinenschiffe 70/29/**1** die beste Legierung für Kondensatorrohre ist. Bei sehr hohen Kühlwassergeschwindigkeiten, hohem Vakuum usw. kann man eine 15% Cu-Ni-Legierung mit Vorteil verwenden. — Vom Korrosionsausschuß sind einige Vorschriften für die Legierungen der Kondensatorrohre aufgestellt worden, die angegeben sind. (Korrosion u. Metallschutz **2**. 121—26. Hamburg-Amerika-Linie, Hamburg.) WILKE.

W. Wiederholt, *Über den Einfluß der thermischen und mechanischen Behandlung von Aluminium auf seine Korrosionsbeständigkeit.* Die Verss. zeigen, daß die Bleche, die bei 300° ausgeglüht u. an der Luft abgekühlt wurden, im Vergleich zum Ausgangsmaterial die größte Auflösungsgeschwindigkeit besitzen. Bei einer Temp. von rund 300° ist der Gleichgewichtszustand in dem Material erreicht, bei dem die größtmögliche Menge der Verunreinigungen frei im Material vorhanden u. so die Möglichkeit der B. von Lokalelementen am größten ist. Bei Tempp. oberhalb dieses Punktes diffundieren die Verunreinigungen, vornehmlich Si, unter Mischkrystallbildung in das Al, woraus sich eine Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit ergibt. Bei Tempp. bis zu 300° diffundiert mit wachsender Zeitdauer des Anlassens immer mehr Si aus dem Al, so daß mit der Zeitdauer der Wärmebehandlung das Material immer korrosionsunbeständiger werden muß, bis der der Temp. eigentümliche Gleichgewichtszustand erreicht ist. — Bereits ein Ausglühen in N_2 ruft eine gewisse Besserung der Korrosionsbeständigkeit hervor, ganz besonders aber, wenn die Wärmebehandlung im O_2-Strom stattfand. Auch durch Abschrecken der Bleche im W. folgt eine weitere Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit. Auch die Größe der Krystalliten ist von Einfluß, indem mit dem Kleinerwerden des Kornes eine Erhöhung der Angreifbarkeit stattfindet. Durch Bearbeitung von 2% macht sich eine Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit des Al bemerkbar, die dann ungefähr zwischen 2 u. 15% gleich bleibt u. mit stärkerer Bearbeitung wieder

weiter ansteigt. (Korrosion u. Metallschutz **2**. 126—33. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 226—37. Berlin.) WILKE.

Ulick R. Evans, *Mc Cullochs Beobachtungen über die schnelle Korrosion von Metallen durch Säuren in Capillarräumen.* Vf. glaubt die von MC CULLOCH (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 1940; C. **1925**. II. 1892) beobachtete Korrosion von Metallen in Capillarräumen durch Säuren anders deuten zu müssen als l. c. geschehen. Nach Ansicht des Vf.s spielen bei der Korrosion z. B. von Fe bei Berührung mit Kautschuk in den Capillarräumen durch Säuren nicht Capillarkräfte eine Hauptrolle, sondern die Ggw. von CO_2. Diesbezügliche Verss. des Vf.s bestätigen, daß unter „äroben" Bedingungen die Korrosion stärker eingetreten war als unter „anäroben" Bedingungen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1601—03. Cambridge [England].) JOSEPHY.

Leon Mc Culloch, *Die schnelle Korrosion von Metallen durch Säuren in Capillarräumen. Eine Entgegnung an Ulick R. Evans.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. ist nicht der Ansicht, daß die CO_2 der Luft die Hauptursache der Korrosion ist, wie groß dieser Einfluß ist, muß erst genau untersucht werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1603—04. East Pittsburgh [Pa.], Westinghouse Electric and Mfg. Co.) JOSEPHY.

Fried. Krupp Grusonwerk A.-G., Magedburg-Buckau, *Verarbeiten von komplexen Erzen und Hüttenprodukten.* Durch Einblasen der Stoffe in eine Verbrennungskammer, wobei die Red. der Stoffe u. die Verflüchtigung der in ihnen enthaltenen flüchtigen Metalle erfolgt, solange sich die Stoffe im Schwebezustand befinden, dad. gek., daß die Zufuhr der Verbrennungsluft so bemessen wird, daß in der Zersetzungszone der Sulfide der O_2 nur zur vollständigen Oxydation des Schwefels ausreicht, so daß eine gleichzeitige Oxydation der leichtflüchtigen Metalle vermieden wird. — Die Verarbeitung erfolgt bei bedeutend niedrigeren Tempp. als bisher. (**D. R. P. 429 938** Kl. 40 a vom 6/4. 1924, ausg. 8/6. 1926.) KÜHLING.

Paul Theodor Arnemann, Hamburg, *Einschmelzen, Flüssigerhalten und Raffinieren von leichtoxydablen Metallen*, wie Cu, Pb, Zn, Sn, Al usw. oder Legierungen derselben, in offenen, allerseits zugänglichen Schmelzgefäßen, dad. gek., daß die Beheizung ausschließlich durch von oben auf den Einsatz oder das Bad gerichtete, neutral oder reduzierend eingestellte Flammengase von solchem Druck u. solcher Verteilung erfolgt, daß dieselben infolge ihrer Strömungsenergie das Schmelzgut völlig umhüllen u. dieses der oxydierenden Wrkg. des Luftsauerstoffes entziehen, wobei die Heizeinrichtung für Raffinationszwecke auch auf oxydierende Flamme umstellbar sein kann. — Es wird Abbrand vermieden, Schmelzbadtempp. von 1000° u. mehr erzielt, sowie das raffinierende Schmelzen unreiner Metalle u. Legierungen beschleunigt. (**D. R. P. 429 666** Kl. 40 a vom 27/2. 1925, ausg. 1/6. 1926.) KÜHLING.

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Köln-Kalk, *Aufbereitung von Eisenerzen.* Erze mit einem geringen Gehalt an Fe werden bei einer solchen Temp. geröstet, daß ein Sintern vermieden wird; nach der darauffolgenden Zerkleinerung wird gewaschen u. schließlich Fe magnet. oder mechan. abgetrennt. (**E. P. 234 377** vom 11/11. 1924, ausg. 18/6. 1925.) THIEL.

Fritz Caspari, Gelsenkirchen, *Gewinnung von leichtflüchtigen Metallen*, insbesondere von *Zn* in schmelzfl. Form, 1. dad. gek., daß der Kondensator sich in einer solchen Entfernung vom Ofen befindet, daß die Kondensation von den Unregelmäßigkeiten des Ofenganges unabhängig ist. — 2. gek. durch Anwendung des mechan. bewegten Kondensators mit Kugeln aus Porzellan, Metall u. dgl. — Es entsteht verhältnismäßig wenig Zinkstaub. (**D. R. P. 430 320** Kl. 40 a vom 7/5. 1922, ausg. 15/6. 1926.) KÜH.

Johannes Wetzel, Berlin, *Quecksilberdestillierapparat*, dad. gek., daß das Verdampfungsgefäß in seinem oberen Teil mit einer als Kondensator dienenden Haube versehen ist, die in ihrem unteren Teil eine sich an die Innenfläche anschließende, mit einem Ableitungsrohr versehene Rinne zum Auffangen des an der Haubenwand

kondensierten Hg trägt. — Das Zurückfließen des kondensierten Quecksilberdampfes wird verhindert. (**D. R. P. 429 939** Kl. 40 a vom 4/2. 1925, ausg. 5/6. 1926.) KÜH.

Harald Kemmer, Berlin-Dahlem, *Herstellung von Preßmetallen*, dad. gek., daß vor der Pressung die Preßform u. die Stempel mit einer schwachen, zweckmäßig 4%ig. Alkalilauge benetzt werden. — Das Verf. ist auch auf Metalloxyde u. Metalloide anwendbar. (**D. R. P. 430 057** Kl. 40 b vom 14/12. 1924, ausg. 9/6. 1926.) KÜHLING.

Wilhelm Frey, München, und **Erwin v. Gomperz**, Berlin-Dahlem, *Herstellung von Einkrystallmetalldrähten aus der Schmelze*, dad. gek., daß die Schmelze über die Schmelztemp. erhitzt u. während des ganzen Vorganges dauernd auf derselben Temp. gehalten wird, während durch eine gleichmäßig geleitete Kühlung immer nur die Ansatzstelle des fl. Metallfadens am bereits erstarrten Draht auf die Erstarrungstemp. gebracht wird, damit der Draht von dieser Stelle an fortlaufend Einkrystallgefüge annimmt. Die Drähte sind für alle Präzisionsinstrumente brauchbar. (**D. R. P. 429 276** Kl. 40 d vom 23/11. 1921, ausg. 22/5. 1926.) KÜHLING.

Georges Antony Meker, Courbevoie, Frankreich, *Erzeugung einer Schutzschicht aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung auf leichter oxydierbaren Metallen.* (**D. R. P. 426 204** Kl. 48 b vom 27/1. 1924, ausg. 26/5. 1926. F. Prior. 7/2. 1923. — C. **1924**. I. 596.) KÜHLING.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, V. St. A., *Herstellung eines haftenden Überzuges auf Aluminiumgegenständen.* (**D. R. P. 426 206** Kl. 48 d vom 29/3. 1923, ausg. 15/6. 1926. A. Prior. 8/5. 1922 u. 7/3. 1923. — C. **1923**. IV. 328.) KÜHLING.

G. Siebert G. m. b. H. und **Emil Kohlweiler**, Hanau a. M., *Oberflächenveredelung von Metalldrähten, -bändern und -gespinsten* auf mechan. oder chem. Wege, gek. durch die Erzeugung von Überzügen aus Metallen der Platingruppe, besonders aus Pd, zweckmäßig durch Elektrolyse bei 2—4 V Spannung u. bei Stromdichten von einigen 10 Milliamp. auf den qdcm. — Zur Elektrolyse kann eine cyankal. Lsg. von Pd gebraucht werden. (**D. R. P. 430 378** Kl. 48 a vom 24/6. 1924, ausg. 15/6. 1926.) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

Manfred Sonn, Charlottenburg, *Darstellung von technischem Triacetin* aus Glycerin u. Eg., dad. gek., daß ein Gemisch von Glycerin, Na-Acetat u. Eg. mit gasförmiger HCl behandelt wird. — Z. B. wird in ein Gemisch von *Glycerin*, geschmolzenem Na-Acetat u. *Eg.* bei 100—110° ein langsamer Strom trockener HCl eingeleitet, dann die Fl. abgesaugt, die im NaCl zurückbleibende Fl. mit Eg. ausgewaschen u. unter gewöhnlichem Druck ohne Wasserdampf dest. Das in einer Ausbeute von 85—95% erhaltene farb- u. geeruchlose *Triacetin* wird bei nochmaliger Dest. frei von Cl_2 u. Acrolein. Die überschüssige CH_3CO_2H kann bei der Dest. in konz. Form wiedergewonnen werden. (**D. R. P. 425 611** Kl. 12o vom 30/4. 1924, ausg. 25/2. 1926.) SCHO.

Nathan Grünstein, Frankfurt a. M., *Darstellung von Acetaldehyd aus Acetylen* durch Behandlung von mit Hg-Salzen versetzten Säuren, dad. gek., daß man C_2H_2 unter Anwendung mittlerer Säurekonzz. (für H_2SO_4 15—35%) ununterbrochen im Überschuß durch die Reaktionsfl. leitet u. dabei für Aufrechterhaltung höherer Tempp., unterhalb des Kp., vorteilhaft zwischen 50 u. 80°, Sorge trägt. — Mehrere hintereinander geschaltete C_2H_2-Absorptionsapp. werden z. B. mit einer 20—25%ig., mit mit Hg-Salzen versetzten H_2SO_4, die Aldehydabsorptionsapp. mit W. beschickt. Das ganze System wird evakuiert u. mit C_2H_2 gefüllt, worauf bei 50—70° *C_2H_2* durchgeleitet wird. Die Richtung des C_2H_2-Stromes wird zweckmäßig von Zeit zu Zeit gewechselt, so daß in dem ersten bezw. letzten App. des Systems einmal die Gesamtmenge des zu verarbeitenden C_2H_2 eingeleitet wird. Es findet stetig eine lebhafte B. von Aldehyd statt, u. das nicht aufgenommene C_2H_2 führt den CH_3CHO in die für diesen dienenden Absorptionsapp. über. Zur Aufrechterhaltung der Säurekonz. wird

der durch den Gasstrom u. durch die B. des CH_3CHO entstandene Verlust an W. durch frisches W. ausgeglichen. Die Ausbeute an *CH_3CHO* ist fast theoret. Der Aldehyd wird aus der wss. Lsg. durch fraktionierte Dest. in reinster Form gewonnen. An Stelle des W. kann man in den Vorlagen auch andere, den Aldehyd stark lösende Fll., wie Solventnaphtha, verwenden. An Stelle der H_2SO_4 können auch andere Säuren in mittleren Konzz., wie 30—40%ig. H_3PO_4, organ. Sulfosäure, angewendet werden. Das zum Teil zu metall. Hg reduzierte Hg-Salz wird durch frisches oder regeneriertes ersetzt. Die schließlich unbrauchbar gewordene Säure wird gereinigt u. in den Vorgang zurückgeführt. Bei dem Verf. bleibt der durch das überschüssige C_2H_2 ständig abgeführte CH_3CHO nur so kurze Zeit mit der Säure in Berührung, daß keine Verharzungen eintreten. Die Möglichkeit des Arbeitens mit konzentrierteren Säuren unter sofortiger Entfernung des gebildeten Aldehyds bietet den weiteren Vorteil einer besseren Ausnützung der Hg-Katalysatoren, da die Red. zu metall. Hg sehr viel langsamer verläuft als beim Arbeiten mit stark verd. Säuren u. unter Anwendung hoher Tempp. (**D. R. P. 425 665** Kl. 13 o vom 2/7. 1912, ausg. 23/2. 1926.) SCHOTTL.

E. Merck (Erfinder: **Wilhelm Eichholz**), Darmstadt, *Herstellung wässeriger Emulsionen und Sole* nach D. R. P. 330 673, dad. gek., daß man an Stelle des Camphers in W. unl. dagegen in Lipoiden oder Fetten oder in Lipoidlösungsmm. oder in Lipoidlsgg. l. Stoffe, ausgenommen Cholesterin, die fettsauren Salze des Cu, Ag, Hg, Chinins u. seiner Derivv. emulgiert (vgl. auch D. R. P. 373 303; C. **1923**. IV. 880). — Z. B. werden *leinölsaures Bi* u. *Lecithin* in Ä. gel., der Ä. abgedampft u. die rückständige M. mit dest. W. emulgiert. — Zu einer äth. *Lecithin*lsg. gibt man *Morphinstearat*, vertreibt den Ä. u. emulgiert mit dest. W. — Ebenso kann man *Lecithin* u. *Stearinsäurexylenolester* in Ä. lösen u. wie oben weiterverarbeiten. (**D. R. P. 424 748** Kl. 30 h vom 31/3. 1922, ausg. 29/1. 1926. **Zus. zu D. R. P. 330673; C. 1923. IV. 880.**) SCHOTTL.

E. Merck (Erfinder: **Wilhelm Eichholz**), Darmstadt, *Herstellung wässeriger Emulsionen und Sole* hydrophiler Lipoide u. hydrophiler Lipoide zusammen mit Stoffen, die in W. unl., dagegen in Lipoiden, Lipoidlösungsmm. oder Lipoidlsgg. l. sind, nach D. R. P. 424 748, dad. gek., daß man die hydrophilen Lipoide allein oder zusammen mit den angegebenen Stoffen anstatt mit Ä. in mit W. mischbaren, leicht flüchtigen Lösungsmm. oder in mit W. mischbaren Gemengen leicht flüchtiger Lösungsmm. auflöst, die Lsgg. mit W. versetzt u. das flüchtige organ. Lösungsm. verjagt. — Z. B. wird *Lecithin* in A. unter Erwärmen gel., die Lsg. filtriert, in dest. W. gegossen u. im Vakuum eingeengt. Man erhält eine 10%ig. völlig alkoholfreie *Lecithinemulsion* von hoher Dispersität u. guter Haltbarkeit. — Ebenso erhält man haltbare *Sole* aus: 10% *Lecithin* u. 2% *Cholesterin*, — 5% *Kephalin* u. 2% *Cholesterin*, — *Lecithin* u. *Hg-Stearat* mit 5% Lecithin u. 0,22% Hg, — *Lecithin* u. *Chininstearat*, — *Lecithin* u. *Morphinstearat*, — sowie aus: *Lecithin* u. *Stearinsäurexylenolester*. (**D. R. P. 426 743** Kl. 30 h vom 31/3. 1922, ausg. 17/3. 1926. **Zus. zu D. R. P. 424748; vorst. Ref.**) SCH.

Diamalt-Akt.-Ges., München, *Herstellung von Weinsäure*, 1. dad. gek., daß man auf Glucose in wss. Lsg. bezw. wss. Aufschlemmung H_2O_2 oder andere Peroxyde, z. B. K-, Na-, Ca-, Ba-Hyperoxyd, bei Ggw. von organ. Katalysatoren, insbesondere Peroxydasen u. Oxydasen, einwirken läßt. — 2. dad. gek., daß als Peroxydaselsg. ein wss. Auszug aus schlafenden Getreidekeimen, insbesondere Roggenkeimen, verwendet wird. — 3. dad. gek., daß der Prozeß bei Ggw. von Carbonaten der Erdalkalien durchgeführt wird. — 4. dad. gek., daß man in die Reaktionsfl. während der Oxydation reines CO_2 einleitet. — Z. B. wird eine 5—10%ig. Lsg. von *Glucose* mit einer konz. frischen Peroxydaselsg. versetzt u. langsam u. gleichmäßig eine wss. Lsg. von reinem H_2O_2 unter ständigem Rühren beigefügt. Die Rk. erfolgt bei 25—30°. Zweckmäßig beginnt man mit einer ca. 5%ig. H_2O_2-Lsg. u. steigert bei zunehmender Verd. des Reaktionsgemisches die Konz. des H_2O_2. Da die entstehende Säure die Wrkg. des Katalysators bei einer gewissen p_H stört bezw. unterbindet, neutralisiert man die Fl.

mit $CaCO_3$. Zum Schluß wird bis zum Kp. erhitzt, wobei sich die *Weinsäure* als *Ca-Tartrat* unl. abscheidet. Das Salz wird in üblicher Weise gereinigt u. auf Weinsäure verarbeitet. Die Ausbeute an Ca-Tartrat beträgt ca. 40% der angewendeten Glucose. An Stelle der Glucose kann man auch diese enthaltende Biosen, wie *Maltose*, jedoch in invertierter Form, verwenden. Die Peroxydasen u. Oxydasen liefern bessere Ausbeuten an Weinsäure als anorgan. Katalysatoren, wie Fe-Salze, wobei beträchtliche Mengen von flüchtigen Säuren, wie HCO_2H u. CH_3CO_2H, sowie Tartronsäure gebildet werden. — Leitet man während der Oxydation noch reines CO_2 durch die Reaktionsfl., so wird die Ausbeute an *Ca-Tartrat* auf 45% der angewandten Glucose gesteigert. (**D. R. P. 426 864** Kl. 12 o vom 6/10. 1920, ausg. 23/3. 1926 u. **D. R. P. 427 415** [**Zus.-Pat.**] Kl. 12 o vom 26/11. 1921, ausg. 9/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Richard Falck, Hann. Münden, *Herstellung von Citronensäure und anderen organischen Säuren*, dad. gek., daß man Fadenpilze auf Stärke enthaltenden festen Substraten wachsen läßt u. die M. in üblicher Weise auf die entstandenen organ. Säuren verarbeitet. — Da Fadenpilze der Gattungen Aspergillus, Citromyces u. Penicillium gegen Gerb- u. Giftstoffe unempfindlich sind, lassen sich zur Gewinnung der mehrbas. Carbonsäuren außer *Getreidemehl* auch für Futter- u. Nährzwecke ungeeignete, *stärkehaltige Stoffe*, wie *Roßkastanien, Lupinen, Kornradesamen*, verwenden. Beispiele sind angegeben für die Gewinnung eines *Citronensäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure* u. *Weinsäure* enthaltenden Gemisches aus *Weizenmehl*, das mit NH_4NO_3, $CaCO_3$ u. W. verrieben, verkleistert, h. auf Glasplatten ausgestrichen u. nach dem Abkühlen mit *Citromyces D.* geimpft wird. Nach 11-tägigem Stehen bei 13° wird getrocknet u. verrieben. Die Säureausbeute beträgt 25%. — Impft man die obige Mischung mit *Aspergillus fuscus* u. hält im feuchten Raum 9 Tage bei 16°, so entstehen neben obigen Säuren auch geringe Mengen *Oxalsäure*, während nach 21 Tagen bei 14° 9% *Oxalsäure* u. 24% der anderen mehrbas. Säuren gebildet werden (hierzu vgl. auch Falck u. van Beyma thoe Kingma, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 915; C. **1924**. II. 315). (**D. R. P. 426 926** Kl. 12 o vom 31/5. 1921, ausg. 29/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Professor Dr. Hans Goldschmidt und Dr. von Vietinghoff Chemisch-technische G. m. b. H., Berlin, *Darstellung von Harnstoff aus Cyanamid* vermittels eines Katalysators, dad. gek., daß als Katalysator Adsorptionsverbb. der Schwermetalle mit den Hydrogelen der Kieselsäure, des ZrO_2, der H_4TiO_4, des ThO_2 u. dgl. verwendet werden. — Die Katalysatoren werden so hergestellt, daß eine alkal. Lsg. des betreffenden Schwermetalls durch Kieselsäuregel hindurchfiltriert wird. Das Cyanamid wird in Lsg. mit dem Katalysator bei 15° oder bei erhöhter Temp. in Berührung gebracht. Man mischt z. B. eine 25%ig. *Cyanamidlsg.* mit Cu-Kieselsäure, erhalten durch Filtrieren einer ammoniakal. CuO-Lsg. über Kieselsäuregel u. läßt unter häufigem Umrühren stehen. Nach 3 Stdn. sind bereits 39%, nach 24 Stdn. 54% u. nach 72 Stdn. über 70% des Cyanamids in *Harnstoff* umgewandelt. Beim Ersatz der Cu-Kieselsäure durch metallfreies Zr-Hydroxydgel unter sonst gleichen Bedingungen sind nur 6, bezw. 17, bezw. 39% des Cyanamids umgewandelt. (**D. R. P. 426 671** Kl. 12 o vom 9/3. 1920, ausg. 17/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

E. Merck Chemische Fabrik, Darmstadt (Erfinder: **Max Oberlin**, Marburg a. L.), *Darstellung von 6-Nitro-3,4-dimethoxy-1-methylbenzol* (*6-Nitrohomoveratrol*), dad. gek., daß man 6-Nitro-3,4-dimethoxy-1-aldehydobenzol (6-Nitromethylvanillin) mit Hippursäure kondensiert u. das so erhaltene 2-Phenyl-4-[3′,4′-dimethoxy-6′-nitrobenzyliden]-oxazolon der Spaltung mit Alkali unterwirft. — Z. B. wird *6-Nitro-3,4-dimethoxy-1-aldehydobenzol, Hippursäure*, wasserfreies Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid 1 Stde. unter Rückfluß zum gelinden Sieden erhitzt. Die erkaltete M. wird mit W. bezw. Aceton ausgekocht u. aus Essigester, dann aus viel A. umkrystallisiert. Das *2-Phenyl-4-[3′,4′-dimethoxy-6-nitro-benzyliden]-oxazolon*, orangefarbene Nadeln, F. 220,5 bis 221°, ist in W. unl., swl. in A. u. Ä., zwl. in Bzl. u. Chlf., wl. in Aceton, etwas

besser l. in Essigester. Kocht man das rohe Oxazolonderiv. mit 10%ig. NaOH 4 Stdn. unter Rückfluß bis zum Verschwinden des NH_3-Geruches, so scheidet sich das *6-Nitro-3,4-dimethoxy-1-methylbenzol*, aus A. Nadeln, F. 117,5—118°, in einer Ausbeute von 85% ab. Es findet als Zwischenprod. bei der Synthese von höher molekularen, therapeut. wichtigen Präparaten Verwendung. (**D. R. P. 425 739** Kl. 12 q vom 7/8. 1924, ausg. 1/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin (Erfinder: **Walter Schoeller**, Berlin-Westend, und **Erich Borgwardt**, Berlin), *Darstellung von 4-Amino-2-bismutimercaptobenzol-1-carbonsäure*, dad. gek., daß man Bi-Salze auf 4-Amino-2-mercaptobenzol-1-carbonsäure in alkal., saurer oder neutraler Lsg. einwirken läßt. — Z. B. läßt man zu in wss. NaOH gel. *1-Amino-2-mercaptobenzol-1-carbonsäure* eine Lsg. von $BiCl_3$, mit etwas CH_3CO_2H verd., zutropfen, wobei die *Bi-Verb.* der Zus. $[C_6H_3\cdot(NH_2)^4\cdot(CO_2H)^1\cdot S]_3Bi$ als orangegelbes Pulver ausfällt. Durch Lösen der Verb. in NaOH u. Fällung mit A. erhält man aus ihr das Na-Salz, gelbes, in W. ll. Pulver. Das Prod. findet in Form der Alkalisalze therapeut. Verwendung. (**D. R. P. 426 345** Kl. 12 q vom 28/5. 1924, ausg. 6/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin (Erfinder: **Walter Schoeller**, Berlin-Westend, und **Erich Borgwardt**, Berlin), *Darstellung von 4-Amino-2-cupromercaptobenzol-1-carbonsäure*, dad. gek., daß man Cuprosalze auf 4-Amino-2-mercaptobenzol-1-carbonsäure in alkal., saurer oder neutraler Lsg. einwirken läßt. — Z. B. wird in 5%ig. HCl gel. *4-Amino-2-mercaptobenzol-1-carbonsäure* mit einer Lsg. von Cu_2Cl_2 in NaCl-Lsg. versetzt, bezw. die Lsg. der Säure in 5%ig. wss. NH_3 mit ammoniakal. Cu_2Cl_2-Lsg. u. in letzterem Fall durch überschüssige 10%ig. CH_3CO_2H die *Cuproverb.* der Zus. $C_6H_3(NH_2)^4\cdot(CO_2H)^1\cdot(S\cdot Cu)^2$ ausgefällt, die sich in saurer Lsg. unmittelbar in gelben Flocken abscheidet. Das *Na-Salz* wird durch Lösen in NaOH u. Fällen mit A. gewonnen. Die Cupromercaptoaminobenzolcarbonsäure gelbes Pulver, nimmt an der Luft beim Stehen in feuchtem Zustande eine grauviolette Farbe an, u. ihre graugelbgefärbten Alkalisalze finden therapeut. Verwendung. (**D. R. P. 426 346** Kl. 12 q vom 28/5. 1924, ausg. 6/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Rudolf Pummerer, Erlangen, *Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen oder Phenoläthern und Azoverbindungen*, dad. gek., daß man das Gemisch der Komponenten mit sauren Kondensationsmitteln, freien Mineralsäuren oder beiden erhitzt. — Als Kondensationsmittel eignen sich HCl oder wasserfreies $ZnCl_2$. Als Hauptprodd. entstehen teils alkalilösliche, teils alkaliunl. Verbb., von nicht genau bekannter Zus., die entweder selbst *Farbstoffe* sind oder als Zwischenprodd. für die Herst. von solchen dienen sollen. Z. B. schm. man trockenes *Azobenzol* mit trockenem *Phenol* zusammen u. leitet in die erhaltene rotbraune Schmelze bei 40—50° HCl-Gas ein, wobei Farbenumschlag nach Dunkelbraunrot eintritt. Nach erfolgter Sättigung wird unter langsamem Rühren feingepulvertes $ZnCl_2$ (wasserfrei) eingetragen u. unter weiterem Einleiten von HCl die M. allmählich 1—1½ Stdn. auf 130° erwärmt. Hierbei tritt plötzliche starke Erwärmung auf 160—170° unter lebhafter Rk. u. Umschlagen der Farbe der Schmelze in Dunkelbraunschwarz ein. Nach beendeter Rk. wird noch kurze Zeit auf 135° gehalten, erkalten gelassen u. das Reaktionsprod. 2—3 Stdn. bei 50—60° mit 5%ig. HCl extrahiert, wobei $ZnCl_2$, Phenol u. *Benzidin* gel. werden. Die feste schwarze M. wird nach dem Trocknen von noch anhaftendem Phenol u. etwas Azobenzol durch Auskochen mit CS_2 befreit. Das *blaustichig schwarze Pulver* läßt sich aus der rötlichblauen alkoh. Lsg. durch Bzl. ausfällen, unl. in k. W., swl. in h. W., in NaOH u. H_2SO_4 mit dunkelblauer Farbe l., in A., Eg., Essigester zll. mit rötlichblauem Ton, in h. KW-stoffen u. CS_2 swl. — Steigert man nach der Beendigung der Hauptrk. die Temp. auf 210—230° bis zur B. einer tiefblauen Schmelze, so entsteht ein in NaOH unl., in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe l. *Prod.*, vermutlich ein *Aryläther.* — Aus *Azobenzol* u. *Anisol* entsteht ein analoger Weise wie oben ein schwarzes, in Alkali

unl., in A. mit braunroter Farbe, in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe l., in KW-stoffen oder CS_2 swl. *Pulver.* — Beim Erhitzen von *Azobenzol* mit *β-Naphthol* unter Einleiten von HCl-Gas auf 120—125° erhält man ein in verd. NaOH mit tiefbrauner, in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe l. *Reaktionsprod.* (**D. R. P. 424 863** Kl. 12 q vom 4/10. 1922, ausg. 6/2. 1926.) Schottländer.

Chemische Fabrik auf Actien (**vorm. E. Schering**), Berlin (Erfinder: **Walter Schoeller**, Berlin-Westend, und **Kurt Schmidt**, Berlin-Friedenau), *Darstellung der 5,7-Dijodindol-3-essigsäure und ihrer Homologen*, dad. gek., daß man 2,4-Dijodphenylhydrazin mit Aldehydosäuren vom Typus der γ-Oxopropan-α-carbonsäure oder deren Estern kondensiert u. die so erhaltenen Kondensationsprodd. mit alkoh. Säuren erhitzt. — Z. B. wird *γ-Oxopropan-α-carbonsäure* mit in Eg. gel. *2,4-Dijodphenylhydrazin* 2 Stdn. unter Rückfluß bei 100° erhitzt. Man gießt in Ä., filtriert den Nd. u. krystallisiert ihn aus Essigester um. Das entstandene *2,4-Dijodphenylhydrazid* des *γ-Oxopropan-α-carbonsäure-2,4-dijodphenylhydrazons*, F. 185°, wird mit alkoh. H_2SO_4 6 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht, nach dem Erkalten W. hinzugegeben, das ausfallende Öl mit Ä. aufgenommen, der Ä. abdest. u. der Rückstand mit 10%ig. alkoh. NaOH verseift. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Dijodphenylhydrazin abfiltriert, das Fltrat mit W. verd. u. angesäuert. Der aus k. absol. A. umkrystallisierte u. über das K-Salz umgefällte Nd. ist die *5,7-Dijodindol-3-essigsäure*, schwach gelbbraun gefärbtes, mikrokrystallin. Pulver, F. 106°. — Dieselbe Säure erhält man auch ausgehend vom *γ-Oxopropan-α-carbonsäuremethylester* u. dem *2,4-Dijodphenylhydrazin* in äth. Lsg. u. sonst analoger Weise. — Durch Erhitzen der *δ-Oxobutan-α-carbonsäure* mit *2,4-Dijodphenylhydrazin* auf 130—135° im Metallbad entsteht das *Dijodphenylhydrazid* des *Dijodphenylhydrazons* der *δ-Oxobutan-α-carbonsäure*, das beim Erhitzen mit alkoh. H_2SO_4 u. dann mit 10%ig. alkoh. KOH die *5,7-Dijodindol-3-propionsäure*, nach Umlösen aus Alkali u. Krystallisieren aus h. A., Krystalle, F. 111°, liefert. Die Prodd. finden *therapeut.* Verwendung. (**D. R. P. 425 041** Kl. 12 p vom 28/5. 1924, ausg. 12/2. 1926.) Schottländer.

Albert G. Harms, Chicago, Ill., *Erhitzen korrosiver Chemikalien.* Man setzt die Chemikalien in einem Behälter, der von einer M. von feinzerteiltem Material umgeben ist, der Erhitzung durch Dampf aus. Das Verf. eignet sich z. B. zur Herst. von *Chinaldin* aus Anilinöl, HCl u. Paraldehyd. (**A. P. 1 585 671** vom 27/9. 1923, ausg. 25/5. 1926.) Kausch.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

A. B. Klein, *Das Mutochrom und seine Verwendung zur Colorierung von Zeichnungen in der Industrie.* Vf. beschreibt die Einrichtung u. Anwendung eines App. *Mutochrom* genannt, der es erlaubt, eine gegebene Zeichnung oder ein Muster in kürzester Zeit in unendlich vielen Farbenkombinationen zu studieren. Er kann weiter benutzt werden, um zahlreiche prakt. Colorierungsprobleme zu lösen u. viele Farbphänomene von wissenschaftlichem Interesse zu demonstrieren. (Journ. Soc. Dyers Colourists **42**. 121—24.) Brauns.

G. Georgievics, *Bemerkungen zu der Abhandlung von Egon Elöd: „Beiträge zur mineralischen Beizung tierischer Fasern“.* (Vgl. Kolloidchem. Beihefte **19**. 298; C. **1925**. I. 166.) Die Behauptung von Elöd, daß man bei dem Verh. tier. Fasern gegen Säuren wegen des eintretenden Eiweißabbaus weder von einer ausschließlichen Adsorption, noch von einer ausschließlichen chem. Rk. sprechen könne, trifft nicht allgemein zu. Schwache organ. Säuren sind in den Konzz., wie sie in der Praxis der Textilindustrie benutzt werden, ohne Einw. auf tier. Fasern, u. auch starke anorgan. Säuren greifen unter den vom Vf. angewandten Bedingungen (Monatshefte f. Chemie **34**. 733; C. **1913**. II. 643) *Wolle* nicht an; mit ganz unvorbehandelter Wolle lassen sich Sorptionunterss. überhaupt nicht anstellen. Ein neuer Vers. bestätigt, daß von Wolle, die vorher mit

einer verd. Mineralsäure $^1/_2$ Stde. gekocht wurde, bei weiterem 24-std. Stehen mit ca. 1,2%ig. HCl bei Zimmertemp. keine merklichen Mengen in Lsg. gehen; es findet also keine chem. Rk. statt. Die Säureaufnahme durch Wolle ist aber auch kein reiner Adsorptionsvorgang (vgl. Monatshefte f. Chemie **32**. 1075. [1911.]; C. **1912**. I. 769). Die Annahme von Elöd, daß Adsorptionsvorgänge dadurch charakterisiert sind, daß die Aufnahme des gel. Stoffes durch das Adsorbens mit fallender Temp. zunimmt, u. die Behauptungen, daß man bei Zimmertemp. dieselben Beizeffekte erzielen kann wie bei 100° u. daß das Morschwerden der Seide ausschließlich einer Säurewirkung zuzuschreiben ist, sind unzutreffend. (Kolloid-Ztschr. **39**. 67—69. Prag.) Krüger.

W. H. Pennington, *Erinnerungen aus dem Färbereifach 1869—1925.* Geschichtlicher Überblick über die Entw. der Färbereiindustrie der letzten 56 Jahre. (Journ. Soc. Dyers Colourists **42**. 179—84.) Brauns.

B. Roetel, *Das Färben von Acetatseide.* (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 387—88. — C. **1926**. I. 2062.) Brauns.

Paul Seydel, *Kettenschlichtung.* Vf. beschreibt die Gewinnung u. Eigenschaften von Schmiermitteln, Fetten u. Weichungsmitteln, wie Mineralöle, natürliche Fette, Schmierseifen, Talg, Kokosnuß-, Palm-, Ricinus-, Oliven-, Korn-, Baumwollsamen- u. Talgöl, Schmalz, Wachse wie Bienen-, Carnauba-, Candelillawachs u. Walrat u. ihre Verwendung bei der Kettenschlichtung. (Cotton **90**. 526—27.) Brauns.

P. Sundaramurti Chetti, *Künstliche Azofarben und unlösliche Azofarben direkt auf der Faser erzeugt.* Nach einem geschichtlichen Überblick über die Entw. der Teerfarbenindustrie bespricht Vf. die künstlichen Azofarbstoffe an einigen Beispielen wie *Bismarckbraun, Echtrot, Kongorot* u. *Alizaringelb*, dann die Ingrainfarbstoffe, wie *Primulin* u. *Diaminschwarz HB*, die gekuppelten Farbstoffe, die sogenannten Eisfarbstoffe, wie *p-Nitranilinrot, Dianisidinblau, Naphthylaminbordeauxrot, Anisidinscharlach, m-Nitranilinorange, Naphthylaminrot, Anilingelb, Benzidinbraun, Toluidinbraun* u. *Nitrophenetidinrot.* Weiter beschreibt Vf. den Färbevorgang mit den Naphtholfarben von Griesheim-Elektron, den Rapid Echtfarben u. die Vorteile der Naphtholfärbungen, die echte, glänzende u. volle Färbungen ergeben, in sehr kurzer Zeit ausgeführt sind, keine kostbare App. erfordern u. die Faser nicht schädigen. (Indian Textil Journ. **36**. 225—28. 258—60.) Brauns.

A. Eibner, *Verbleiung durch Anstrich.* Vf. wendet sich gegen die Veröffentlichungen der Subox A.-G. (Vgl. Ditmar, Chem. Metallurg. Engineering **31**. 775; C. **1925**. I. 1652.) Bleisuboxyd, Pb_2O, ist eine pyrophore Verb. Vf. glaubt, daß Subox ein Gemenge von feinverteiltem Blei u. PbO ist. (Farben-Ztg. **31**. 1964—65. München, Techn. Hochsch.) Brauns.

Hans Wolff und **G. Zeidler**, *Über die Änderungen von Farbhäuten beim Erhitzen.* Reißverss. u. Dehnungsbestst. an losgelösten Farbfilmen, die verschieden lange Zeit auf rund 80° erhitzt wurden, ergaben anfangs eine sehr schnelle Zunahme der Reißfestigkeit u. Abnahme der Dehnbarkeit. Die Pigmente lassen sich in 2 Gruppen teilen. Gruppe I (Bleiweiß u. Lithopone) zeigt Zerstörung der Farbhaut bei dem Höchstwert der Reißfestigkeit, Verfestigung des Filmes bis zur Sprödigkeit; Gruppe II (Zinkweiß u. Eisenrot) Zerstörung weit unterhalb des Maximalwertes u. Verfestigung bis zu einem Höchstwert u. darauf folgende Lockerung des Gefüges bis zur Zerstörung. Vff. sind der Ansicht, daß die mechan. Eigenschaften des Farbhäute mehr in der kolloidchem. Eigenschaft der Farbhaut als in der chem. Art des Pigmentes begründet sind. (Korrosion u. Metallschutz **2**. 95—97. Berlin-Waidmannslust, Chem. Fabriken Dr. Joachim Wiernik & Co.) Wilke.

Wm. D. Appel, **Wallace R. Brode** und **I. M. Welch**, *Wertbestimmung von Algalmaschwarz 10 B.* Exakte Verss. ergaben, daß weder die Titanchloridmethode noch die spektrophotometr. Best. einen wahren Wertmesser für die Handelswertbest.

von Agalmaschwarz 10 B darstellen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 627—29. Washington [DC.].) GRIMME.

Walter C. Holmes, *Die spektrophotometrische Identifizierung von Farbstoffen. III. Basische Violette der Triphenylmethanreihe.* (II. vgl. Ind. and Engin. Chem. **17**. 59; C. **1925**. I. 2116.) Die Unterss. wurden auf *Methyl-, Äthyl-, Benzyl-, Krystall-* u. *Gentianaviolett* ausgedehnt. Der Einfluß von Säure wurde festgestellt. Tabellen u. Kurven im Original. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 918—19. 1925. Washington, Bureau of Chem.) LINDENBAUM.

Kochelwerk A.-G. für chemische Erzeugnisse, Berlin, *Herstellung farbstoffreicher Silicatfarben* gemäß Patent 415203, dad. gek., daß bas. Farbstoffe mit zu ihrer Lsg. unzureichenden Flüssigkeitsmengen u. ganz oder teilweise kolloiden Tonerdesilicaten unter Erhitzen innig gemischt werden. — Die erhaltenen Farbkörper sind keine Erdfarben, sondern wirkliche Farblacke. (**D. R. P. 429 484** Kl. 22f vom 22/12. 1922, ausg. 27/5. 1926. **Zus. zu D. R. P. 415203; C. 1925. II. 1393.**) KÜHLING.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig a. E., *Herstellung von Ruß* durch unvollständige Verbrennung, dad. gek., daß man den üblichen Ausgangsstoffen mit Ausnahme von CH_4, C_2H_4 oder diese KW-stoffe vorzugsweise enthaltenden Gasen vor der Verbrennung H_2 zumischt. — Ausgangsstoffe mit höherem Gehalt an O_2 erfordern den Zusatz größerer Mengen von H_2 als solche mit geringerem Gehalt an O_2. (**D. R. P. 429 485** Kl. 22f vom 17/10. 1923, ausg. 31/5. 1926.) KÜHL.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von nachchromierbaren, grünen Triphenylmethanazofarbstoffen.* (**D. R. P. 430 498** Kl. 22a vom 4/4. 1924, ausg. 16/6. 1926. Schwz. Prior. 7/4. 1923. — C. **1925**. I. 1656.) FRANZ.

Harold Robert Rafton, Lawrence, V. St. A., *Farb- und Grundkörper für die Bereitung von Ölfarben o. dgl. und Überzugs- und Füllmittel für Papier*, gek. durch die Verwendung des durch Umsetzung von gelöschtem magnesiahaltigem CaO mit Na_2CO_3 erhältlichen feinkörnigen Prod. — Die mit dem Grundkörper bereiteten Ölfarben besitzen geringere Ölabsorption u. größere Deckkraft als mit CaO oder MgO hergestellte Farben. (**D. R. P. 430 217** Kl. 22 f vom 25/1. 1921, ausg. 14/6. 1926.) KÜ.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Samuel E. Sheppard** und **John J. Schmitt**, New York, *Anstrichmittel aus Nitrocellulose und Kautschuk.* Nitrocellulose u. Kautschuk werden in flüchtigen Lösungsmm. für sich gel. u. die beiden Lsgg. miteinander gemischt. (**A. P. 1 583 703** vom 18/3. 1925, ausg. 4/5. 1926.) THIEL.

Emile Joseph Marie Lacour, Frankreich, *Feine Ölmalerei auf Stoffen und Kautschuk.* Man mischt mit der Ölfarbe HCOH, Terpentinöl, raffinierten Spiritus u. javanischen Weihrauch. (**F. P. 605 482** vom 1/9. 1925, ausg. 27/5. 1926.) KAUSCH.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

László Zechmeister und **Vera Vrabély**, *Notiz über Ajkait, ein organisches Mineral aus Ungarn.* Die in den Braunkohlenschichten bei Ajka vorkommenden Einschlüsse eines fossilen Harzes, die früher für Bernstein gehalten wurden, stellen eine besondere Abart der fossilen Harze dar, mit charakterist. S-Gehalt u. mit Eigenschaften, die eine sichere Unterscheidung von Bernstein ermöglichen. Das Mineral ist mit keinem der bekannten Harze ident. u. wurde bisher ausschließlich bei Ajka gefunden. — *Ajkait* bildet dem Kolophonium ähnliche Stücke von gelber bis rotbrauner Farbe; mit CS_2, Pyridin oder Chlf. teilweise extrahierbar, l. in Cajeputöl. Es ist asche-, N- u. halogenfrei, besitzt keinen scharfen F., entwickelt beim Erhitzen H_2S. Bernsteinsäure ist weder beim Erhitzen, noch auf dem Wege des alkal. Abbaus nachweisbar. Mit HNO_3 erfolgt Aufnahme von N_2. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1426—28. Pécs, Ungarn, Chem. Inst. d. Univ.) SIEBERT.

A. Velculescu, *Über das Terpentin von Picea excelsa L.* Die rumän. falsche Tanne (*Picea excelsa Link*) sondert in dem Maße, wie Zweige abbrechen oder andere natürliche Verletzungen eintreten, ein *Terpentin* ab, das infolge Verlustes flüchtiger Bestandteile teilweise verharzt u. dann eine mit Zweigen, Rinde u. Blättern durchsetzte, hellgelbe bis kastanienbraune, feste oder teigige, angenehm riechende M. bildet. Durch Dampfdest. erhält man daraus das *Terpentinöl* (4—9%). Der Rückstand wird in A. gel., filtriert, A. durch Erhitzen im Vakuum entfernt, wobei das *Kolophonium* (40—60%) zurückbleibt. — Das Terpentinöl ist farblos oder gelblich, von bekanntem Geruch, hinterläßt keinen Fleck auf Papier. $D.^{20}$ 0,864—0,869, $n_D^{20} = 1,473—1,477$, $[\alpha]_D^{20} = —11$ bis $—12^0$, Verdampfungsrückstand 0,2—0,4%. Drehung geringer wie bei Fichtenterpentinölen, was prakt. bedeutungslos ist. Dagegen unterscheidet sich das Öl von anderen (α-Pinen) dadurch, daß die Hauptmenge bei 160—170° (β-Pinen) sd. Es ist für alle üblichen Zwecke brauchbar. — Das Kolophonium ist tiefkastanienbraun, fast undurchsichtig. D. 1,072—1,083, Erweichungspunkt 68—72°, SZ. 113—133, VZ. 136—150, EZ. 10—23. SZ. u. VZ. ca. 20% kleiner als bei Fichtenkolophonium. Das Kolophonium ist für die Herst. von Munition, elektr. Materialien, Seife, Papier u. geringeren Sorten Lacke u. Siccative gut brauchbar. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucuresti **28**. 29—33. Bukarest, Univ.) LINDENBAUM.

Constantin Redzich, *Zentrifugenanlage zum Klären von Lack.* Beschreibung u. Abbildung einer neuen Zentrifugenbauart, bei der völlige Reinigung des Lackes von Fremdkörpern erzielt wird. (Apparatebau **38**. 107—08. Frankfurt a. M.) NEIDH.

A. Gérard-Vaudin, *Die Untersuchung der fetten Firnisse.* Sie bestehen aus Harzen, pflanzl. oder mineral. Ölen, flüchtigen Lösungsmm. u. Trockenmitteln (Siccativen u. a.). Vf. erörtert zusammenfassend den gegenwärtigen Stand der Unters. solcher Firnisse, die noch nicht soweit entwickelt ist, daß man sich danach ein genaues Bild der Zus. des Firnisses machen könnte. (Ann. des Falsifications **19**. 267—75.) RHLE.

A. Nastjukow, *Über die Formolitzahl.* Vf. gibt eine neue Vorschrift zur Best. der *Formolitzahl.* Mit ihrer Hilfe erhält man in allen Fällen trockene u. leicht auswaschbare *Formolite.* Man schüttelt 1 Teil Substanz mit 4 Teilen H_2SO_4 u. 2 Teilen Formalin, erwärmt 1 Stde. lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler u. gießt in ein 5-faches Vol. W. ein. Bildet sich dabei eine Ölschicht, so wird sie abpipettiert. Das übrige wird mit Wasserdampf gekocht (1 Stde.), mit viel NH_3 versetzt, mit einer Nutsche abfiltriert, mit W. u. Bzn. gewaschen u. bei 100° getrocknet. Da die Formolite früher lufttrocken gewogen wurden, so muß das Gewicht des künstlich getrockneten Formolits um 5,25% erhöht werden, um die Vergleichbarkeit mit den früheren Daten herzustellen. Die künstlich getrockneten Formolite verlieren bei neuer Behandlung mit Bzl. oder PAe. ca. $^1/_3$—$^1/_4$ des Gewichtes. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **1**. Nr. 4. 28—30. 1925. Moskau, Univ.) BIKERMAN.

Cella Drahtwerk G. m. b. H., Hamm i. Westf., *Herstellung ofentrocknender Lacke,* dad. gek., daß kolloidales *Pd* als Katalysator verwendet wird. — Durch einen Zusatz von 5 g Pd zu 50 kg Lack erfolgt die Trocknung bei 100° in der gleichen Zeitdauer, wie bisher bei 200—230° ohne Zusatz von Pd. (**D. R. P. 428 390** Kl. 22h vom 25/3. 1924, ausg. 3/5. 1926.) RÖHMER.

Ernst Bornand, Bern, *Siegellackstange bezw. Siegellackoblate.* (**D. R. P. 428 721** Kl. 22h vom 9/4. 1924, ausg. 12/5. 1926. Schwz. Prior. 8/8. 1923. — C. **1926**. I. 1058.) RÖHMER.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Rudolf Ditmar, *Das Einstauben von Gummiwaren auf moderner Grundlage.* Je feiner ein Staub ist, desto besser eignet er sich zum Einstauben von Gummiwaren. Für transparente Waren läßt sich nur Lycopodium (Sporen von Lycopodium clavatum)

verwenden, wenn die Transparenz erhalten bleiben soll. Lycopodium hat den kleinsten Durchmesser u. demnach die größte Oberfläche. Vf. hat eine Reihe von „öladsorbierten Pulvern" hergestellt, d. h. von Pulvern mit Körnern kolloidaler Dimension, die Öl adsorbiert enthalten u. beabsichtigt über die Möglichkeit ihrer Verwendung als Einstäubpulver nach einem Jahre zu berichten. Jedenfalls eignen sich Pulver von kolloidalen Eigenschaften besser zum Einstauben als solche ohne kolloidale Eigenschaften. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 826—27. Graz.) EVERS.

O. Hainbach, *Aus dem Gebiete des Mischungswesens.* Rohkautschuk läßt sich durch Regeneratkautschuk ersetzen. Wenn die phys. Eigenschaften sich nicht ändern sollen, so muß man für Rohkautschuk die doppelte Menge Regenerat nehmen u. gleichzeitig die weichmachenden Füllstoffe entsprechend im Gewicht herabsetzen. (Vgl. BIERER u. DAVIS, S. 500.) Die Wirkungsweise von Gasruß hängt mit seiner Verteilung im Vulkanisat zusammen. Die Teilchengröße scheint aber keinen Einfluß zu haben. Bisher ist der amerikan. Gasruß noch unersetzbar in seiner Wrkg. — Um den Kautschuk vor dem Altern zu bewahren, setzt man den Mischungen bestimmte organ. Stoffe zu. Die 3 wichtigsten werden beschrieben u. ihre Wirkungsweise erklärt. (Kautschuk **1926**. 115—17.) EVERS.

D. F. Twiss und **E. A. Murphy**, *Notiz über die gewöhnlicheren mineralischen Zusätze in Gummimischungen.* Vff. stellen eine Reihe von Mischungen her, in denen verschiedene Zusätze benutzt werden u. geben die Ergebnisse in Form von Kurvenbildern wieder. (Einzelheiten im Original.) (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T 121 bis T 123.) EVERS.

Rudolf Ditmar, *Die Verwendung der Vulkanfarben in der Gummiindustrie.* Vulkanfarben sind organ. Farbstoffe, die sich zur Färbung von Heißvulkanisaten eignen. Die Ausgiebigkeit der Färbung hängt ab von der Teilchengröße. Die Klopfvoll. der trockenen Farbstoffe (vgl. KIRCHHOF, Kautschuk **1925**. Sept. 17; C. **1926**. I. 511) werden bestimmt. Die Farbstoffe, die die größte Klopfvol.-Differenz zeigen, sind am ausgiebigsten. Da gefärbte Vulkanisate auch für W.- u. Bierschläuche sowie für Flaschenscheiben in Frage kommen, bestimmt Vf. die Löslichkeit der Farbstoffe in h. u. k. W., Bzl., Bzn., A., CCl_4 u. CS_2 u. studiert ihr Verh. gegen eine Bzl.-Lsg. von S_2Cl_2. (Gummi-Ztg. **40**. 1980—82. Graz.) EVERS.

Goodyear Tire & Rubber Company, übert. von: **Lorin B. Sebrell**, Akron, Ohio, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk.* Als Vulkanisationsbeschleuniger benutzt man organ. Verbb. mit einem fünfgliedrigen heterocycl. Ring, der aus zwei Atomen C, zwei Atomen N u. einem Atom S besteht, z. B. *3-Phenyl-5-mercapto-1,2,4-thiodiazol* mit oder ohne Anwesenheit von Metalloxyden, wie ZnO usw. oder die Metallsalze der genannten Verbb. Man kann ferner *3-p-Tolyl-5-mercapto-1,2,4-thiodiazol, 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiodiazol* (*Thiodiazoldisulfhydrat*), *2-Thio-5-mercapto-3-phenyl-1,3,4-thiodiazol* (*Phenyldithiobiazolonthiol*), *2-Methyl-2-hydro-3-phenyl-5-mercapto-1,3,4-thiodiazol* (*Phenylmethylthiobiazolinsulfhydrat*), *2-Phenyl-2-hydro-3-phenyl-5-mercapto-1,3,4-thiodiazol* (*Diphenylthiobiazolsulfhydrat*) verwenden. (**A. P. 1 583 761** vom 9/2. 1924. ausg. 4/5. 1926.) FRANZ.

Anode Rubber Co. Ltd., London, **P. Klein** und **A. Szegvári**, Budapest, *Herstellung von Gegenständen aus Kautschuk.* Bei der Abscheidung von Kautschuk aus Emulsionen, wie Kautschukmilch, durch Elektrophorese verwendet man gasabsorbierende Stoffe, um eine Abscheidung von Gasen an der Anode zu verhüten u. einen möglichst gleichmäßigen Nd. von Kautschuk zu erhalten; man kann der Kautschukmilch Stoffe zusetzen, welche bei der Elektrolyse feste oder fl. Prodd. liefern, oder Stoffe, welche leicht absorbierbare Gase, wie Cl, entwickeln; man verwendet z. B. eine Kohlenanode u. versetzt die Kautschukmilch mit einem l. Thiosulfat, hierbei wird eine innige Mischung von Kautschuk mit fein verteiltem Schwefel an der Anode

niedergeschlagen. Man kann ferner Anoden aus verschiedenen Stoffen, wie z. B. eine Form, die teilweise aus Gips u. teilweise aus unglasierter Tonware besteht, anwenden, in diesem Falle erhält man Gegenstände mit verschieden starken Wandungen, indem auf dem Gips eine stärkere Kautschukschicht abgeschieden wird. Kautschukgegenstände, die mit einer Gewebeschicht überzogen sind, erhält man, wenn man die Form mit einem Gewebe, am besten Wirkware, überzieht u. dann den Kautschuk elektrophoret. niederschlägt. (**E. P. 246 532** vom 28/7. 1924, ausg. 25/2. 1926.) FRANZ.

The Miller Rubber Co., übert. von: **Frank Fenton**, Akron, Ohio, *Herstellung von Kautschukgegenständen mit gemusterter Oberfläche.* Eine Kautschukschicht, die Kautschuk, Füllmittel, Farbstoffe u. Vulkanisationsbeschleuniger, aber keinen Schwefel enthält, wird mit feinst pulverisiertem Schwefel eingestäubt, hierauf bringt man das aus Papier bestehende Muster auf; gegebenenfalls kann man mehrere solcher Schichten übereinanderlegen, man vulkanisiert dann zunächst teilweise, bringt die Kautschukschichten auf die zur Verstärkung dienenden Gewebe u. vulkanisiert dann fertig. (**A. P. 1 580 428** vom 14/2. 1925, ausg. 13/4. 1926.) FRANZ.

General Rubber Company, übert. von: **M. C. Teague**, New York, V. St. A., *Kautschukmischungen zum Überziehen von Gegenständen.* Man verwendet Kautschukdispersionen, wie Kautschukmilch, denen Netzmittel oder „Polar"-Verbb. zugesetzt sind; „Polar"-Verbb. werden solche Stoffe genannt, in denen die Moll. verschiedene Verwandtschaft zu verschiedenen Stoffen besitzen, z. B. KW-stoffe, die mit Ölen, Fetten, Wachsen mischbar sind u. gleichzeitig akt. Gruppen enthalten, die eine starke Anziehungskraft für W. besitzen; solche Stoffe sind *Ricinusölsulfonsäure, sulfoniertes Baumwollsaatöl, Olivenöl, o-Toluidin, sulfanilsaures Na, salicylsaures Na, Thioharnstoff, leinölsaures Ammonium, Saponin, naphthalin-* oder *dioxynaphthalinsulfonsaures Na* usw. Man kann die mit der Kautschukmilch zu überziehenden Gegenstände mit den genannten Verbb. vorbehandeln oder man setzt diese Verbb. der Kautschukmilch zu; durch diesen Zusatz wird das Durchdringungsvermögen der Kautschukmilch in Gewebe, Papier, Stein, Zement, Holz usw. erhöht; der Kautschukmilch können Füllstoffe, Vulkanisiermittel, Vulkanisationsbeschleuniger usw. zugesetzt werden. (**E. P. 250 167** vom 14/9. 1925, Auszug veröff. 9/6. 1926. Prior. 1/4. 1925.) FRANZ.

G. C. Warren, Newton, Massachusetts, V. St. A., *Kautschukmassen.* Mit Kautschuk überzogene Gewebe werden nach dem Zerkleinern mit mineral. Stoffen, wie Sand, Schlacke, u. geschmolzenem Bitumen in der Wärme vermischt; das Gemisch dient zum *Pflastern, Dachdecken, Wasserdichtmachen* usw. (**E. P. 246 548** vom 22/10. 1924, ausg. 25/2. 1926.) FRANZ.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Aleš Linsbauer, *Die Rübenkampagne 1925/26 in der Čechoslovakei.* Die statist., technolog. u. analyt. Berichte u. Ergebnisse sind in Tabellen zusammengefaßt u. werden eingehend besprochen. Der Verlauf der Kampagne war in jeder Weise n., die Ergebnisse waren die bisher besten. (Ztschr. f. Zuckerind. d. Čechoslovak. Rep. **50**. 333—40. 341—48.) RÜHLE.

Lionel K. Arnold, *Die Fabrikation von raffiniertem Maiszucker.* Beschreibung der Herst. von reiner, krystallin. *Dextrose* aus Maisstärke. (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 347—49.) JUNG.

Richard F. Jackson, Clara Gillis Silsbee und **Max J. Proffitt**, *Die Herstellung von Lävulose.* (Vgl. S. 118.) 9 Proben Artischoken, teils wild gewachsen, teils gezüchtet, enthielten in den Knollen (%) Lävulose 8,14—23,77, reduzierende Zucker 11,77—29,17, Gesamttrockensubstanz 14,88—33,51, scheinbare Reinheit 54,7 bis 72,8. Im übrigen wird noch die Herst. der Lävulose aus dem Safte der Knollen der Artischoke besprochen. (Sugar **28**. 222—24. Department of Commerce. Scientific Papers of the Bureau of Standards **1926**. Nr. 519. 31 Seiten. Sep. Washington.) RÜ.

F. W. Zerban, *Bericht über polariskopische Methoden.* (Vgl. Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1926**. 30; C. **1926**. I. 2411.) In Abwesenheit von Raffinose ist die polariskop. Methode brauchbar; der Faktor ist von 142 auf 142,1 zu erhöhen. Bei Ggw. von Raffinose wird die Best. von Saccharose nach der Enzymmethode von PAINE u. BALCH vorgeschlagen. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **9**. 166—77.) TRÉNEL.

Freda Hoffmann, *Über neue Farbmeßmethoden.* Nach allgemeinen Bemerkungen über die Anforderungen, die heutzutage an die Farbmessung gestellt werden müssen, u. über die notwendige Erweiterung der Messung von der Farb t i e f e auch auf den Farb t o n bespricht Vf. an Hand von 4 Abbildungen die allen neuzeitlichen Anforderungen entsprechenden Spektralpolarisationsphotometer nach Einrichtung u. Wirksamkeit u. die vereinfachten u. daher bequemer u. schneller zu handhabenden Polarisationsphotometer. (Dtsch. Zuckerind. **51**. 683—86.) RÜHLE.

Max Schneller, *Bericht über Trocknung, densimetrische und refraktometrische Methoden.* Die Toluolmethode wird für die Zwecke der *Zuckerindustrie* abgelehnt. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **9**. 156—65.) TRÉNEL.

Celite Co., Los Angeles, Californ., übert. von: **Harry S. Thatcher**, Los Angeles, und **Samuel E. Josi**, Chicago, *Behandlung von Zuckerrübendiffusionssaft.* Zur Reinigung wird der Saft erhitzt, auf der Filterfläche eines Filterapp. durch Hindurchführen einer Diatomeenerdesuspension in gereinigtem Saft ein Diatomeenerdeüberzug gebildet u. dann der erhitzte Saft durch diesen Überzug geschickt. (**A. P. 1 586 486** vom 22/8. 1923, ausg. 25/5. 1926.) KAUSCH.

C. Steffen sr. und **C. Steffen jr.**, Wien, *Zuckerraffination.* Der Zucker wird aus seiner Lsg. als Calciumsaccharat gefällt, dabei ungel. gebliebenes CaO durch Zentrifugieren entfernt, bevor die das Saccharat enthaltende Fl. durch eine Filterpresse geführt wird; das wiedergewonnene CaO wird zur weiteren Behandlung von Zuckerlsgg. verwendet. (**E. P. 233 936** vom 30/7. 1924, ausg. 11/6. 1925.) THIEL.

S. Ochi, Joyohatacho, und **F. Kotera**, Tokio, *Reinigen von Zuckerlösungen.* Rohe Rohr-, Rüben- oder sonstige Zuckerlsgg. werden zuerst bei nicht mehr als 55° chloriert, das akt. Chlor mittels akt. gemachter Holzkohle entfernt u. dann mit einer alkal. Substanz neutralisiert. (**E. P. 249 191** vom 15/12. 1924, ausg. 15/4. 1926.) KAU.

Penick & Ford, Ltd., Inc., Cedar Rapids, Jowa, übert. von: **John M. Widmer**, Cedar Rapids, *Stärke.* Man unterwirft Stärke enthaltendes Material in W. einer Trennung, entfernt die Stärke u. sterilisiert das W., um es zu ähnlichen Verff. wiederzuverwenden. (**A. P. 1 585 452** vom 26/4. 1924, ausg. 18/5. 1926.) KAUSCH.

Penick & Ford Ltd., Inc., Delaware, übert. von: **Martin J. Prucha**, Urbana, und **John Max Widmer**, Cedar Rapids, *Reinigen von Stärke.* Die Stärke wird durch Behandlung mit Enzymen von Eiweißstoffen befreit. (**A. P. 1 582 537** vom 10/12. 1920, ausg. 27/4. 1926.) THIEL.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Charles H. Richardson, *Eine physiologische Studie über das Wachstum der mittelländischen Mehlmotte (Ephestia kuchniella Zeller) in Weizenmehl.* Vf. füttert die Larven mit Weizenmehl, das mit verschiedenen organ. Lösungsmm. extrahiert worden ist. Nur in unbehandeltem Mehl gediehen die Larven u. wenn der Rückstand des Extrakts dem Futter wieder zugesetzt wurde. Das gleiche wurde beobachtet, wenn dem extrahierten Futter der Ätherauszug von Eigelb oder der alkoh. Auszug von Butter zugegeben wurde. Vf. glaubt, daß Ä. u. $CHCl_3$ aus dem Weizenmehl Vitamin A herausgelöst haben. Der Nährwert von feinstgemahlenem Weizenmehl wurde durch alkoh. Hefeextrakt erheblich verbessert; der Gehalt des Weizenmehls an Vitamin B ist also klein. (Journ. Agricult. Research **32**. 895—927. U. St. Dep. of Agric.) TRÉN.

W. Otte und **H. Weiß**, *Vergleichende Rohfaserbestimmungen bei Gewürzen.* Bei *Pfeffer, Kardamomen, Pfefferbruch* u. *Pfefferschalen* nach dem gebräuchlichen Verf. von HENNEBERG u. STOHMANN (*Weender Verf.*) u. nach dem von HUGGENBERG (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **7**. 297; C. **1916**. II. 956). Tabellar. Übersicht wird gegeben. Das Weenderverf. liefert meist höhere Werte (bei 20 Pfefferproben im Durchschnitt + 0,78%) für Rohfaser. Verf. von HUGGENBERG kann nicht als Ersatz für das Weenderverf., wohl aber wegen seiner leichten u. schnellen Ausführbarkeit als Ausleseverf. angesehen werden. Bei Werten, die der Höchstgrenze nahekommen, muß stets eine Nachprüfung durch das Weenderverf. stattfinden. (Pharm. Zentralhalle, **67**. 401—04. Hygienisches Staats-Institut, Hamburg.) ROJAHN.

Lloyd C. Mitchell und **Samuel Alfend**, *Die Analyse von Butter.* Hinweis auf Fehlerquellen. Die Extraktion im Sand-Goochtiegel mit CCl_4 hat sich bewährt. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **9**. 209—20.) TRÉNEL.

James K. Morton und **G. C. Spencer**, *Die Abscheidung von Ameisensäure in Futtermitteln durch Xyloldestillation.* Bei Abwesenheit von anderen flüchtigen, reduzierenden Stoffen ist die Xyloldest. an Schnelligkeit u. Einfachheit der Wasserdampfdest. überlegen. (Journ. Assoc. Official Agricult Chemists **9**. 221—23.) TRÉNEL.

Brogdex Co., Winter Haven, Florida, übert. von: **Ernest M. Brogden**, Winter Haven, *Konservieren von Früchten u. dgl.* mit einem homogenen Gemisch von Paraffin u. einem raffinierten (aber weniger flüchtig als Gasolin) Mineralöl von der Viscosität zwischen 50 u. 300 Sek. Saybolt bei 100° F. (**A. P. 1 585 371** vom 29/1. 1923, ausg. 18/5. 1926.) KAUSCH.

Jacques Trachsler, Schweiz, *Konservierung von Flüssigkeiten, Früchten, Leguminosen usw.* Man erhitzt die Stoffe unter Absaugen der Luft u. setzt den Gefäßinhalt einem keimtötenden Gase oder Dampf aus. (**F. P. 605 625** vom 2/11. 1925, ausg. 29/5. 1926. Schwz. Prior. 2/10. 1925.) KAUSCH.

C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh., übert. von: **Hans Thiele**, Nieder-Ingelheim, *Gelatinenahrungsmittel*, enthaltend Gelatine u. saures Calciumlactat oder Calciumlactat u. Milchsäure oder saures u. neutrales Calciumlactat u. Milchsäure. (**A. P. 1 586 129** vom 13/7. 1925, ausg. 25/5. 1926.) KAUSCH.

Nicolas Navrotzky und **Voldemar Vassilkovsky**, Frankreich, *Wiedergewinnung von Alkoholen, die in Dämpfen und Gasen, welche sich während des Backens entwickeln, enthalten sind.* Man saugt die Gase bezw. Dämpfe aus dem Backofen u. kondensiert sie fraktioniert, nachdem man in Zentrifugen die alkoholreichen Dämpfe herausgenommen hat. (**F. P. 605 243** vom 30/7. 1925, ausg. 21/5. 1926.) KAUSCH.

William J. Smith und **Vincent H. Connole**, Denver, Colorado, *Salzen und Rösten von Nüssen* im Vakuum durch Einwirkenlassen von Salzlsgg., Erhöhen des Druckes, Austreiben der überschüssigen Lsg., Dämpfen u. Rösten mittels überhitzten Dampfes in kontinuierlicher Weise. (**A. P. 1 585 128** vom 26/9. 1922, ausg. 18/5. 1926.) KAUSCH.

Julien Vizioz, Elfenbeinküste, *Herstellung von Konfitüren, Marmeladen und Konserven aus Bananen.* Man erhitzt frischen Bananenbrei u. taucht ihn vor der Sterilisation in eine zuckerhaltige oder andere Fl. (**F. P. 606 200** vom 13/2. 1925, ausg. 9/6. 1926.) KAUSCH.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Joh. Scheiber, *Über Wärmebeeinflussung und Trockenvorgang fetter Öle.* Nach einer Betrachtung der Rolle der resinophoren Gruppen, wie —CH=CH—CO— u. —CH=CH·CH=CH— in Ölen vergleicht Vf. von diesem Standpunkt aus das *Holzöl* mit seiner stark resinophoren Gruppe —CH=CH—CH=CH—CH=CH—, die durch Polymerisation das schnelle Trocknen desselben verursacht. Lein- u. Perillaöl, denen so aus-

geprägte resinophore Gruppen fehlen u. die erst durch Einw. von O gebildet werden, können sich infolgedessen auch nicht so leicht polymerisieren u. trocknen viel langsamer. Beim Holzöl können schon durch sehr milde Beeinflussung u. bei geringster O-Aufnahme (1—4%) zwischen den einzelnen Säurekomplexen Valenzausgleiche stattfinden, die zur B. einer kolloidalen Phase u. damit zur B. eines Films führen. Bei der *Linol-* u. *Linolensäure* würde sich entsprechend der Autoxydation von Pinen zu Verbenon folgender Vorgang zur B. von resinophoren Gruppen abspielen:

$$—CH{=}CH—CH_2—CH{=}CH—CH_2—CH{=}CH— \longrightarrow$$
$$—CH{=}CH—CO—CH{=}CH—CH_2—CH{=}CH— \longrightarrow$$
$$—CH{=}CH—CO—CH{=}CH—CO—CH{=}CH— \longrightarrow —CH{=}CH—CH_2—CH{=}CH—$$

oder —CH=CH—CO—CH=CH—. Natürlich können auch andere Bildungsweisen in Betracht kommen. Die B. von Oxynen hält Vf. auch für die Ursache des Vergilbens. (Farbe u. Lack **1926**. 295—96. Leipzig.) BRAUNS.

Hans Wolff, *Zur Polymerisation des Holzöles.* Kurze Übersicht über den heutigen Stand der Forschung. Vf. findet, daß Holzöl auch gelatiniert, wenn es mit geringen Mengen HCl (D. 1,125) bei 18—35° verrührt wird. Hierbei tritt keine nennenswerte Abnahme der J-Zahl ein. Dies stützt die kolloide Auffassung der Holzölverdickung. Wahrscheinlich laufen jedoch neben den kolloiden auch eine Anzahl rein chem. Vorgänge ab. Je nach den Bedingungen überwiegt der eine oder der andere Prozeß. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 767—70. Berlin.) HELLER.

A. Baudon, *Einige afrikanische Ersatzmittel für Kakaobutter.* Es handelt sich um einen Ersatz der Kakaobutter für die Herst. der „Couverture" von Pralinen usw., wobei es auf die Differenz zwischen F. u. E. ankommt. Besonders eignen sich die von *Illipe*arten gewonnenen Fette, *Mowrahbutter, Dikafett,* vor allem, auch nach prakt. Verss., das Fett einer Irvingiaart, das *Bopayo* genannt wird. (F. 39—41°, E. 30—31°.) (Bull. Matières Grasses **1926**. 38—40.) HELLER.

G. Stafford Whitby und **Helen D. Chataway**, *Untersuchung der Einwirkung von Schwefel auf Leinöl.* Es wurde der Einfluß von S auf die Gerinnung von Leinöl bei verschiedenen Tempp. untersucht. Nach 45 Minuten Erhitzung auf 160° war sämtlicher freie S verschwunden, das Öl war vollkommen l. in k. Ä. Der S-Gehalt des Acetonunl. Anteils beträgt ca. 8,4%. Zusatz von Ölsäure befördert die B. von in Aceton Unl. Dessen physikal. Eigenschaften sind jedoch von denen mittels Luft gewonnenen Polymerisats verschieden. Bestst. des Mol.-Gew. nach RAST ergaben stark schwankende Werte. Doch scheint Polymerisation der Gelatinierung immer voraufzugehen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T. 115—21. Montreal, MC GILL Univ.) HELLER.

Gg. Agde, *Untersuchungen über die Trennung der flüssigen Leinölsäuren durch fraktioniertes Lösen ihrer Zinksalze in Alkohol.* Vf. hat die Unterss. von ERDMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. **74**. 179; C. **1911**. II. 1677), nach denen es möglich sein soll, die 3 fl. Säuren des *Leinöls, Linolen-, Linol-* u. *Ölsäure,* durch einfaches, fraktioniertes Lösen des Gemisches ihrer bas. Zn-Salze in h. A. zu trennen, nachgeprüft, wobei sich ergab, daß man nach den angegebenen Vorschriften wohl Prodd. erhält, die einen der theoret. Jodzahl der Linolsäure entsprechenden Sättigungsgrad besitzen, die aber als ein Gemisch der 3 Säuren anzusehen sind. Es war wohl eine Anreicherung der α-Linolensäure in den ersten Auskochungen festzustellen, doch ließ sich darauf eine Methode zur Trennung der fl. Leinölsäuren nicht gründen. — Bei der Best. der Zus. der Zn-Salze wurde ein weiterer Widerspruch erkannt. ERDMANN schreibt dem umkrystallisierten linolensauren Zn die Formel $(C_{18}H_{29}O_2)_2Zn + {}^1/_2\,ZnO$ zu. Vf. erhielt bei allen seinen Verss. die Zn-Salze der Leinölsäuren in fein krystalliner Form, die durch Analysen als Neutralsalze von der Zus. $(C_{18}H_{29,\,31,\,33}O_2)_2Zn$ erkannt wurden. Sie unterschieden sich im Aussehen, nicht aber in ihrer Zus. von den in der Originalarbeit erwähnten körnigen Salzen. Es wird bewiesen, daß auch diese grob krystallinen Originalpräparate Neutralsalze gewesen sein müssen, u. daß bas. Zn-Salze der ge-

nannten Formel von den 3 Säuren zusammen überhaupt nicht vorkommen. Die in A. gel. Ammonsalze der Leinölsäuren wurden mit alkoh. Chlorzinklsg. umgesetzt u. dabei körnig-krystalline, neutrale Zn-Salze gewonnen. Die Ursache der unterschiedlichen Krystallform lag in der B. von Alkaliseifen, die als Schutzkolloid wirken. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **112**. 37—56. Halle, Lab. f. angew. Chem.) SIEBERT.

Fr. L. Hilbert, *Die Öle von Seetieren und ihre Beziehungen zur Gerberei.* Eingehende Schilderung der einschlägigen Öle, ihrer Kennzeichen, Gewinnung, Verwendung u. ihrer Veredelungsprodd., insbesondere *Moellon* u. *Degras*, deren Darst. u. Chemie besonders berücksichtigt sind. (Le Cuir Technique **17**. 6—10. 33—34. 66—68. 152—53. 230—31. 292—94. 312. 1925.) HELLER.

O. Wien, *Die Erzeugung von modernen Phantasiegerüchen in Toiletteseifen.* Für den Seifensieder empfiehlt sich die Verwendung halbfertiger Mischungen des Handels. Beispiele. (Seifensieder-Ztg. **53**. 434—36.) HELLER.

Karl Braun und **Hans Nast**, *Zur Bleichung von Kern- und Schmierseifen.* Beschreibung einer Reihe von Großverss., aus denen die Überlegenheit der oxydativen Bleichverff. hervorgeht. Aber die Art des Fettansatzes ist von großer Bedeutung. (Seifensieder-Ztg. **53**. 431—33. 450—51. Berlin.) HELLER.

E. T. Webb, *Moderne Seifenfabrikation.* (I. u. II. vgl. Chem. Trade Journ. **77**. 59; C. **1925**. II. 1497.) III. Sieden und Praxis am Kessel. IV. Krücken, Abrichten und Kühlen. V. Schneiden und Trocknen. VI. Ausbeuteberechnung und Kalkulation. VII. Die Erzeugung trockner Seifen. VIII. Toiletteseifen IX. Rasierseifen. X. Schmierseifen. XI. Nachtrag. (Chem. Trade Journ. **77**. 89—90. 151—52. 179 bis 180. 205—06. 263—64. 293—95. 357—58. 321—23. 411—13. 445—46. 473—74. 507—08. 561—62. 619—20. 1925.) HELLER.

Welwart, *Fettspalter, Fettlöser, Netz- und Egalisiermittel.* Solche werden erhalten durch Sulfonierung von Anthracen, von mehrkernigen aromat. KW-stoffen oder naphthalinsulfosaurem Na in Ggw. von Alkoholen, Ricinusöl oder anderer Stoffe. (Seifensieder-Ztg. **53**. 436. Wien IX.) HELLER.

Géza Schay, *Die Beziehungen zwischen den Fettkonstanten.* Mathemat. Ableitung der Lundschen Gleichungen mittels der Gesetze der Additivität der Atomvoll. u. der Atomrefraktionen. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 729—31. Budapest, Königl. chem. Landesinstitut.) HELLER.

Alfred Schwicker und **Géza Schay**, *Über die Refraktion bromierter Fette.* An 13 Fetten ausgeführte Bestst. der Br-Zahl nach WINKLER sind zu den Refraktionen der bromierten Stoffe bei 40° in Beziehung gesetzt. Es gilt annähernd die Gleichung $n = 1{,}4816 - 0{,}00013\, N + 0{,}000667\, B$, worin n = Refraktion der bromierten Fette, N = VZ. u. B = Bromzahl ist. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 731—32. Budapest, Königl. chem. Landesinstitut.) HELLER.

E. Rupp und **W. Brachmann**, *Zur Bromzahlbestimmung der Fette.* Studien über die Winklersche Methode. Die Bromdampfatmosphäre ist sehr photoreduktionsempfindlich. Um die Tension des Br nach Möglichkeit herabzusetzen, verwenden Vff. eine $^1/_5$-n. Lsg., enthaltend 5,5674 g $KBrO_3$ u. 200 g KBr im l. Die Ergebnisse hiermit sind gut u. denen nach MANCHOT-OBERHAUSER u. nach BOLLER (Dissertation Gießen 1923) überlegen. (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 155—60. Breslau, Univ.) HELLER.

Charles Edouard Joseph Beun, Frankreich, *Herstellung von Körnern aus Mehl von Körnerfrüchten, die zur Herstellung von Ölen und Fetten dienen.* Dem in der üblichen Weise hergestellten Mehl werden durch Einspritzen Fll., Lsgg. o. dgl. einverleibt. (**F. P. 602640** vom 3/11. 1924, ausg. 23/3. 1926.) THIEL.

Hippolyte Marcel Lamy-Torrilhon, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zur Vorbereitung ölhaltiger Körnerfrüchte für die Ölextraktion.* Die Körner werden zunächst von jeder Feuchtigkeit befreit, dann wird eine bestimmte Menge W. zugesetzt; hier-

durch wird erreicht, daß die Enthülsung u. Zerkleinerung der Körner erleichtert wird. Der dazu benutzte App. besteht im wesentlichen aus einer heizbaren mit Absaugevorr. versehenen Schnecke. (**F. P. 603 629** vom 17/12. 1924, ausg. 20/4. 1926.) THIEL.

Émile André André, Frankreich, *Behandlung ölhaltiger Körper.* Aus den Körnern werden das Öl, die Schleimstoffe sowie die phosphorhaltigen u. Eiweißstoffe durch Pressen der gepulverten Körner, ein unl. Lösungsm. oder beide Mittel gewonnen. (**F. P. 606 109** vom 13/11. 1925, ausg. 8/6. 1926.) KAUSCH.

Giacnito Ravinetti, Italien, *Reinigung von Fettstoffen* mittels durch elektr. Entladungen erzeugter oxydierender Gase (Stickoxyden) in fein verteiltem Zustande kurz nach ihrer B. (**F. P. 606 079** vom 9/11. 1925, ausg. 7/6. 1926. It. Priorr. 18/11. 1924 u. 15/4. 1925.) KAUSCH.

Eugène Foray, Frankreich, *Raffinieren von Oliven- und anderen Speiseölen* durch Neutralisation ihrer freien Fettsäuren bei 50° durch Na_2CO_3 oder K_2CO_3, worauf die M. unter Zusatz von 0,1% MnO_2 erhitzt u. gerührt wird. (**F. P. 605 389** vom 17/10. 1925, ausg. 25/5. 1926.) KAUSCH.

S. Cabot, Jamaica Plain, Mass., *Polymerisation von Ölen.* Man erhitzt die Öle, während sie in einem nichtflüchtigen Lösungsm. dispergiert sind, das an sich nur zum geringen Teile polymerisiert. (**E. P. 250 538** vom 10/2. 1926, Auszug veröff. 16/6. 1926. Prior. 10/4. 1925.) KAUSCH.

Raoul Maxime Berline, Frankreich, *Nutzbarmachen unverseiften Fettes bei der Seifenherstellung.* Das unzersetzte Fett wird mit Seifenlauge erhitzt, gerührt u. zentrifugiert. (**F. P. 603 790** vom 22/12. 1924, ausg. 22/4. 1926.) THIEL.

C. W. Fulton und **H. W. Hutton**, Glasgow, *Reinigungsmittel.* Man emulgiert Seife erzeugendes Öl oder Öle mit zwei oder mehr sulfonierten, Seife erzeugenden Ölen, neutralisiert die sulfonierten Öle durch Ätzalkali u. verseift die anderen. (**E. P. 249 912** vom 6/12. 1924, ausg. 29/4. 1926.) KAUSCH.

Reinhold Korselt, Zittau i. Sa., *Herstellung von Sauerstoff entwickelnden Zusätzen für Wasch- und Badewässer,* dad. gek., daß man einen Katalysator mit einer teigartigen oder fl. Seife umhüllt, die M. trocknet u. nach entsprechender Körnung mit dem O_2-Träger vermischt. — Das Freiwerden des O_2 bezw. die Einw. des Katalysators auf den O_2 abgebenden Stoff erfolgt nur nach Maßgabe der langsamen Löslichkeit der den Katalysator umhüllenden Seifenkügelchen in dem W. Das trockene Prod. läßt sich haltbar aufbewahren. Man vermischt z. B. fein zerriebenes $KMnO_4$ mit einer teigförmigen neutralen Seife u. vermischt die M. mit trockenem Na_2CO_3. Nach Körnung des grauen, trockenen Pulvers, fügt man am nächsten Tage unter innigem Mischen *Perborat* hinzu u. verpackt sofort. (**D. R. P. 425 905** Kl. 30 h vom 9/8. 1922, ausg. 25/2. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Nathan Sulzberger, New York, *Nichtriechende Phenolseife,* bestehend aus einer Seife, die Phenolester einer Fettsäure von mehr als 11 C-Atomen (Phenylstearat) u. gegebenenfalls Adrenalin enthält. (**A. P. 1 585 434** vom 15/3. 1923, ausg. 18/5. 1926.) KAUSCH.

XVIII. Faser- und Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

H. Postl, *Asbestine.* Vf. bespricht die Gewinnung u. Aufarbeitung des bei Rechnitz vorkommenden Asbests, der in die Gruppe *Amiant* gehört, u. die Verwendung der *Asbestine* in der Papierfabrikation. (Papierfabr. **24**. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 398—402. Biedermannsdorf b. Wien.) BRAUNS.

Fritz Hoyer, *Die Turbinenpumpe in der Papierindustrie.* (Papierfabr. **24**. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 381—84. Cöthen.) BRAUNS.

Helmer Roschier, *Über das Füllen und Leimen des Papiers.* Theoret. Betrachtungen über das Füllen des Papiers mit Ton bezw. Chinaclay. An Hand zahlreicher Verss. über die Adhäsion von Füllstoff u. Faser bei Ggw. von Tonerdesulfat unter den verschiedensten Bedingungen findet Vf. mit steigender Konz. des Papierbreis ein Steigen der Füllstoffausbeute. Bei steigendem Zusatz von Tonerdesulfat u. damit stärker werdender Acidität des Bades unter sonst gleichen Bedingungen steigt auch die Füllstoffausbeute bis 4—5$^0/_0$ Sulfatzusatz, um dann fast konstant zu bleiben. Bei konstantem Tonerdesulfatzusatz aber variablem p_H-Wert steigt mit fallender Wasserstoffionenkonz. bis $p_H = 7$ die Füllstoffausbeute um 15—20$^0/_0$. Bei gleichbleibender p_H u. zunehmendem Tonerdesulfatgehalt nimmt die Füllstoffausbeute zu u. erreicht bei 6—8$^0/_0$ Tonerdesulfat ihr Maximum. Eine Vorbehandlung des Füllstoffes mit NH_3 bewirkt keine wesentliche Steigerung der Ausbeute. Ein Zusatz von Stärke als Gel erhöht die Füllstoffausbeute, während klares Stärkesol ohne Einfluß ist. Gleichbleibender Harzleimzusatz bei steigendem Sulfatgehalt ist von geringem Einfluß, während Na-Silicat infolge seiner alkal. Rk. die Ausbeute erhöht. Ein Mahlen des Zellstoffs erhöht die Füllstoffausbeute. Bei verschiedener Feinheit der Füllstoffteilchen steigt mit der Größe der Teilchen auch die Ausbeute. Talkum zeigt im Vergleich mit Chinaclay eine beträchtliche Zunahme der Ausbeute. Aus seinen Verss. folgert Vf., daß die Füllstoffteilchen teils mechan. zurückgehalten werden, teils durch Ausfällen des Tonerdehydrats u. Harz mitgerissen u. auf der Faser fixiert werden. Absorption spielt nur eine untergeordnete Rolle beim Füllen. Vf. schlägt eine Normalisierung der Füllstoffe nach ihrem Dispersitätsgrad vor. (Papierfabr. **24**. Verein der Zellstoff-u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 348—50. 363—65. 384—88.) BRAUNS.

Fritz Arledter, *Über Papierleimung im Stoff.* Vf. berichtet über einen nach seinen Vorschriften hergestellten Harzleim für die Papierfabrikation. (Zellstoff u. Papier **6**. 259—60. Köln-Kalk.) BRAUNS.

A. Beyer, *Verbesserung der Lichtechtheit von auf Papier angewandten Farbstoffen.* Vf. definiert zunächst den Begriff der Lichtechtheit, die abhängig ist von der Konst. les Farbstoffs, der Natur der Faser, des Färbeprozesses, der Fixierung des Farbstoffs ı. der Beizung, der Art u. Dauer der Lichteinw. u. der Temp. Die Wrkg. des Lichtes beruht darauf, daß die für den Farbstoff gefährlichen Strahlen ähnliche Schwingungen haben wie die Atome in den Farbstoffmoll. Die ultravioletten Strahlen sind die aktivsten. Die gesteigerte Rk.-Fähigkeit der Moll. bei Ggw. von Licht tritt besonders bei Ggw. von Feuchtigkeit u. O ein, wobei sich eine Peroxydverb. des Farbstoffs bildet, wie das Blauwerden von KJ-Stärkelsg. zeigt. Der Rk.-Mechanismus des Verblassens des Farbstoffs durch Oxydation kann in 3 Stufen erfolgen: 1. nach MUMM über Wasserstofftrioxyd; 2. OOH- u. OH-Ionen geben mit dem Farbstoff einen Wasserstoffperoxydkomplex der Zus. $X<^{OH}_{OOH}$ oder bei Ggw. von H˙ $X<^{H}_{OOH}$; 3. die Wasserstoffperoxydverbb. zerfallen in Phenol, Aldehyd, Säuren u. O, der wiederum Peroxydverbb. gibt oder die Wasserstoffperoxyde verlieren W. unter B. von Peroxyden vom Typus $X<^{O—O}_{H\ \ H}>X$ (X = Farbstoff + Faser + Beize). Um also die Echtheit zu erhöhen, nd folgende Punkte zu beachten, die Vf. im einzelnen erörtert: 1. Das Fernhalten on W. u. O, 2. Verminderung der Ionisation des W., 3. Verhinderung der B. von aktivem durch Eliminierung von Katalysatoren oder Zufügen von Antikatalysatoren, 4. Vereidung der B. von Peroxyden u. sekundären Valenzen des Farbstoffs, der Faser u. er Beize durch Veränderung der Konst. des zu färbenden Materials vor dem Färben ler der B. von Komplexen nach dem Färben. 5. Stabilisierung des Wasserstoffperoxydrbstoffkomplexes durch Abspaltung von W., B. weiterer Komplexe, Fernhalten von eschleunigern oder Zugabe von Stabilisatoren; 6. B. von Peroxydfarbstoffen. (Paper Trade Journ. **82**. Nr. 21. 53—60.) BRAUNS.

Fritz Arledter, *Wiedergewinnungsanlagen für Fasern und Füllstoffe aus den Abwässern.* Es wird eine Vorr. beschrieben, die unter Anwendung eines Vakuums die Fasern von den anhaftenden Luftbläschen befreit u. sie dadurch zum raschen Absitzen bringt. (Zellstoff u. Papier **6**. 260—61. Köln-Kalk.) BRAUNS.

Oskari Routala und **Johan Sevón**, *Über den Einfluß der verkürzten Vorkochzeit auf die Beschaffenheit des Sulfitzellstoffes.* **Vff.** finden bei einer Reihe von Laboratoriumskochverss., daß, wenn man genügend lange Zeit kurz oberhalb 100° verweilt, wobei infolge der beschleunigten Diffusionsgeschwindigkeit eine schnelle Durchtränkung des Holzes mit der Lauge erzielt wird, eine Fehlkochung auch mit kurzer Vorkochzeit nicht zu befürchten ist. (Zellstoff u. Papier **6**. 257—59. Helsingfors, Finnland.) BRA.

A. Jaeckel, *Ziehen von Celluloidgegenständen.* Nach Besprechung des Unterwasserziehens, seiner Vor- u. Nachteile empfiehlt Vf. die Verwendung von elektr. geheizten Celluloidpressen, die das Ziehen von poliertem Material u. eine gleichmäßige Wärmeregulierung gestatten. (Gummi-Ztg. **40**. 2175—77. Berlin-Waidmannslust.) BRAUNS.

H. Wenzl, *Ein Schnellprüfer zur Ermittlung des wirksamen Chlors in Hypochloritlösungen und Chlorbleichflotten.* Vf. bespricht einen App., bestehend aus einem graduierten Tropftrichter, Reaktionskölbchen u. Quecksilbermanometer, der es gestattet, durch Messen des bei der Einw. von H_2O_2 auf Hypochloritlsgg. entstehenden O die Wirksamkeit derselben zu bestimmen. (Papierfabr. **24**. Frankfurt a. M., Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 406—07.) BRAUNS.

H. E. Wahlberg, *Bestimmung des α-Cellulosegehalts in Kunstseidecellulose.* Vf. prüft die Best.-Methoden von WAENTIG u. JENTGENS u. entscheidet sich für letztere, da sie gut übereinstimmende Werte gibt, wenn zur Best. stets die gleiche Menge von 3,75 g angewandt u. die Probe durch Kneten u. Rühren gleichmäßig mit Lauge durchtränkt u. sofort zerfasert u. nach dem Stehen der vorgeschriebenen Zeit die Fl. nach dem Verdünnen auf ein Jenaer Glasfilter abgesaugt wird, das nach jeder Best. zu reinigen ist. Der Feuchtigkeitsgehalt wird an einer zweiten Probe des lufttrockenen Materials bestimmt u. änderte sich bei den einzelnen Proben nach mehrwöchigem Lagern nicht. (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 398.) BRAUNS.

William H. Mason, Laurel, Mississippi, *Niedertemperaturexplosionsverfahren zur feinen Zerteilung von Holz u. dgl.* Man führt das Holz in eine Hochdruckkammer u. dann h. W. oder Dampf, dann ein komprimiertes Gas bei einem Druck, der höher als der des Dampfes oder h. W. ist, ein u. läßt die Beschickung durch einen verhältnismäßig engen Auslaß, wobei das Holz fein zerteilt wird. (**A. P. 1 586 159** vom 24/9. 1924, ausg. 25/5. 1926.) KAUSCH.

Judson A. de Cew, New York, *Leimen von Cellulosefasern.* Man mischt den Papierstoff kontinuierlich mit einer Harzleimemulsion in der Jordanmaschine. Die Papierfasern werden vor diesem Mischen mit $Al_2(SO_4)_3$ behandelt. (**A. P. 1 585 469** vom 15/12. 1925, ausg. 18/5. 1926.) KAUSCH.

Jakob Janser, Wien, *Herstellung eines Isoliermittels.* Man überzieht gewöhnliches oder vorher imprägniertes Papier beiderseitig mit einer Caseinalkalilsg. u. läßt trocknen; das so behandelte Papier eignet sich zum Isolieren gegen Elektrizität u. W. (**Oe. P. 103 333** vom 21/10. 1921, ausg. 10/5. 1926.) FRANZ.

Société Cotonex (Établissements Menageois Mandinaud & Cie.), Frankreich, *Extraktion von Cellulose aus Lumpen u. dgl.* Die Lumpen werden mechan. ausgelaugt, worauf man sie einer Bleichung aussetzt. (**F. P. 606 194** vom 13/2. 1925, ausg. 9/6. 1926.) KAUSCH.

W. Schulz, Lichterfelde-West, *Kunstseide.* Als Fällbad für Kupferoxydammoniakcellulose beim Streckspinnverf. wird eine NH_3-Lsg. bei 60—95° u. (oder) als

kürzeste Entfernung von 1,5 angewendet. (**E. P. 249 845** vom 13/3. 1926, Auszug veröff. 5/6. 1926. Prior. 26/3. 1925.) KAUSCH.

Viskose A.-G., Deutschland, *Kunstfäden.* Zum Reinigen u. Waschen der Kunstseide auf Spulen oder Trommeln rollt man sie in einem (alkal.) Bade ab u. dann wieder in einer Waschfl. auf. (**F. P. 605 762** vom 7/11. 1925, ausg. 1/6. 1926. D. Prior. 14/11. 1924 [CARL BECKER u. ARNOLD BERNSTEIN].) KAUSCH.

N. V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek, Holland, *Flache, mehr oder weniger hohle Kunstfäden.* Man verwendet Spinnlsgg., die Gase entwickelnde Stoffe (Carbonate) enthalten, sowie schwache (entweder schwachsaure oder auf niederer Temp. befindliche) Fällbäder. Die gebildeten Fäden werden durch ein entsäuerndes Bad u. über eine Fläche entlanggeführt. (**F. P. 605 900** vom 9/11. 1925, ausg. 3/6. 1926. D. Prior. 15/12. 1924.) KAUSCH.

Eastman Kodak Company, übert. von: **William R. Webb**, Rochester, New York, V. St. A., *Celluloseäthermischungen.* Man vermischt eine in W. unl. Äthylcellulose mit etwa 10% des Gewichts ($p_H = 7$) der Äthylcellulose mit einem anorgan. Alkali, wie NaOH, u. den üblichen Lösungsmm., mit dieser Lsg. erhält man Filme, die auch bei längerem Erhitzen auf 65° ihre Biegsamkeit behalten. (**A. P. 1 583 709** vom 20/6. 1925, ausg. 4/5. 1926.) FRANZ.

A. Bartels, Harburg, Elbe, *Herstellung eines für die Erzeugung von Kunsthornmassen besonders geeigneten Caseins* nach D. R. P. 391352, dad. gek., daß feuchtes Casein (Quark oder angefeuchtetes Handelscasein oder Mischungen beider) gegebenenfalls in Mischung mit Füll- u. sonstigen Zusatzmitteln durch Pressen oder Kneten unter Anwendung von Wärme in eine zusammenhängende M. übergeführt u. darauf der Behandlung nach dem Hauptpatent 391352 unterworfen wird. — Man kann hiernach völlig gleichmäßige Caseinmischungen mit mehr als 70% Füllstoffen herstellen. (**D. R. P. 429 546** Kl. 39a vom 10/6. 1917, ausg. 3/6. 1926. **Zus. zu D. R. P. 391 352; C. 1924. I. 2038.**) FRANZ.

Deutsche Kunsthorn-Gesellschaft m. b. H. und **Julius Schlinck**, Hamburg. *Herstellung plastischer, hornartiger Massen aus Eiweiß oder eiweißhaltigen Stoffen,* dad. gek., daß diesen Stoffen zum Zweck der Härtung vor oder nach der Plastifizierung verd. Lsgg. von *Formamid* oder *Acetamid* oder Mischungen aus beiden zugesetzt werden. — Formamid u. Acetamid wirken zunächst plastifizierend auf Eiweißstoffe, der Härtungsprozeß geht so langsam vor sich, daß die Plastifizierung der Eiweißstoffe hierdurch nicht gestört wird. (**D. R. P. 429 525** Kl. 39b vom 21/10. 1924, ausg. 27/5. 1926.) Fz.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

P. Lebeau, *Die Gase und Verkokungsergebnisse der fossilen Brennstoffe.* (Bull. Soc. Chim. Belgique **35**. 47—74. — C. **1926**. I. 278.) BÖRNSTEIN.

A. G. Fieldner, *Verkokung von Kohle bei niedriger Temperatur.* (Vgl. S. 847.) Vf. bespricht, z. T. mit Anführung der Betriebsergebnisse, den bei der A.-G. Gelsenkirchen ausgeführten Drehofen nach FELLNER-ZIEGLER, den Drehofen von STINNES, den „F u s i o n"-Drehofen, ähnlich dem Thyssenschen, bisher nur als kleine Versuchsanlage zu Middlewich ausgeführt, u. die Öfen mit Innenheizung, welche in der Regel keine beweglichen Teile besitzen. Ferner wird das Verf. u. der Ofen von MACLAURIN beschrieben, bei dem gesiebte Stückkohlen oder Briketts verwendet u. durch die mittels Einblasen von Luft erzeugten h. Gase direkt erhitzt werden (ein Versuchsapp. ist in Glasgow aufgestellt) u. die Anlage von HOOD-ODELL, die mit gepulverter Braunkohle arbeitet u. daher wesentlich kürzere Verkokungszeit bedingt als bei Stückkohlen. (Amer. Gas Journ. **124**. 499—501.) WOLFFRAM.

M. Dolch, *Zur Kenntnis des Blähgrades backender Kohlen, mit besonderer Berücksichtigung der geologischen und tektonischen Lagerungsverhältnisse.* (Nach Versuchen von **W. Streng.**) Die Unters. des Treibvermögens von Kohlen des gleichen Lagers

aber von verschiedenem Inkohlungsgrade bestätigt FISCHERs Anschauung über den Einfluß von Öl- u. Festbitumen u. ihre Abhängigkeit vom geolog. Alter, sowie die Abhängigkeit des Blähgrades backender Kohlen vom geolog. Alter. Bei der Verkokung in Tiegeln aus verschiedenem Material unter sonst gleichen Bedingungen fand sich der Blähgrad in Tiegeln aus Ni u. Pt annähernd gleich, im Porzellantiegel erheblich höher. Bei einer Verlangsamung des Temp.-Anstiegs durch Verwendung gröberer Kohlen u. größerer Mengen sinkt der Blähgrad im Porzellantiegel rasch; ebenso bei Verschwelung der Kohle statt der Hochtemp.-Verkokung. Gewachsene Kohle zeigte geringere Blähgrade als gepulverte; nur bei Verkokung der letzteren wurden Werte gewonnen, die für eine ziffernmäßige Bezeichnung des Blähgrades verwendbar sind. (Brennstoffchemie **7**. 199—203. Klosterneuburg-Wien.) BÖRNSTEIN.

G. Stadnikow und **Nina Proskurnina**, *Ein Beitrag zur Abgrenzung der Begriffe Steinkohle, Braunkohle und Torf.* Vff. benutzen zur Unterscheidung die verschieden große Fähigkeit, Fe_2O_3 aus verd. $FeCl_3$-Lsg. zu adsorbieren. In guter Übereinstimmung der Versuchsergebnisse beträgt diese Fähigkeit auf 1 kg Brennstoff gerechnet bei *Steinkohle* nicht mehr als 4 g Fe_2O_3, für *Braunkohlen* 10—15 u. für *Torf* mehr als 25 g Fe_2O_3. (Brennstoffchemie **7**. 197—99. Moskau, Karpows-Institut für Chemie.) BÖRNSTEIN.

Harald Nielsen, *Öl aus Kohle.* Vf. bespricht die z. Zt. in Frage kommenden Verff., nämlich 1. Dest. bei niedrigen Tempp. bis etwa 550°, 2. Berginprozeß, 3. Kombination der Verff. 1 u. 2 durch Dest. der Rohkohle, Erzeugung von CO u. H_2 aus dem Koks u. Umwandlung dieser beiden Gase in fl. KW-stoffe durch Katalyse (FRANZ FISCHER, TROPSCH, Badischer Prozeß). Die nach den einzelnen Verff. aus verschiedenen engl. Kohlensorten erhaltenen Öle hat Vf. einer eingehenden Unters. unterworfen, deren Ergebnisse ausführlich dargestellt werden. (Gas Journ. **174**. 591—92. 650 bis 653.) WOLFFRAM.

Erich Fleischmann, *Über die Ermittlung der Urteerausbeute im Aluminiumschwelapparat.* An das Ende des Gasabzugsrohrs der Al-Retorte wird durch ein zwischengeschaltetes Cu-Röhrchen mit Gasrohrabzweigung ein in Zehntel-ccm geteiltes Zentrifugiergläschen als Vorlage befestigt, in dem die Ausbeute u. das spezif. Gewicht des Teers u. nach Auffüllung mit Bzl. u. Zentrifugieren auch sein Wassergehalt bestimmt werden kann. (Brennstoffchemie **7**. 186—87. Mülheim-Ruhr.) BÖRNSTEIN.

Stephan, *Kohlenwassergaserzeugung im Generator und ihre Verwendung in der Gasversorgung.* Bei der Erzeugung von Kohlenwassergas werden unter Verwendung von Kohle als Ausgangsmaterial die Vorgänge der Schwelung, bezw. Entgasung u. Vergasung unter Vermeidung von Zwischenförderung u. Ausnutzung der Kokswärme, der fühlbaren Wärme der erzeugten Gase, der Abwärme usw. im Generator vereinigt. Die Apparate der A.-G. für restlose Vergasung, von BAMAG-MEGUIN, KREISA, PINTSCH, DINGLER werden kurz beschrieben. Teercarburation, Zwischenkoksgewinnung, der erforderliche Wärmeaufwand, die wünschenswerte Beschaffenheit der Kohlen, die von den verschiedenen Firmen gebotenen u. die als wünschenswert befundenen Gewährleistungen werden eingehend besprochen. Die in den verschiedenen Starkgaserzeugungsanlagen erreichten Wert- u. Erfolgszahlen werden zusammen- u. denjenigen des Mischgasbetriebes u. der Kohlenwassergaserzeugung mit Koksgewinnung unter krit. Würdigung gegenüber gestellt. (Gas- u. Wasserfach **69**. 521—26. München.) WOLFFRAM.

E. L. Hall, *Fabrikation von Benzol für den Motorbetrieb.* Verf. der Gewinnung u. Reinigung von Bzl. bei der Portland Gas Light and Coke Company. (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 289—92. Portland, Ore.) BÖRNSTEIN.

Georg Weißenberger, *Studien über Gaswaschung.* (Vgl. S. 848.) Verh. des mit Tetralin gewonnenen *Bzl.*-Vorerzeugnisses bei der Dest. auf Gaswerk u. Kokerei, Verh. des Tetralins als Waschmittel gegenüber Teer, Naphthalin, sowie bei direkter Kühlung, Beschaffenheit des Tetrabenzols u. Verlust durch Verdunstung. Es wird festgestellt,

daß das Tetralin sich als Mittel zur Auswaschung des Bzl. sehr günstig verhält. Bisher noch nicht verwertet sind jedenfalls seine selektiven Eigenschaften, z. B. Trennung von Bzn. u. Bzl. von CS_2, des o-Xylols von seinen Isomeren usw., nur bei der Raffination des Braunkohlen-Bzn. wird davon Gebrauch gemacht. (Gas- u. Wasserfach **69**. 528—31. 549—54. Wien.) WOLFFRAM.

Hermann Hullen, *Die Bestimmung des Druck- und Temperaturverlaufes im Formzeug einer Braunkohlenbrikettpresse.* Die mathemat. Entww. der Arbeit können auszugsweise nicht wiedergegeben werden. (Braunkohle **25**. 8—12. Magdeburg.) BÖRN.

D. Stavorinus, *Das Cottrell-System für Gasreinigung mittels Elektrizität.* Geschichtlicher Überblick über die Verwendung von Elektrizität zur Entnebelung u. zur Gasreinigung; prakt. Erfolge wurden erst von COTTRELL durch Benutzung von hoch gespanntem Gleichstrom u. die von MÖLLER wesentlich veränderte Elektrodenform erzielt. Angesichts der zunehmenden Verwendung des COTTRELL-MÖLLER-Systems auf amerikan. Gaswerken zur Abscheidung von Teer aus dem Rohgas, vor allem zur Entfernung der lästigen Teernebel aus carburiertem Wassergas, gibt Vf. eine ausführliche Darst. der Grundlagen des Verf., der hauptsächlichsten Bauarten unter besonderer Berücksichtigung der für Gaswerke in Frage kommenden, der Betriebsweise u. der bei der Ausscheidung von Teer erzielten techn. u. wirtschaftlichen Ergebnisse. (Het Gas **46**. 258—63. Amsterdam, Westergasfabriek.) WOLFFRAM.

Hermann Becker, *Die elektrische Entteerung des Braunkohlen-Generatorgases.* Bei dem, nach Pat. COTTRELL-MÖLLER arbeitenden Lurgiverf. werden Teer u. Öl durch hochgespannten elektr. Strom von 50000—55000 Volt ausgeschieden. Die Entteerung erfolgt, je nach den örtlichen Bedingungen, in einer oder zwei Stufen, die erste entfernt allen Teer, die zweite die durch Abkühlung nebelförmig ausgeschiedenen Leichtöle. In der Betriebsanlage der Wolfener Farbenfabrik der I. G. Farbenindustrie A.-G. wurde eine Teerausbeute erzielt, die um 30% höher war, als bei den bisher üblichen Verff., außerdem wurden noch rund 23% der Gesamtausbeute an Leichtölen gewonnen. Das Gas erwies sich als vollkommen rein, der Kraftbedarf als gering. (Braunkohle **25**. 189—95. Köln.) BÖRNSTEIN.

J. Herzenberg und **S. Ruhemann**, *Über das blaue Öl des Braunkohlenteers.* (Braunkohle **25**. 149—52. 174—80. — C. **1926**. I. 1336.) BÖRNSTEIN.

Ter-Ghazarian, *Die Erdölvorkommen auf der Insel Sachalin.* (Petroleum **22**. 707—10. Berlin.) BÖRNSTEIN.

S. D. Kirkpatrick, *Chemische Apparatur einer Ölraffinerie.* Beschreibung der modern eingerichteten Erdölraffinerie der Pierce Petroleum Corporation in Sand Springs. (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 270—72.) BÖRNSTEIN.

Arthur L. Davis, *Absorptionsöl für Naturgasolin.* Unterss. über die Eignung der niederen Paraffine zur Absorption von Gasolin aus Naturgas, gemessen am Dampfdruck der entstehenden Lsgg. bei Anwendung verschiedener Gasolingehalte des Gases. (Oil Gas Journ. **24**. Nr. 50. 92. 121—24. Okmulgee, Okla.) BÖRNSTEIN.

Emeryk Kroch, *Über die Beziehungen zwischen dem spezifischem Gewicht des Gasolins und der Ausbeute von Gasolinanlagen.* Vf. stellt eine Näherungsgleichung auf, nach der sich aus dem spezif. Gewicht der aus Erdgas gewonnenen Gasoline die Größe der Ausbeute errechnen läßt. (Petroleum **22**. 712—13. Paris.) BÖRNSTEIN.

William H. Kobbé, *Härten von Holz mit Schwefel.* Imprägnieren mit geschmolzenem *S* macht Holz fester u. widerstandsfähig gegen Säuren u. Fäulnis. Das Imprägnieren wird beschrieben. (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 354—56. New York City.) JUNG.

A. Ludlow Clayden, *Antiklopfwirkung natürlicher Gasoline.* Die vergleichenden Messungen werden mit dem Midgley-Instrument ausgeführt. (Oil Gas Journ. **24**. Nr. 50. 74. Philadelphia.) BÖRNSTEIN.

M. Barash, *Ein Beitrag zum Studium des Verkokens der Kohlen und Vorschlag einer Normalmethode für die Bestimmung der Backfähigkeit der Kohle.* Um die Backfähigkeitszahl einer Kohlensorte zu bestimmen, schlägt Vf. vor, die Kohlenprobe schrittweise zu zerkleinern, so daß sie bei möglichst wenig Staubbildung ein 90-Maschensieb passiert, dann ein nicht backendes Material (Elektrodenkohle) auf die Feinheit eines 60-Maschensiebes zu zerkleinern u. davon den Anteil, der von dem 90-Maschensieb zurückgehalten wird, mit der Kohlenprobe in verschiedenen Verhältnissen u. in Mengen von ca. 2 g sorgfältig zu vermischen. Proben dieser Gemische von je 1 g Gewicht werden in Quarzröhren gefüllt u. im entsprechend konstruierten, elektr. geheizten Quarzofen genau 5 Min. auf 500° erhitzt, im Exiccator gekühlt u. dann auf blanke metall. Unterlage entleert. Die Menge des entstandenen Staubes wird bestimmt u. die zusammenhängende M. mit den Fingern auf ihre Zerdrückbarkeit geprüft. Durch Änderung des Mischungsverhältnisses wird die geringste Menge (x) an Elektrodenkohle ermittelt, mit der noch ein zusammenhängender Kuchen erzielt wird. Das Verh. der Kohle zur Elektrodenkohle 1 : x stellt die gesuchte Backfähigkeitszahl dar. Vorher ist der Gehalt flüchtiger Verbb. in der Kohle allein im gleichen App. bei 800° zu bestimmen. Behandlung der Kohle mit Lösungsmm. (Pyridin, CCl_3H) oder der oxydierende Einfluß der Luft auf dieselbe verringern die Backfähigkeit in einem mit der Dauer der Einw. wachsenden Grade. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T. 151—60. Manchester, West's Gas Improvement Co.) BÖRNSTEIN.

B. Laing, Hattfield, und **H. Nielsen**, London, *Reinigung roher kohlenstoffhaltiger Stoffe von Schiefern, Steinen u. dgl.* Man unterwirft die Stoffe vor der nassen oder trockenen Reinigung einer Hitzebehandlung bei 250—350°. Hierdurch wird die D. der reinen Kohle im Verhältnis zu der D. der Verunreinigungen herabgedrückt. (**E. P. 250 291** vom 27/11. 1924, ausg. 5/6. 1926.) KAUSCH.

Ludwig Meyer, Bochum, *Grubenlampe mit Schlagwetteranzeigevorrichtung, bei der von der Flamme der Grubenlampe ein Schmelzkontakt nur beim Auftreten von Grubengasen geschmolzen wird, der ein Auslöschen der Grubenlampenflamme veranlaßt*, dad. gek., daß 3 Kontakte mit verschieden hohem F. im Bereich der Flamme liegen, von denen jeder bei seinem Schmelzen eine gemeinsame elektromagnet. Auslöschvorr. der Flamme u. eine Klingel zum Ansprechen bringt, um ein sichres Ansprechen der Schlagwetteranzeigevorr. zu bewirken u. um feststellen zu können, welche Wärmegrade durch die Grubengase veranlaßt worden sind, so daß deren Prozentgehalt in der Luft bestimmt werden kann. — Die Schmelzkontakte können für jede über 40° liegende Temp. hergestellt werden. (**D. R. P. 429 142** Kl. 74 b vom 3/4. 1925, ausg. 19/5. 1926.) KÜHLING.

Marie Louise Isabel de Paniagua, Frankreich, *Brennstoff.* Man mischt k. einen festen, pulvrigen Brennstoff mit einem fl. Brennstoff u. einer wss. Lsg. eines Bindemittels, das eine gewisse Menge Na_2CO_3 enthält u. wasserbeständig ist. (**F. P. 606 197** vom 13/2. 1925, ausg. 9/6. 1926.) KAUSCH.

B. Wortman, London, *Brennstoff.* Man brikettiert Anthracit oder andere Kohle mit *Sulfitablauge*, nachdem man ihn durch ein Sieb von 6—10 Maschen auf den Zoll getrieben hat u. ihn auf nicht mehr als 3% Feuchtigkeitsgehalt getrocknet hat. Die geformten Briketts werden erhitzt u. dann abgekühlt. (**E. P. 250 206** vom 16/3. 1926, Auszug veröff. 9/6. 1926. Prior. 6/4. 1925.) KAUSCH.

Édouard Goutal und **Henri Hennebutte**, Frankreich, *Brennstoffbriketts großer Widerstandsfähigkeit.* Man mischt den porösen u. pulverigen Kohlen verschiedene Mengen eines Bindemittels, z. B. auf 550° erhitzter Holzkohle, ein teeriges Prod. bei, worauf man das Gemisch preßt u. auf etwa 600° erhitzt. (**F. P. 606 180** vom 9/2. 1925, ausg. 9/6. 1926.) KAUSCH.

Milon J. Trumble, Los Angeles, Californ., *Apparat zur Herstellung fester Brennstoffe aus natürlichen geringwertigen Kohlen*, bestehend aus einer Retorte, in die die Kohle eingeführt wird u. die dicht verschlossen werden kann. Durch das eine der Retortenenden ragt ein Ausziehrohr, dessen offenes Ende sich nahe dem anderen Ende der Retorte befindet. Durch ein Rohr wird Dampf in die Kohle eingeführt. Ein Kolben ist so angeordnet, daß er die Kohle in das offene Ende des Ausziehrohres zu drücken vermag. (**A. P. 1 586 131** vom 9/2. 1924, ausg. 25/5. 1926.) KAUSCH.

Urbana Coke Corporation, Urbana, Illinois, übert. von: **S. W. Parr** und **T. E. Layng**, Urbana, *Verkoken von Kohle.* Die Kohle wird in einer rotierenden Trommel auf eine Temp. von 20 oder 30° unter der Temp., bei der die Kohle plast. wird, vorgewärmt (zwischen 325 u. 450°) u. dann in einer Retorte zwischen 500 u. 600° verkokt. (**E. P. 249 886** vom 27/3. 1926, Auszug veröff. 5/6. 1926. Prior. 27/5. 1925.) KAUSCH.

P. Dvorkovitz, London, *Verkokung.* Zwecks Erzeugung von Hartkoks wird die Kohle zunächst vorerhitzt, wobei 50°/$_0$ der flüchtigen Stoffe entfernt werden, worauf der Rückstand in einem Koksofen bei einer 900° nicht übersteigenden Temp. verkokt wird. (**E. P. 249 901** vom 3/11. 1924, ausg. 29/4. 1926.) KAUSCH.

International Combustion Engineering Corporation, V. St. A., *Verkokung oder Vergasung von Brennstoffen.* In der unteren Verkohlungszone der (senkrechten) Retorte wird Brennstoff, der dorthin gelangt, mit oxyd. Gasen verbrannt. (**F. P. 605 731** vom 5/11. 1925, ausg. 1/6. 1926. A. Prior. 6/11. 1924.) KAUSCH.

Midland Coal Products Ltd. und **Charles Ingman**, England, *Brennstoffe.* Zwei Kohlensorten werden feingepulvert, gemischt, mit einem Bindemittel vermischt u. komprimiert. Darauf werden die Körper in einer senkrechten Retorte, in die sie oben eingeführt werden, verkokt. Unten wird Dampf u. Luft eingeführt. (**F. P. 605 702** vom 4/11. 1925, ausg. 1/6. 1926. E. Prior. 7/11. 1924.) KAUSCH.

Zeche Mathias Stinnes und **Anton Weindel**, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Zerlegung von Urteerphenolen*, 1. dad.gek., daß man die alkal. Lsgg. der Phenole mit organ. Lösungsmm. bei gewöhnlicher Temp. extrahiert. — 2. dad. gek., daß mehrere Lösungsmm. gleichzeitig angewendet werden. — 3. dad. gek., daß mehrere Lösungsmm. hintereinander angewendet werden, mit der Maßnahme, daß zuerst das am wenigsten Extrakt liefernde benutzt wird. — 4. dad. gek., daß man bei erhöhter Temp. arbeitet. — 5. dad. gek., daß der Extraktion die an sich bekannte Reinigung der Phenolatlauge mit absorbierenden Stoffen vorausgeht. — Die mit NaOH aus dem Urteerdestillat, Kp. 230—360°, extrahierten Phenole werden nach genügender Verd., so daß etwa eine 5—8°/$_0$ig. NaOH-Lauge vorliegt, nach dem Verf. des D. R. P. 387 375; C. **1924**. II. 403 mit absorbierenden Stoffen vorbehandelt u. so klare Phenolatlaugen erhalten. Diese werden vor der Ausfällung mit CO_2 oder Mineralsäure bei 15° oder schwach erhöhter Temp. erschöpfend extrahiert. Als Lösungsmm. eignen sich in W. nicht oder nur wenig l., zweckmäßig niedrig sd., wie Bzl., Ä., Chlf. oder Tetrachloräthan. Z. B. wird die verd. Phenolatlauge solange mit Bzl. extrahiert, bis der Auszug nur noch ganz schwach gefärbt ist. In ihm werden besonders labile u. oxydable Stoffe abgefangen, die vor allem die Lichtempfindlichkeit u. Zersetzlichkeit der Phenole bedingen. Alsdann wird die Phenolatlauge erschöpfend mit Ä. oder Tetrachloräthan extrahiert, worauf beide Extrakte bis etwa 180° abgetrieben werden. Diese hohe Temp. ist notwendig, um sämtliches Bzl. u. Ä. zu entfernen. Die Ausbeute an Bzl.-Extrakt beträgt 10,8°/$_0$, die an Ä.-Extrakt 20°/$_0$ bei einem Urteer aus Gasflammkohle des Ruhrgebiets. Beide Extrakte sind tief schwarz gefärbt u. gehen bei der Dest. im Vakuum mit dunkelroter Farbe über. In ihnen sind die färbenden u. übelriechenden Bestandteile der Gesamtphenole enthalten. Nach der Extraktion werden aus der rückständigen Phenolatlauge durch Absättigen mit CO_2 oder Ansäuern mit verd. Mineralsäure die noch gel. Phenole ausgefällt u. dann im Vakuum dest. Das Destillat

ist von hellgelber, nicht nachdunkelnder Farbe, angenehmem Geruch u. als *Desinfektionsmittel* verwendbar. Die Ausbeute an diesen *Phenolen* beträgt 68% der gesamten Urteerphenole. (**D. R. P. 425 666** Kl. 12 q vom 20/11. 1923, ausg. 24/2. 1926.) SCH.

Zeche Mathias Stinnes (Erfinder: **Adolf Correll**), Essen, Ruhr, *Verfahren zur Reinigung von Phenolen*, 1. dad. gek., daß man die Phenole in einem indifferenten, niedriger als jene sd. Lösungsm., wie Bzl., suspendiert u mit einer schwächeren als 90%ig. H_2SO_4 bei gewöhnlicher oder durch Kühlen erniedrigter Temp. unter Rühren behandelt, worauf nach Ablassen der Waschsäure die benzol. Lsg. der so vorgereinigten Phenole mit gasförmigem oder fl. NH_3 neutralisiert, mit W. nachgewaschen, das Lösungsm. abgetrieben u. das zurückbleibende Phenol in üblicher Weise im Vakuum dest. wird. — 2. dad. gek., daß die Neutralisation des mit H_2SO_4 vorgereinigten Phenols statt mit gasförmigem NH_3 mit anderen Säure bindenden Mitteln bewirkt wird mit der Maßnahme, daß solche Mittel zur Anwendung gelangen, die Phenole nicht oder nur in unvollkommenem Maße zu lösen vermögen. — Z. B. werden aus *Steinkohlenurteer* oder *Kokereiteer* abgeschiedene *Phenole* in der gleichen Menge Bzl. gel. u. bei 15°, zweckmäßig bei 35° nicht überschreitender Temp., mit 10% 86%ig. H_2SO_4 unter Rühren versetzt. Nach dem Ablassen der Waschsäure wird in die benzol. Phenollsg. gasförmiges NH_3 eingeleitet bis zur deutlich alkal. Rk. Man wäscht mit W. nach, dest. das Lösungsm. u. darauf das zurückbleibende, gereinigte *Phenol* im Vakuum. Von Bedeutung für die Vermeidung von Waschverlusten ist die Verwendung einer mäßig konz. H_2SO_4 u. die Verteilung der Phenole in einem indifferenten Lösungsm., da andernfalls eine Sulfonierung der Phenole, in oft erheblichem Maße, eintritt. Es werden so geruchlose, reine, zu *menschlichen Desinfektionszwecken* geeignete, nicht nachdunkelnde Phenole gewonnen. (**D. R. P. 426 344** Kl. 12 q vom 29/4. 1925, ausg. 8/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Zeche Mathias Stinnes, Essen, Ruhr (Erfinder: **Fritz Ulrich**, Karnap), *Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Phenolatlaugen*, 1. dad. gek., daß man die rohen Laugen mit oder ohne Ausnutzung der Wärme der übergehenden Dämpfe in einem geeigneten, der Fl. große Oberfläche darbietenden Behälter unter gleichzeitiger Anwendung von Vakuum u. Dampf von Fremdstoffen befreit. — 2. dad. gek., daß man das Verf. in kontinuierlicher Weise ausführt. — 3. Vorr. zur kontinuierlichen Ausführung des Verf. nach 1., bestehend aus einem als Wärmeaustauscher dienenden Kühlbehälter für die abgehenden Dämpfe, in dem die zufließende rohe Phenolatlauge durch die Wärme der abziehenden Dämpfe angewärmt wird u. einem kolonnenartigen Gefäß, in dem die eintretende angewärmte Phenolatlauge mit Hilfe von Glocken oder von Füllkörpern beliebiger Art in möglichst großer Oberfläche herunterfließt, wobei durch eingeblasenen Dampf u. durch Evakuieren der ganzen Vorr. für ein kontinuierliches Abdestillieren der Dämpfe bei etwa 50—60° Sorge getragen wird. — Abgesehen von der Ersparnis an Zeit u. Wärmezufuhr werden die sonst durch Dissoziation des Phenolats bedingten, nicht unerheblichen Phenolverluste infolge der niedrigen Arbeitstemp. von 50—60° vermieden. Ferner verschwinden bei dem Verf. die sogenannten Brandharze fast ganz. Ein Beispiel für die Reinigung einer durch Extraktion eines *Kokereiteer*vorlaufs mit 10—12%ig. NaOH gewonnenen *Phenolatlauge* ist angegeben. Die gereinigte Lauge hat den unangenehmen Geruch nach Naphthalin u. Pyridinen vollkommen verloren. (**D. R. P. 426 224** Kl. 12 q vom 7/8. 1924, ausg. 8/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Sylvain Coulier, Belgien, *Gasreinigung*. Die zum Reinigen des Gases verwendete Ferrocyankalilsg. wird nach der Abtrennung des FeS mit einer Fe-Verb. behandelt in Ggw. von CO_2 oder einem Fe-Carbonat zwecks Fällung des Ferrocyanürs des Fe, worauf die von letzterem getrennte Lsg. wieder zur Reinigung des Gases verwendet wird. (**F. P. 605 517** vom 1/10. 1925, ausg. 28/5. 1926. Belg. Priorr. 18/10. 1924. 17/7., 4/8. u. 15/9. 1925.) KAUSCH.

Anciens Établissements Barbier, Bénard & Turenne (**Soc. Anon.**), Frankreich, *Herstellung eines Gases.* Mineral., vegetabil. oder tier. Öle werden in einer zweiteiligen Retorte, deren beide Kammern in derselben horizontalen Ebene liegen, auf bestimmte, verschiedene Tempp. erhitzt. Das Öl wird in der ersten Abteilung bei 600—700° gecrackt, dann werden die Dämpfe in der zweiten Abteilung auf 900—1000° u. schließlich in einer zweiten Retorte, die mit Eisenspänen beschickt ist, auf 500° erhitzt. (**F. P. 605 407** vom 22/10. 1925, ausg. 26/5. 1926.) KAUSCH.

Gulf Refining Co., Pittsburgh, Pennsylvan., übert. von: **George L. Prichard** und **Herbert Henderson**, Port Arthur, Texas, *Katalysieren von Öl* zwecks Herst. von Gasolin u. dgl. Das Gemisch von Petroleumöl mit $AlCl_3$ wird durch eine erhitzte Zone geleitet, dann frei expandieren gelassen. (**A. P. 1 585 263** vom 28/2. 1922, ausg. 18/5. 1926.) KAUSCH.

Texas Co., New York, übert. von: **Joseph H. Adams**, Brooklyn, N. Y., *Überführung von Kohlenwasserstoffölen* in weniger flüchtige Prodd., wie Gasolin, Naphtha, Bzn., Bzl. usw. Man erhitzt kontinuierlich einen Strom von fl. Öl bis zu beginnender Verdampfung u. führt es dann unter höherem Druck durch ein gecracktes Öl bei einer Cracktemp. Das zum Teil gecrackte Öl läßt man darauf expandieren in einen breiteren Crackraum. (**A. P. 1 585 355** vom 15/6. 1916, ausg. 18/5. 1926.) KAUSCH.

Gray Processes Corporation, Newark, N. J., übert. von: **T. T. Gray**, Elizabeth, N. J., *Reinigen von Kohlenwasserstoffen.* KW-stoffdämpfe werden durch eine erhitzte Kontaktmasse (Fullererde, Knochenschwärze, Bauxit, Kieselgur usw.) geleitet. Dabei kann ein Lösungsm. (ein Kondensat des Verf.) durch den Katalysator geschickt werden, um während der Behandlung die polymerisierten Prodd. zu entfernen. (**E. P. 249 871** vom 24/3. 1926, Auszug veröff. 5/6. 1926. Prior. 24/3. 1925.) KAUSCH.

E. Goldstein, Bonn, *Behandeln von Ölen usw. mit Licht. Petroleumdestillationsprodd.* u. dgl. werden mit Licht kurzer Wellenlänge oder ultravioletten Strahlen einer eingetauchten Hg-Dampflampe behandelt u. dadurch polymerisiert. (**E. P. 249 895** vom 30/9. 1924, ausg. 29/4. 1926.) KAUSCH.

A. J. H. Haddan, London, und **Gulf Refining Co.**, Port Arthur, Texas, *Behandeln von Kohlenwasserstoffölen mit Aluminiumchlorid.* Der harte koksartige Rückstand, der bei der Behandlung von Petroleum-KW-stoffen mit $AlCl_3$ in den Retorten zurückbleibt, wird mittels W. entfernt. (**E. P. 250 102** vom 11/9. 1925, ausg. 29/4. 1926.) KAUSCH.

Vincent Loukinsky und **Wassily Robikoff**, Frankreich, *Umwandlung von Kohlenwasserstoffen.* Man verwendet einen Katalysator, der aus dem Salz $NaAlCl_4$ oder einer Verb. von $AlCl_3$, Al_2O_3 u. SiO_2 besteht u. führt mit dessen Hilfe Gasöl oder Petroleum in einen leichten KW-stoff über. (**F. P. 606 233** vom 19/2. 1925, ausg. 9/6. 1926.) KAUSCH.

Clive Morris Alexander, New York, *Öldestillation.* Man treibt das KW-stofföl durch eine Heizzone, in der Wasserdampf an verschiedenen Stellen eingeleitet wird. Durch fraktionierte Kondensation werden die leichteren von den schwereren Fraktionen getrennt. (**A. P. 1 585 224** vom 9/10. 1919, ausg. 18/5. 1926.) KAUSCH.

Augusté J. Paris, jr., Bradford, Pennsylvan., *Cracken von Kohlenwasserstoffen.* Man erhitzt die KW-stoffe bis unter ihren Kp., mischt sie mit einem Gas, führt das Gemisch in einen Kompressor, komprimiert zwecks Erhitzung darin u. kühlt dann das Gemisch zwecks Abscheidung von Fl. ab. (**A. P. 1 585 687** vom 3/5. 1915, ausg. 25/5. 1926.) KAUSCH.

Doherty Research Co., New York, übert. von: **John W. Coast jr.**, Tulsa, Oklahoma, *Kontinuierliches Destillieren und Cracken von Kohlenwasserstoffölen.* Man erhitzt Öl unter Druck, treibt das schwerere Öl dabei ab, hält den Druck des letzteren aufrecht u. erniedrigt ihn darauf zwecks Dest. eines Teiles dieses Öles. (**A. P. 1 585 233** vom 14/7. 1919, ausg. 18/5. 1926.) KAUSCH.

Donald L. Thomas, New York, *Elektrochemische Behandlung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die vom Cracken von Ölen herstammen.* Die KW-stoffe werden zwecks Polymerisierung dunklen Entladungen von hochgespannten elektr. Strömen u. gleichzeitig hoher Temp., sowie Druck ausgesetzt. (**A. P. 1 585 573** vom 24/4. 1919, ausg. 18/5. 1926.) KAUSCH.

Milon J. Trumble, Los Angeles, Californ., *Apparat zur Destillation von Ölen* (Rohpetroleum), bestehend aus einer Kombination von Vorr. zur Erhitzung des Öles zur gewünschten Verdampftemp. eines Trennapp., in den das erhitzte Öl geleitet wird, von Vorr. zur Regelung des Ölaustritts aus dem Trennapp. entsprechend dem Öleintritt, von Vorr. zum Regeln des Druckes in dem Trennapp. u. endlich von Vorr. zur Umwandlung der Expansionshitzeenergie der Dämpfe in mechan. Energie. (**A. P. 1 586 130** vom 16/4. 1923, ausg. 25/5. 1926.) KAUSCH.

Milon J. Trumble, Los Angeles, Californ., *Apparat zum Raffinieren von Öl.* In einem Verdampfer für Rohöl befindet sich ein Zylinder mit zwei von den beiden Enden des Zylinders sich nach innen erstreckenden u. eine gemeinsame Achse bildenden Wellen, um welche Achse der Zylinder sich dreht. Ferner ist der Zylinder von einem dicht schließenden Gehäuse umgeben. (**A. P. 1 586 132** vom 2/9. 1924, ausg. 25/5. 1926.) KAUSCH.

Milon J. Trumble, Los Angeles, Californ., *Kontinuierlich arbeitende Rückflußverdampfer* zur Überführung von *Petroleum* in niedrig sd. Prodd. Dieser App. besteht aus einem Verdampfungsgefäß, einem Rückflußkühler, Vorr. zur Überführung des Kondensats aus letzterem in dies Verdampfungsgefäß, einem Kondensator, einer das Rückflußrohr aufnehmenden Rücklaufkammer u. Vorr. zur Rückführung der überschüssigen Fl. in der Rücklaufkammer in den Verdampfer. (**A. P. 1 586 133** vom 8/9. 1924, ausg. 25/5. 1926.) KAUSCH.

William Allinson, Des Moines, Jowa, *Regenerieren und Klären von gebrauchtem Gasolin.* Man führt das Gasolin in den unteren Teil einer chem. Lsg. (NaOH), die eine größere D. als das Gasolin aufweist. Dadurch werden die Verunreinigungen niedergeschlagen. (**A. P. 1 585 456** vom 6/9. 1921, ausg. 18/5. 1926.) KAUSCH.

Texas Co., New York, übert. von: **Ralph C. Holmes**, New York, **Frederick T. Manley**, Houston, und **Otto Behimer**, Port Arthur, Texas, *Gasolin.* KW-stofföl wird durch ein erhitztes Schlangenrohr u. eine Trommel getrieben. Ist der Druck der entwickelten Gase so hoch, daß sich die KW-stoffe zu zers. beginnen, erniedrigt man die Temp. der Trommel u. führt dem darin befindlichen Öl die erforderliche Wärme durch h., aus der Rohrschlange kommendes Öl zu. (**A. P. 1 585 496** vom 21/11. 1918, ausg. 18/5. 1926.) KAUSCH.

Raybestos Co., übert. von: **Sumner Simpson**, Bridgeport, Connecticut, V. St. A. *Bremsmassen.* Man vermischt kurzfaserigen, unversponnenen *Asbest* mit 10—20% einer Asphaltmischung, die aus natürlichem oder künstlichem Asphalt, dem gegebenenfalls zum Weichmachen schwere Mineralöle zugesetzt sein können, besteht, nach dem Formen wird erwärmt. (**A. P. 1 578 928** vom 4/6. 1921, ausg. 30/3. 1926.) FRANZ.

Barber Asphalt Co., Philadelphia, übert. von: **John Strother Miller, jr.**, Rahaway, N. J., *Behandeln von Ölen und Kohlenwasserstoffen.* Um *Blaseölasphalte* gewünschter Konsistenz zu erzeugen, erhitzt man das Öl u. sprüht es in eine Kammer, in die man ein gasiges, oxyd. Kondensationsmittel einführt, wobei man die Temp. u. die Ölmengen, sowie die Menge des O_2 so regelt, daß eine Verbrennung oder merkbare Verdampfung nicht stattfindet. (**A. P. 1 586 376** vom 23/9. 1920, ausg. 25/5. 1926.) KA.

Lazar Edeleanu, Berlin-Charlottenburg, *Leichte Kohlenwasserstoffe* von niedrigerem Kp. erhält man aus *Mineralölen* dadurch, daß man eine Doppelverb. der letzteren mit $AlCl_3$ herstellt, nachdem man zuvor die leicht in fl. SO_2 l. Bestandteile abgeschieden hat, diese Doppelverb. zu dem Mineralöl hinzusetzt u. das Ganze erhitzt. (**A. P. 1 586 357** vom 20/1. 1925, ausg. 25/5. 1926.) KAUSCH.

Allgemeine Gesellschaft für Chemische Industrie m. b. H., Deutschland, *Leichte Kohlenwasserstoffe.* Bei der Überführung von Mineralölen in KW-stoffe von niedrigem Kp. verwendet man als Katalysator das Reaktionsprod. von wasserfreiem $AlCl_3$ auf trockene Mineralöle, nachdem die in fl. SO_2 l. Bestandteile der letzteren entfernt worden sind. (**F. P. 606 173** vom 16/11. 1925, ausg. 9/6. 1926. D. Prior. 19/12. 1924.) KAUSCH.

August Chanard, Frankreich, *Reinigung gebrauchter Öle* u. dgl. durch Hindurchführen durch Filter u. Dochte. (**F. P. 605 178** vom 23/1. 1925, ausg. 20/5. 1926.) KA.

Sun Oil Co., Philadelphia, übert. von: **Edward M. Hughes**, Chester, *Herstellung einer Seifen-Mineralöl-Emulsion.* Petroleumdestillate werden mit Mineralsäure, dann mit Alkali u. wieder mit Mineralsäure behandelt. Das erhaltene Prod. wird mit Mineralöl vermengt. Durch Mischen mit W. wird eine haltbare Emulsion erzeugt. (**A. P. 1 577 723** vom 2/7. 1918, ausg. 23/3. 1926.) THIEL.

Simplex Refining Co., San Francisco, übert. von: **Alphonsus Jurrissen**, Martinez, Californ., *Verwendung konzentrierter Entfärbungstone zur Reinigung von Schmierölen.* Zu dem zu behandelnden trocknen Öl setzt man wasserfreie H_2SO_4, rührt gut um, trennt das oben schwimmende Öl von der Mischung ab, bläst in das Öl fein zerteilten, wasserfreien Bleichton, rührt um, neutralisiert die Säure mit Alkali, filtriert das Gemisch u. entfernt die festen Anteile. (**A. P. 1 585 922** vom 31/5. 1921, ausg. 25/5. 1926.) KAUSCH.

Warren Soap Manufacturing Co., Boston, Massachusetts, übert. von: **Charles C. Howe**, Wyoming, Rhode Island, und **Stephen W. Libby**, Watertown, *Kühl- und Schmiermittel für Achsen*, bestehend aus *Mineralöl*, verseifbarem Öl u. *Hornblende* in solchen Mengen, daß sich bei gewöhnlicher Temp. ein fester Kuchen daraus bildet. (**A. P. 1 586 087** vom 2/2. 1922, ausg. 25/5. 1926.) KAUSCH.

M. J. Heitmann, Freital-Potschappel b. Dresden, *Schmiermittel.* Man emulgiert Schmieröl zusammen mit einer wss. Fl. durch Einpressen von komprimiertem oder überhitztem Wasserdampf, Luft o. dgl. (**E. P. 250 562** vom 29/3. 1926, Auszug veröff. 16/6. 1926. Prior. 11/4. 1925.) KAUSCH.

Aktiebolaget Separator, Schweden, *Regeneration von Schmierölen*, die in Motoren Verwendung gefunden haben, indem man sie kontinuierlich von einem Behälter der Maschine durch die letztere u. nach ersterem zurücklaufen läßt. Ein Teil des Öles wird so tief gekühlt, daß der Schmutz niedergeschlagen wird. (**F. P. 605 314** vom 11/9. 1925, ausg. 25/5. 1926. A. Prior. 26/9. 1924.) KAUSCH.

Thomas W. Anderson, Little Rock, V. St. A., *Holzimprägnierung.* Das Holz wird mit fein gepulvertem Al-Silicat bestreut u. dann mit Leinöl, das man zweckmäßig mit Terpentinöl verd. anwendet, behandelt z. B. mit einem Zerstäuber. (**A. P. 1 582 887** vom 15/1. 1925, ausg. 4/5. 1926.) THIEL.

Thomas W. Anderson, Little Rock, V. St. A., *Holzimprägniermittel.* Das Mittel besteht aus Leinöl, dem ein Katalysator aus fein gepulvertem Aluminiumsilicat, das über 28% Al_2O_3, 1,4% TiO_2 u. 4,8% Fe_2O_3 enthält, beigemischt ist. (**A. P. 1 582 888** vom 15/1. 1925, ausg. 4/5. 1926.) THIEL.

Lazar Edeleanu, Berlin-Charlottenburg, *Motortreibmittel*, bestehend aus einem SO_2-freien Extrakt aus dem zwischen 120—300° sd. Mineralöldestillat, das man mit fl. SO_2 ausgezogen hat. Das Mittel enthält auch keine KW-stoffe, die nicht zwischen 130 u. 220° sieden. (**A. P. 1 585 473** vom 2/12. 1925, ausg. 18/5. 1926.) KAUSCH.

R. de Sarigny, Cape Town, *Motortreibmittel*, bestehend aus etwa 50 Pint A., 12 Pint Bzl., 34 Pint Petroleum, 3 Pint Ä. u. 1 Pint Denaturationsmittel (ein Gemisch von 1/4 Pint Pyridin u. 3/4 Pint Mineralöl). (**E. P. 250 019** vom 8/4. 1925, ausg. 29/4. 1926.) KAUSCH.

L. Mirlesse, Paris, *Vergasen schwerer Kohlenwasserstoffe* durch Hindurchleiten durch erhitzte, gelochte Scheiben oder durch kon. Körper aufweisende erhitzte Kanäle.

Die gasförmig gewordenen KW-stoffe werden mit Luft gemischt durch aufeinanderfolgende Kompression u. Expansion. (**E. P. 250 220** vom 24/3. 1926, Auszug veröff. 12/6. 1926. Prior. 3/4. 1925.) KAUSCH.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

—, *Anwendung und Behandlung von Leim (Tischlerleim) in der holzbearbeitenden Industrie.* Abdruck des diesbezüglichen Betriebsblattes des „Ausschusses für wirtschaftliche Fertigung beim Reichskuratorium für Wirtschaftlichkeit, Berlin W 7". (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **46**. 308—09.) HELLER.

J. C. Kernot und **N. E. Speer**, *Fabrikation von Knochenleim. Druckkontrolle beim Extraktionsverfahren.* Die *Knochen* werden am besten vor der Extraktion mit Alkali maceriert. Bei der Verarbeitung nicht entkalkter Knochen ist hoher Druck in kurzer Dauer niedrigem Druck in langer Dauer vorzuziehen. Luftdruck gibt die besten Resultate; Dampf muß möglichst trocken sein. Auf möglichst kurze Zeit des Druckanstieges u. des Druckablassens muß geachtet werden; daher ist ein kleiner Digestor zu empfehlen. Ein analoges Verf. kann zur Extraktion von Tannin u. a. Materialien verwendet werden. (Chem. Trade Journ. **78**. 689—90.) JUNG.

E. Sauer, *Quellung und Gallertfestigkeit als Wertmaßstab für die Qualität des Leims.* Eigene Verss., in Tabellen u. Schaubild zusammengefaßt, zeigen, daß die Quellung der verschiedensten Leime regelmäßig zunächst sehr schnell, dann bis zu einem Maximum an aufgenommenem W. immer langsamer verläuft. Ein Qualitätsmaßstab ist die Quellung jedoch keinesfalls. — Kennzeichnung der techn. verwendeten Verff. zur Best. der Gallertfestigkeit. Exakt geschieht deren Ermittelung mittels des Elastizitätsmoduls. Abbildung u. Beschreibung verschiedener App. des Vfs., die den Elastizitätsmodul der Scherung an Gallertzylindern zu bestimmen erlauben. Die genauesten Messungen gestattet ein App., bei dem die Scherung durch Luftdruck erzeugt u. mittels Mk. die Verschiebung der Oberfläche der Gallerte bestimmt wird. Bei undurchsichtigen Gallerten überschichtet man mit nicht merklich diffundierenden Fll., wie Toluol, u. beobachtet deren Meniskus. Es zeigt sich, daß der Elastizitätsmodul ein gutes, prakt. wohlverwendbares Maß der Qualität von Leimen ist. Die Gallertfestigkeit wächst mit dem Quadrat der Konz., wenn sehr reine Leimsubstanz vorliegt. (Farben-Ztg. **31**. 1425—27. 1483—85. 1539—41. Stuttgart, Techn. Hochsch.) HELLER.

William Hoskins, Chicago, Illinois, V. St. A., *Herstellung von Filmen, Schichten aus Gelatine.* Man bringt auf eine Unterlage aus Celluloid, Celluloseacetat oder einem anderen Celluloseester eine Gelatinelsg. auf, trocknet u. trennt dann den Gelatinefilm von der Unterlage. Man verwendet eine 10—15%ig. Gelatinelsg. der $^1/_2$—2% einer 40%ig. Formaldehydlsg. als Härtungsmittel, 5—8% A. zur Erhöhung der Dünnflüssigkeit, 0,5—2% Glycerin als Weichmachungsmittel u. 0,5—2% Phenol als Konservierungsmittel zugesetzt werden können. (**A. P. 1 582 605** vom 22/5. 1922, ausg. 27/4. 1926.) FRANZ.

Harley J. Morrison, Cincinnati, **James E. Egan**, Wyoming, und **Sumner M. Manley**, Glendale, Ohio, V. St. A., *Herstellung von Flocken aus plastischen und gelatinösen Stoffen.* Man läßt aus einem die w. Gelatine enthaltenden Behälter die Gelatine in den Zwischenraum, der von zwei Walzen, einer heizbaren u. einer gekühlten Walze gebildet wird, fließen, nach dem Festwerden wird die Gelatineschicht mittels eines Schabers von der Walze abgenommen u. die erhaltene Schicht gestreckt, das Verf. dient hauptsächlich zur Herst. von *Flocken aus Speisegelatine.* (**A. P. 1 583 484** vom 9/5. 1925, ausg. 4/5. 1926.) FRANZ.

Nafruto-Werk Dr. Fiedler & Schneider, Fabrik für Nahrungs- und Futtermitteltrocknung, Wittstock, Dosse, *Gewinnung eines hochwertigen Klebstoffes*, 1. gek. durch Einbringen von zerkleinerten tier. Abfällen in eine durch einen Kochprozeß aus

denselben Abfällen erhaltene Emulsion, 2. dad. gek., daß das erhaltene Prod. in einem Trockenverf. in Pulverform verwandelt wird, 3. dad. gek., daß einem der Zwischenprodd. ein Zusatz von Casein gegeben wird. (**D. R. P. 428 448** Kl. 22i vom 11/7. 1924, ausg. 4/5. 1926.) RÖHMER.

Jacob Samuel, Bonn a. Rh., *Herstellung eines Klebstoffes.* (**D. R. P. 428 004** Kl. 22i vom 4/9. 1924, ausg. 22/4. 1926. — C. **1926**. II. 316.) RÖHMER.

Georg Kropfhammer, München, *Erhöhung der Klebekraft von Klebmitteln*, insbesondere Leim, u. die bessere Verb. von zu verleimenden Stoffen, insbesondere Hölzern, 1. dad. gek., daß dem Leim vor, während oder nach seiner Herst. oder der Lsg. in W. oder wss. Fll. vor, während oder nach ihrer Bereitung hydrierte aromat. Verbb. für sich oder in Verb. mit Seifen der Fettsäuren, Harzsäuren, sulfonierten Fettsäuren, Naphthensäuren zugesetzt werden. — 2. dad. gek., daß als hydroaromat. Verbb. Cyclohexanole, Cyclohexanone oder deren Homologen oder Ester für sich oder in Verb. mit KW-stoffen verwendet werden. — 3. dad. gek., daß vor Aufbringung des Klebstoffes der zu klebende Gegenstand mit hydroaromat. Verbb. für sich oder in Verb. mit Seifen der Fettsäuren, Harzsäuren, sulfonierten Fettsäuren, Naphthensäuren behandelt wird. (**D. R. P. 429 511** Kl. 22i vom 2/12. 1924, ausg. 28/5. 1926.) KAUSCH.

Atlas Powder Company, Wilmington, Delaware, übert. von: **Arnold M. Taylor** und **Frank A. Buote**, Stamford, Connecticut, *Fußbodenkitt.* Man vermischt 48 Teile *Butylacetat*, 36 Teile eines vegetabil. Öles, *Leinöl*, 10 Teile *Nitrocellulose* u. 100 Teile Ton. (**A. P. 1 582 705** vom 11/3. 1925, ausg. 27/4. 1926.) FRANZ.

Paul Martial Frédéric Chevalier Girard, Frankreich, *Kitt aus Baumharz.* Das harzhaltige Holz wird in Stücke geschnitten u. mit einer zur Absättigung der Harzsäure übersteigenden Menge Alkali gekocht. (**F. P. 601 621** vom 5/11. 1924, ausg. 5/3. 1926.) THIEL.

Ramon Girona Soler, Barcelona, *Dichtungsmittel für Generatoren und andere unter Dampfdruck stehende Vorrichtungen*, Dampfröhren u. Dampfleitungen aller Art, bestehend aus einer mehr oder weniger fl. Paste, die Schellack, Graphit, Bleiweiß, ein Färbemittel u. a. enthält. (**D. R. P. 429 972** Kl. 22i vom 19/3. 1925, ausg. 8/6. 1926.) KAUSCH.

Mads Poulson Ebbesen, Frederiksberg b. Kopenhagen, Dänemark. *Dichtungsmasse.* Man versetzt eine Seife mit Wasserglas, Stärke, Alkalicarbonat u. Zucker u. vermischt mit Graphit u. Kalk; die so erhaltene Mischung dient zum Dichten von Rohren, Flanschen usw. (**A. P. 1 570 953** vom 10/3. 1925, ausg. 26/1. 1926.) FRANZ.

XXIV. Photographie.

Walter Meidinger, *Fortschritte der Photographie.* Zusammenfassender Bericht über die auf dem Gebiet der Photographie in den letzten 15 Jahren gemachten Fortschritte. In bezug auf die techn. Photographie findet die größere Differenzierung der Emulsionstypen Erwähnung. Es gibt heute Negativ- u. Positivmaterial mit verschiedener Empfindlichkeit u. weitgehend variierender Gradation. Der Reifungsprozeß wurde gefördert durch die Entdeckung, daß S-haltige organ. Verbb. in der Gelatine die reifenden Bestandteile sind; die Technik ist dadurch in der Lage, die Reifung u. damit die Empfindlichkeit der Platten stark zu steigern. Wichtig ist ferner die Entdeckung der Desensibilisation. In bezug auf die Farbenphotographie sind wir von der Lsg. des Problems noch weit entfernt. — Die wissenschaftliche Erforschung der photograph. Vorgänge hat erhebliche Fortschritte gemacht. Die Empfindlichkeit konnte auf die Eigenschaften der Ag-Haloidkörner zurückgeführt werden; es besteht ein Zusammenhang zwischen Größe u. Größenverteilung einerseits u. der Schwärzungskurve andrerseits. Die Beschaffenheit des latenten Bildes hat Klärung erfahren; es wurde ein Zusammenhang festgestellt zwischen absorbierter Energie u. der Masse des latenten Bildes. Die Entdeckung der Ag-Keime hat viel zur Erklärung des Ent-

wicklungsvorganges beigetragen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **39**. 628—33.) KELLERMANN.

Malcolm C. Hylan, *Korngröße und Quantentheorie der photographischen Belichtung.* (Vgl. GERMANN u. HYLAN, Journ. Physical Chem. **28**. 449; C. **1924**. II. 789.) Vf. stellt *AgJ*-Gelatineemulsionen verschiedener Korngröße unter Anwendung genau äquivalenter Mengen KJ u. $AgNO_3$ her u. findet, daß entsprechend der Theorie von GERMANN u. HYLAN bei Abwesenheit adsorbierter Verunreinigungen die feinkörnigere Emulsion die empfindlichere ist; bei Zusatz von NH_3 u. weiterer Gelatine wird die Empfindlichkeit noch gesteigert, wobei die Reihenfolge erhalten bleibt, nach Baden in KJ-Lsg. ist jedoch die grobkörnigere Emulsion die empfindlichere. Die Theorie von GERMANN u. HYLAN setzt im Gegensatz zu SILBERSTEIN (Philos. Magazine **44**. 257; C. **1923**. I. 878) voraus, daß die Entwickelbarkeit eines Kornes dem absorbierten Licht proportional ist u. wahrscheinlich das Auftreffen einer gewissen minimalen Zehl von Lichtquanten erfordert. (Journ. Physical Chem. **30**. 845 bis 848. Boulder [Colorado], Univ.) KRÜGER.

Arthur E. Ruark und **Ferdinand G. Brickwedde**, *Der Einfluß eines an eine photographische Platte angelegten Feldes während der Belichtung.* In neuen Versuchsanordnungen versuchen Vff. mit negativem Erfolg, einen Einfluß eines senkrecht zur Platte angelegten Feldes auf die Empfindlichkeit nachzuweisen. (Science **63**. 576 bis 578. Bureau of Standards.) LESZYNSKI.

A. Hübl, *Die Desensibilisierung farbenempfindlicher Platten.* (Vgl. Bull. Soc. franç. Photographie [3] **11**. 172; C. **1926**. I. 804.) Die Wirksamkeit der Desensibilisatoren ist zu erklären durch ihr oxydatives Verh.; die Wrkg. ist daher nicht spektral begrenzt. Verss. des Vf.s zeigen, daß die relative Farbenempfindlichkeit, d. h. das Verhältnis der Farbenempfindlichkeit zur Blauempfindlichkeit, bei der Desensibilisation verkleinert wird. Entgegen der Behauptung von STAMMREICH u. THÜRING (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **23**. 363. 1925) wird gefunden, daß die Grünempfindlichkeit einer Erythrosinplatte durch Methylgrün, Krystallviolett, Phenosafranin usw., auch in äußerst verd. Lsgg., bedeutend mehr verringert wird als die Blauempfindlichkeit. Beispielsweise wird durch Desensibilisation mit Krystallviolett die Blauempfindlichkeit auf $^1/_8$, die Grünempfindlichkeit auf $^1/_{24}$ geschwächt; bei Phenosafranin (1: 1000000) wurden die Zahlen $^1/_3$ u. $^1/_5$ gefunden. Die Verss. zeigen, daß durch die Desensibilisatoren die Lichtbeständigkeit der Sensibilisierungsfarbstoffe gesteigert wird. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **24**. 133—39.) KELLERMANN.

Joseph Maria Eder, *Vergleichende Tabelle der spektralen Farbenempfindlichkeit von Brom-, Jod- und Chlorsilber und der Wirkung der wichtigsten Farbensensibilisatoren.* In der Tabelle sind enthalten: Empfindlichkeit bei kurzer Belichtung, Empfindlichkeit bei langer Belichtung, Maximum der Empfindlichkeit u. Unempfindlichkeitsstellen von AgBr-Gelatine-, AgBr-Kollodium-, nassen AgJ-Kollodium- u. AgCl-Platten. Ferner sind aufgeführt die Sensibilisierungsgrenzen bei kurzer u. bei langer Belichtung, das Maximum der Sensibilisation u. Lücken in der Sensibilisation bei Anwendung der Farbstoffe *Dicyanin, Pinachromblau, Pinachromviolett, Pinacyanol, Pinachrom, Pinaverdol, Pinaflavol, Eosin* u. *Erythrosin.* (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **24**. 139—44.) KELLERMANN.

Adolphe Braun und **Pierre Braun**, *Direkte Farbenphotographie durch Entfärbung.* Vff. veröffentlichen den Inhalt der von JOHN SMITH u. MERCKENS hinterlegten, versiegelten Briefe aus den Jahren 1905—1906 über die direkte Farbenphotographie, die heute ohne Bedeutung sind. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **92**. 170—73.) BRAUNS.

Printed in Germany

Schluß der Redaktion: den 19. Juli 1926.

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II. Nr. 7. 18. August.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Edgar F. Smith, *Beiträge aus der Geschichte der Chemie in Amerika.* Fünf Mitteilungen aus älteren chemischen Schriften amerikanischer Forscher zeigen das schon am Ende des 18. Jahrhunderts vorhandene Interesse an der Verbreitung chem. Kenntnisse in weiteren Kreisen. Hervorzuheben ist die bereits im Boston Journal of Philosophy and the Arts, Bd. I, p. 390 erwähnte Methode des *Silicataufschlusses* mit *Borsäure,* die erst 75 Jahre später von JANNASCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 2822 [1895]) ohne Kenntnis dieser Mitteilung, die im Prinzip bereits von HUMPHRY DAVY (DAVYs Collected Work, Bd. 2, p. 304) beschrieben wurde, neu entdeckt wurde. (Journ. Chem. Education **3**. 629—37.) GROSSMANN.

Wilhelm Westphal, *Demonstration der elektrolytischen Leitung erhitzten Glases.* Versieht man ein Glasrohr durch Umwickeln mit Cu-Draht in 1—2 cm Abstand mit 2 Elektroden u. schaltet diese unter Vorschaltung einer Glühlampe an das Ortsnetz, so treten beim Erwärmen des Rohres Funken auf, die Glühlampe leuchtet, u. ohne weiteres Erwärmen gerät das Rohr in Rotglut. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **39**. 168.) JUNG.

Friedrich Hofmann, *Eine Schülerübung über die Krystallisations- und Schmelzpunkte von Zinn und Blei.* Vf. empfiehlt Sn u. Pb zu Schülerübungen über Schmelzverss. in Reagensgläsern. Man kann an Hand des Konz.-Temp.-Diagramms von Pb u. Sn therm. Analysen von Gemischen ausführen lassen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **39**. 165—66. Altenburg (Thür.) JUNG.

Hans Schmalfuß, *Vorlesungsversuch: Herstellung von Grignards Reagens im Reagensglas bei Gegenwart von Wasser.* In ein lufttrockenes Reagenzglas gibt man 2 cm hoch feine Mg-Späne u. so viel Äthylbromid, daß das Mg gerade bedeckt ist. Dann überschichtet man mit gewöhnlichen Ä. 2 cm hoch. Wird ein derber J-Krystall auf das Mg geworfen, so entwickeln sich Blasen, doch nur dort, wo der J-Krystall liegt. In dem Maße, wie sich das J verteilt, nimmt die Gasentw. zu. Nach wenigen Minuten ist die Lsg. entfärbt u. der Inhalt des Reagensglases kocht lebhaft. Das Grignardsche Reagens kann mit W. oder A. unter Gasentw. u. Abscheidung von MgBrOH zers. werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 46—47. Hamburg, Univ.) KIND.

J. N. Brönsted, *Die saure-basische Funktion von Molekeln und ihre Abhängigkeit vom Typus der elektrischen Ladung.* Vf. definiert Säuren (A) u. Basen (B) durch das Schema $A \rightleftarrows B + H^{\cdot}$, wobei unter A u. B sowohl neutrale Molekeln als auch Ionen verstanden werden. Die Säurenatur komplexer Ionen, wie $[Al(H_2O)_6]^{\cdots}$, $\left[Co{H_2O \atop (NH_3)_5}\right]^{\cdots}$ etc. hängt einerseits von der Gesamtladung des Komplexes, ferner von der Ladung des Zentralatoms u. der Art des Mediums ab. Mit abnehmender Gesamtladung sinkt die Acidität, z. B. ist die Acidität der Ionen $\left[Co{H_2O \atop (NH_3)_5}\right]^{\cdots}$, $\left[Co{(H_2O)_2 \atop (NH_3)_4}\right]^{\cdots}$ usw. von derselben Größenanordnung, die der Ionen $\left[Co\begin{matrix}Cl\\H_2O\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]^{\cdot\cdot}$ u. a. mit nur 2 Ladungen erheblich kleiner. Die Dissoziationskonstante $K = \left[Co{OH^{\cdot\cdot} \atop (NH_3)_5}\right][H^{\cdot}] / \left[Co{H_2O^{\cdots} \atop (NH_3)_5}\right]$ beträgt

in 0,01-mol. Lsg. ca. $1 \cdot 10^{-6}$. Vergleich komplexer *Co-* u. *Pt*-Ionen mit gleicher Gesamtladung zeigt, daß entsprechend der Kosselschen Theorie die Acidität mit der Ladung des Zentralatoms steigt. Werden in einem Koordinatensystem auf der Abscisse die natürlichen Ladungen der Ionen für die Elemente einer Periode, z. B. Na, Mg...Cl, auf der Ordinate die Zahl der $H^{\cdot}$ aufgetragen, die die hydratisierten Ionen in einer wss. Lsg. bestimmter $[H^{\cdot}]$ (z. B. 10^{-7}) abspalten, so entsteht eine gleichmäßige Kurve, d. h. die Acidität oder Basizität ändert sich kontinuierlich mit der natürlichen Ladung. Außer der Größe der Ladung des Zentralatoms spielt auch der Abstand zwischen dem Zentralatom u. den H-Atomen eine Rolle; die Acidität der hydratisierten Ionen steigt mit abnehmendem At.-Vol. des Zentralatoms. Das Lösungsm. verschiebt das Säure-Basegleichgewicht einerseits infolge seiner DE., andererseits infolge seiner eigenen sauren oder bas. Eigenschaften. Steigende DE. erhöht die Dissoziation, wenn A neutral ist, ist ohne Einfluß, wenn B neutral ist, u. verringert die Acidität in den Fällen $A^{\cdot\cdot} \rightleftarrows B^{\cdot} + H^{\cdot}$, $A^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows B^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$ usw. An Stelle des einfachen Schemas $A \rightleftarrows B + H^{\cdot}$ tritt streng genommen das Gleichgewicht $A + H_2O \rightleftarrows B + H_3O$, d. h. es muß ein Lösungsm. vorhanden sein, daß die von der Säure abgespaltenen, allein nicht existenzfähigen $H^{\cdot}$ aufnimmt, oder die für die Ionisation einer Base notwendigen $H^{\cdot}$ liefert. In reinen Stoffen kommt die (stets sehr geringe) Dissoziation dadurch zustande, daß ein Teil der Moll. als Base, ein Teil als Säure wirkt, z. B. ist die Ionisation von W. durch die Konstante $k = a_{H_3O} \times a_{OH}/a^2{}_{H_2O} = K_{H_2O\,(ac)}\, K_{H_2O\,(b)}$ bestimmt, wobei a die Aktivitäten, $K_{H_2O\,(ac)}$ u. $K_{H_2O\,(b)}$ die saure u. bas. Konstante des W. bedeuten. In der Reihe HCl, H_2O, NH_3 nimmt die saure Dissoziationskonstante ab, die bas. zu, so daß das Prod. annähernd gleich bleibt; in Gemischen z. B. von HCl u. W. wird dagegen das Dissoziationsvermögen der stärkeren Säure HCl durch die Ggw. der stärkeren Base H_2O erhöht, so daß das für die Ionisation maßgebende Prod. $K_{HCl\,(ac)} \times K_{H_2O\,(b)}$ steigt. Ein absoluter Vergleich der Stärke von Säuren u. Basen erfordert die Abwesenheit eines Lösungsm. (Journ. Physical Chem. **30**. 777—90. Kopenhagen.) KRÜGER.

Otto Heusler, *Zur Kenntnis des Gleichgewichts bei der Reduktion von Chromsesquioxyd und Urandioxyd mittels Kohlenstoffs, sowie bei der Einwirkung von Stickstoff auf Urancarbid.* Vf. zeigt, daß es möglich ist, im außen gekühlten, innen beheizten elektr. Vakuumofen chem. Gleichgewichte zwischen festen u. gasförmigen Phasen, bei Tempp. zu messen, deren Höhe die Verwendung eines abgeschlossenen, von außen beheizten Reaktionsraumes nicht mehr gestattet. Die Unters. derartiger Gleichgewichte beschränkt sich auf solche Systeme, deren gasförmige Reaktionsteilnehmer permanente Gase u deren feste Phasen bei den anzuwendenden Tempp. nicht merklich flüchtig sind. — Verss., die Reduktionsgleichgewichte von MnO u. SiO_2 mit C zu messen, fielen negativ aus. Zu Ergebnissen führten die Messungen mit Cr_2O_3 u. UO_2. Vf. mißt das Reduktionsgleichgewicht von Cr_2O_3 mit C bei 886—1096° u. einem CO-Gleichgewichtsdruck von 27—852 mm. Desgleichen UO_2 bei 1480—1801° u. 18 bis 760 mm. Die Gleichgewichte lassen sich nach der integrierten Gleichung der Reaktionsisochore für konstante Wärmetönung berechnen u. werden hiernach beim Cr_2O_3 gut, beim UO_2 weniger gut wiedergegeben. Der Energieverbrauch zur Entw. von 1 Mol. CO berechnet sich hieraus beim Cr_2O_3 zu 52 800 cal, beim UO_2 zu 87 300 cal bei einer mittleren absol. Temp. von 1260 bezw. 1940°. — Qualitative Unters. der Einw. von N_2 auf UC_2 ergab drei Gleichgewichtsstufen. Vf. hält folgende Reaktionsgleichungen für wahrscheinlich:

$$1.\ 5\,UC_2 + N_2 \rightleftharpoons U_5N_2 + 10\,C, \qquad 2.\ U_5N_2 + N_2 \rightleftharpoons U_5N_4,$$
$$3.\ 3\,U_5N_4 + 4\,N_2 \rightleftharpoons 5\,U_3N_4.$$

U_3N_4 ist ident. mit dem Nitrid von V. KOHLSCHÜTTER (LIEBIGS Ann. **317**. 158; C. **1901**. II. 656). Für die beiden anderen Nitride ergab die Elementaranalyse die Zus. U_5N_4 u. U_5N_2. Sie sind durch ihre Löslichkeit in verd. Säuren charakterisiert,

wobei der gesamte N_2 als NH_3 in Lsg. geht. Die hierbei entwickelte Menge H_2 gestattet eine Unterscheidung beider Verbb. — Die von Lebeau (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 955. **156**. 1987; C. **1911**. I. 1680. **1913**. II. 661) für *Urancarbid* aufgestellte Formel UC_2 bestätigt Vf. In festem Zustande dargestellte Präparate werden von Laugen oder W. bedeutend leichter zers., nach 2—3-std. Kochen plötzlich unter heftiger Rk., als die von Lebeau aus dem Schmelzfluß erhaltenen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 353—74. Frankfurt a. M., Univ.) Ulmann.

R. C. Cantelo, *Die thermische Zersetzung von Methan.* II. (I. vgl. Journ. Physical Chemistry **28**. 1036; C. **1924**. II. 2729.) Vf. untersucht das Gleichgewicht $CH_4 \rightleftharpoons C + 2\,H_2$. Man erkennt, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit stets proportional der anwesenden CH_4-Menge ist; der umgekehrte Prozeß dagegen verläuft proportional dem Quadrat der Konz. des anwesenden H_2. Für 1000° berechnet Vf. die Partialdrucke des H_2 u. des CH_4 u. prüft deren Richtigkeit an den Ergebnissen der Verss. von Bone u. Coward, ferner auch an eigenen früher ausgeführten Verss. (l. c.). Die Konstante K_p berechnete er bei 1000° zu 55,5, die Bestst. von Mayer u. Altmayer stimmten mit diesem Werte ebenfalls gut überein. (Journ. Physical Chem. **30**. 899—91. Cincinnati [O.], Univ.) Haase.

Hermann Senftleben und **Ilse Rehren**, *Über die Dissoziation des Wasserdampfmoleküls.* Da bei Unterss. des nach Cario-Franck erzeugten atomaren H sich Unregelmäßigkeiten ergeben hatten, wenn der untersuchte Wasserstoff merkliche Mengen Waserdampf enthielt (Ztschr. f. Physik **33**. 871; C. **1926**. I. 305), wurde das Verh. des Wasserdampfs unter der Wrkg. von Stößen zweiter Art nach der Methode der Messung der Wärmeleitfähigkeit (Ztschr. f. Physik **32**. 922; C. **1925**. II. 1342) untersucht. Infolge der bei Zimmertemp. kleinen Rk.-Geschwindigkeit zwischen den Dissoziationsprodd. war es möglich, diese vom Wasserdampf zu trennen. Es wurde eine Verschiebung des Gleichgewichts in dem Sinne festgestellt, daß der Dissoziationsgrad erhöht wird. Das neue Gleichgewicht wird von beiden Seiten erreicht. Nach Entfernung der in fl. Luft kondensierbaren Bestandteile bleibt nur Wasserstoff übrig. Die Abwesenheit von Sauerstoff scheint sich nur durch die Rk. $2H_2O \longrightarrow H_2 + H_2O_2$ erklären zu lassen. Auch thermochem. Betrachtungen zeigen, daß eine andere Primärrk. als $H_2O \longrightarrow H + OH$ nicht möglich ist. Die zur Verfügung stehende Resonanzenergie des Hg liegt nach Analogiebetrachtungen auf Grund des Grimmschen Verschiebungssatzes (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 474; C. **1926**. I. 294) in der Größenordnung, daß durch sie eine derartige Aufspaltung zu erwarten ist. (Ztschr. f. Physik **37**. 529—38.) Leszynski.

Hermann Senftleben, *Zur Frage der Elektronenaffinität des Sauerstoffs.* (Vgl. vorst. Ref.) Aus der Best. der oberen Grenze für die Wärmetönung U in der Gleichung $H_2O + U = H + OH$ ergeben sich Grenzbestst. für die Energien, die zur Spaltung der *Alkalihydroxyde* u. des *W.* sowohl in Atome wie auch in Ionen erforderlich sind. Vf. erhält so Bestätigungen des Grimmschen Verschiebungssatzes u. der Theorie von Hund(Ztschr. f. Physik **32**. 1; C. **1925**. II. 262). Mit Hilfe dieser Theorie ergibt sich die zur Abtrennung eines Elektrons des *Sauerstoffs* erforderliche Arbeit als negativ, die zur Abtrennung des zweiten erforderliche als positiv. Je nach der Größe der Dissoziationswärme ist die gesamte Elektronenaffinität Null oder schwach negativ. Für die *H_2S*-Molekel ergeben sich bei Anwendung des Verschiebungssatzes die gleichen Vorzeichen für die einzelnen Elektronenaffinitäten; die Gesamtaffinität ist hier jedoch positiv. (Ztschr. f. Physik **37**. 539—46. Marburg/Lahn, Physik. Inst. d. Univ.) Lesz.

F. C. Huber und **E. Emmet Reid**, *Einfluß der Stärke des Rührens auf die Reaktionsgeschwindigkeit.* Im Anschluß an frühere Unterss. wird der Einfluß der Rührgeschwindigkeit quantitativ gemessen. Er ist der Umsetzungsgeschwindigkeit nicht immer proportional, teilweise sogar ohne Einfluß auf diese, so bei der Verseifung von Äthylbenzoat bei 60° u. bei der Behandlung von Benzylchlorid mit verd. wss. Lsgg.

von Na-Acetat u. von NaOH bei 20°. Dagegen ist die Geschwindigkeit der Rk. eine lineare Funktion der Rührgeschwindigkeit im Falle der Äthylierung von Bzl. durch C_2H_4, bei der Sauerstoffoxydation von Na-Arsenit, bei der Oxydation von p-Nitrotoluol mittels Chromatlsg. u. bei der Red. von Nitrobenzol durch Fe u. verd. Säure. Bei einer dritten Gattung von Umsetzungen wird die Funktion erst nach Erreichung einer bestimmten Geschwindigkeit linear, nämlich bei der Hydrierung von *Cottonöl* u. von einem KW-stoff (wahrscheinlich Dipenten). Bei 12 500 Umdrehungen des Rührers in der Minute konnte Cottonöl innerhalb 4 Stdn. bis Jodzahl 4 gehärtet werden. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 535—38. Baltimore, John Hopkins University.) HELLER.

Joel H. Hildebrand, *Faktoren, die die chemische Stabilität bedingen.* Vf. zählt an Hand von Beispielen u. Tabellen die Faktoren auf, die man bei Stabilitätsbetrachtungen zu beachten hat. (Chem. Rev. **2**. 395—417. Californien, Univ.) HAASE.

A. Makowjetzki, *Über den Bau der Moleküle von Elementen und Verbindungen.* Vf. bezeichnet als „Moleculardichte" δ das Verhältnis des von den Moll. wirklich eingenommenen Raums zum Vol. der Substanz u. postuliert, daß alle Körper bei Temperaturerhöhung um 1° um $^1/_{273}$ des augenblicklich von Moll. freien Vol. sich ausdehnen, d. h., daß $\delta = 1—273\ \alpha$ (**I**), wenn α den Ausdehnungskoeffizienten bezeichnet (offensichtlich verschieden vom gewöhnlichen Ausdehnungskoeffizienten), u. daß bei zwei verschiedenen Tempp. $\delta/\delta' = D/D'$, worin D die D. ist. Die daraus folgende Gleichung $(1—273\ \alpha)/(1—273\ \alpha') = D/D'$ wird in erster Annäherung bestätigt. Andererseits berechnet Vf. δ unter Voraussetzung der kub., der tetraedr. usw. Packung der Moll. u. vergleicht die gefundenen Größen mit den δ fester u. fl. Körper. Für verflüssigte Gase erhält man negative δ, für sie kann also die Formel I nicht stimmen. Sonst ist die Deutung von $(1—273\ \alpha)$ als „Molekulardichte" möglich. — Aus den vorliegenden Daten ergibt sich, daß das Verhältnis $\Delta Q/\Delta V$ (ΔQ die aufgenommene Wärmemenge, ΔV die Volumenzunahme) bei Erwärmung um einen (für verschiedene Stoffe gleichen) Bruchteil der krit. Temp. bei gleichen korrespondierenden Tempp. für verschiedene Stoffe gleich ist. — Vf. bezeichnet als „wahre Dichte" Δ das Verhältnis des von den Atomen wirklich eingenommenen Raumes zum Vol. der Substanz, setzt Δ proportional dem At.-Gew. u. zieht aus dem Vergleich der so gefundenen Δ mit δ Schlüsse betreffend den Bau der Moll. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 549—604. Uraler Polytechn. Inst.) BIKERMAN.

Rudolf Ruer und **Johann Kuschmann**, *Über die Reduktion des durch Wägung in Luft ermittelten Gewichtes pulverförmiger Substanzen auf den leeren Raum.* Vff. untersuchen unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßnahmen *CuO* u. *Fe_2O_3* in bezug auf ihr Vakuumgewicht u. ihr Luftgewicht. Bei 850° geglühtes CuO vermag in Pulverform bei Zimmertemp. nur 0,00086% Luft zu adsorbieren. Durch Erhitzen auf 1000° geht das Adsorptionsvermögen weiter auf 0,00056% zurück. Auch das bei 1000° geglühte Fe_2O_3 adsorbiert in Pulverform bei Zimmertemp. nur 0,00055% Luft. Daher kann das Vakuumgewicht dieser Substanzen in üblicher Weise aus ihrem durch Wägung in Luft ermittelten Gewicht berechnet werden. Bei 700° geglühtes pulverförmiges Fe_2O_3 zeigt noch ein merkliches Adsorptionsvermögen, u. es adsorbiert bei Zimmertemp. 0,0025% Luft. Um sein Vakuumgewicht zu ermitteln, bedarf es der direkten Wägung im Vakuum, nachdem es während der Evakuierung auf höhere Temp. erhitzt wurde. Durch Evakuierung bei Zimmertemp. läßt sich die adhärierende Luftschicht nicht entfernen. Den gleichen Fehler ergibt die Berechnung des Vakuumgewichtes aus dem Luftgewicht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 69—78. Aachen, Techn. Hochsch.) ULMANN.

D. Balarew, *Über die Oberflächenspannung der Bariumsulfat- und Gipskrystalle.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **151**. 68; C. **1926**. I. 2528.) Aus seinen früheren Verss. zur Löslichkeit u. Korngröße schließt Vf., daß die wirkliche Oberflächenspannung des *$BaSO_4$* u. der *Gips*-Krystalle wahrscheinlich mehr als 10-mal kleiner ist, als die

von W. J. JONES (Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 448; C. **1913**. I. 1383) berechnete (JONES: 1300 bezw. 1050 dyn/cm). (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 170—72. Sofia, Univ.) UL.

F. Sauerwald und **G. Drath**, *Die Oberflächenspannung geschmolzener Metalle und Legierungen.* I. *Die Meßmethode des maximalen Blasendruckes und die Oberflächenspannung von Quecksilber und Wismut.* (Vgl. SAUERWALD u. WECKER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **149**. 273; C. **1926**. I. 855.) Aus theoret. Überlegungen u. prakt. Verss. schließen Vff. auf die Brauchbarkeit der *Blasendruckmethode* zur Messung der *Oberflächenspannung* geschmolzener Metalle. Für die Bestst. erwiesen sich möglichst dünnwandige, mit HF abgeätzte Quarz- u. Glascapillaren als am geeignetsten. Ihre Eintauchtiefe soll immer einige mm betragen. Bei nicht benetzenden Fll. erfolgt die Blasenbildung am äußersten Capillarrand. Verunreinigungen u. Feuchtigkeit sind zu vermeiden. Ein Einfluß der verschiedenen zur Herstellung des Überdruckes verwendeten Gase (Luft, N_2, CO_2 u. H_2) auf die Oberflächenspannung konnte nicht festgestellt werden; ebenso nicht ein eindeutiger Einfluß der Zeitdauer im Sinne des Auftretens von Alterungserscheinungen. — Messungen an H_2O bei Raumtemp. ergaben Werte um 75 dyn/cm. Für *Hg* finden Vff. Werte von 469—479 dyn/cm. Resultate anderer Forscher werden tabellar. gebracht u. krit. gesichtet. Erneut ermitteln Vff. die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Hg u. *Bi*. Für Hg ergibt sich der Temperaturkoeffizient zu 0,000485. Bi $d\,\alpha/d\,t$ im Mittel 0,060. Einen Einfluß der Gasatmosphäre u. der Geschwindigkeit der Blasenbildung als solche auf das Resultat konnten Vff. nicht feststellen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 79—92. Breslau, Techn. Hochsch.) ULMANN.

W. Lode, *Versuche über den Einfluß der mittleren Hauptspannung auf das Fließen der Metalle Eisen, Kupfer und Nickel.* Es wurden an ausgeglühten dünnwandigen *Fe-*, *Cu-* u. *Ni*-Rohren Dehnungsverss. unter Längszug u. Innendruck mit langsamen Dehnungsgeschwindigkeiten bei Zimmertemp. durchgeführt. Bei Verlängerungen über 2% bis mindestens 12% gehorchen die quasiisotropen Körperelemente einer Plastizitätsbedingung, die auf etwa 3% genau mit der der konstanten Gestaltänderungsenergie übereinstimmt. Die untersuchten Metalle verhalten sich gegenüber derselben Belastungsart, unter der sie zuletzt bleibend verformt worden sind, bis nahe an die Fließgrenze heran elast.; gegenüber anderen Belastungsarten dagegen ist die Elastizitätsgrenze niedriger. (Ztschr. f. Physik **36**. 913—39. Göttingen, Univ.) K. WOLF.

J. Frenkel, *Zur Theorie der Elastizitätsgrenze und der Festigkeit krystallinischer Körper.* Vf. geht von der Analogie zwischen der Schubfestigkeit eines Krystalls u. der stat. Reibung zwischen verschiedenen festen Körpern aus. Die Betrachtung eines einfachen Modells, das aus zwei Sägen mit gleichen Zähnen, die im Normalzustand ineinandergreifen, besteht, führt zu dem wesentlichen Punkt der Theorie, daß eine Normalverschiebung Vorbedingung für den Gleitungsvorgang ist. Vf. berechnet für den absol. Nullpunkt auf Grund der elektr. Theorie der Kohäsionskräfte die potentielle Energie zweier Krystallhälften als Funktion ihrer relativen Verschiebung bei Fehlen einer Volumendeformation. Diese Energie wird durch eine „nicht Coulombsche" Energie ergänzt. Daraus lassen sich näherungsweise die Elastizitätsmoduln u. die entsprechenden n. u. tangentiellen Festigkeitsgrenzen berechnen. Als Beispiele werden die (100)- u. (110)-Ebenen des Steinsalzes betrachtet. Es scheint Übereinstimmung zwischen Theorie u. Erfahrung zu bestehen. Mathemat. (Ztschr. f. Physik **37**. 572 bis 609. Hamburg-Göttingen.) LESZYNSKI.

Edmond Bauer, *Über die elektrische Struktur der Moleküle, insbesondere der mesomorphen Körper (anisotropen Flüssigkeiten).* Da die DEE. der nemat. (vgl. FRIEDEL, Ann. de Physique [9] **18**. 273; C. **1924**. I. 2061) Körper in der Richtung eines magnet. Feldes geringer sind als ohne Feld (vgl. JEZEWSKI, Journ. de Physique et le Radium [6] **5**. 59; C. **1924**. II. 439 u. KAST, Ann. der Physik [4] **73**. 145; C. **1924**. I. 403), während die opt. Achsen der Moll. in die Feldrichtung gedreht werden, so kann die

elektr. Achse mit der opt. nicht zusammenfallen u. steht auf dieselbe wahrscheinlich senkrecht. Damit wird erklärt die Orientierung der „Fäden" in nemat. Fadenstrukturen in der Richtung des elektr. Feldes u. die Abwesenheit einer elektr. Polarisation nemat. Körper im Magnetfeld. Bei einigen smekt. Körpern, deren DE. durch Magnetfeld erhöht wird, fällt die elektr. mit der opt. Achse zusammen. — Da auch in paramagnet. Körpern die elektr. Achse wahrscheinlich senkrecht auf der magnet. steht, so wird der Einwand DEBYEs (Ztschr. f. Physik **36**. 300) gegen die Langevinsche Theorie des Paramagnetismus erledigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1541—44.) BK.

S. Kyropoulos, *Ein Verfahren zur Herstellung großer Krystalle.* Vf. beschreibt ein Verf. zur Herstellung großer, einheitlicher Krystalle aus der Schmelze. Es ist durch Konstanthaltung der Temp. der Schmelze u. einseitigen Wärmeabfluß durch einen Tauchkühler charakterisiert, durch dessen zweckmäßige Handhabung stets die B. von Einkrystallen erzwungen werden kann. Nach diesem Verf. stellt Vf. für opt., lichtelektr. u. dielektr. Unterss. Krystalle verschiedener Alkalihalogenide her. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 308—13. Göttingen, Univ.) ULMANN.

Friedrich Dreyer, *Über Volumänderung beim Lösen im Lichte der Binnendrucktheorie von G. Tammann.* Betrachtungen zu einer Folgerung aus der Binnendrucktheorie von G. TAMMANN, wonach die beim Lösungsvorgang zu beobachtende *Volumenänderung* sich ausdrücken läßt durch $\Delta v = \Delta v_1 + \Delta v_2 + \Delta \Sigma v$. Einwandfrei läßt sich Δv_1 berechnen, da für viele wss. Lsgg. die betreffenden ΔK-Werte bekannt sind. In den weitaus meisten Fällen ist ΔK positiv; nur für wss. Lsgg. einiger Alkohole sind in einem geringen Konzentrationsbereich negative ΔK-Werte bekannt, die —17 at nicht übersteigen. Das Glied Δv_2 ist für Salze positiv, da deren Binnendrucke den Binnendruck des W. bei weitem übersteigen; für wss. Lsgg. organ. Stoffe dürfte Δv_2 wohl meist negativ sein. An NaJ erläutert Vf. die Berechnung der Einzelwerte der Volumenänderungen. Hier wie für andere wss. Lsgg. ergibt sich $\Delta \Sigma v$ als konstant. Die Werte sind positiv, während beim Vorliegen von Elektrostriktion negative Werte zu erwarten wären. (Ztschr. f.anorg. u. allg. Ch. **154**. 253—60. Reval, Polytechn.) ULMANN.

Raymond H. Lambert, *Das ternäre System: Silberbromid-Kaliumbromid-Wasser.* Die Unters. des ternären Systems AgBr-KBr-H_2O geschah nach den Angaben von FEIGL. In einem Flüssigkeitsthermostaten, der durch Zusatz eines roten Farbstoffes die Einw. des Lichtes auf das AgBr verhinderte u. der durch Überschichten von Öl der Verdunstung entgegenwirkte, wurde in einem Kolben das Salzgemisch mit W. geschüttelt u. gerührt. Nach 24 Stdn. nahm der Vf. an, daß das Gleichgewicht sich eingestellt hat, u. er entnahm nach dieser Zeit dem Kolben eine Probe, die sofort gewogen u. analysiert wurde. Aus der graph. Darst. der ermittelten Punkte kann man ersehen, daß das Verhältnis KBr/AgBr mit Zunahme der Temp. abnimmt u. sich der Abscisse schließlich asymptot. nähert. Der eutekt. Punkt in dieser Richtung liegt bei 290°, während der entgegengesetzte Punkt auf dem Kurvenstück, das sich der Ordinate asymptot. nähert, bei —13° liegt. Auf einem Modell, daß diese Verhältnisse darstellt, kann man das tiefe Tal erkennen, das sich zwischen den reinen Stoffen hinzieht. — Es werden ferner im Anschluß an diese Verss. auch die ternären Systeme AgCl-KCl-H_2O für das zwar nur ein Punkt bestimmt worden war, diskutiert u. für AgBr mit gesätt. Lsgg. von LiCl u. NaCl, wofür noch keine Verss. vorliegen, Voraussagen gemacht in bezug auf die Löslichkeit. (Journ. Physical Chem. **30**. 973—79. Rochester, N. Y.) HAASE.

I. M. Kolthoff, *Die Hydratation gelöster Saccharose und der Ausdruck der Konzentration bei Messungen der Aktivität von Ionen.* Arbeitet man mit verd. Lsgg., so ist es ziemlich gleichgültig, welche Ausdrucksform für die Konz. bevorzugt wird. Arbeitet man hingegen mit Fll., in denen die Anzahl Mole der gel. Substanz gegenüber der Anzahl Mole des Lösungsm. von Bedeutung ist, so macht es sehr viel aus,

wie man die Konz. ausdrückt. Um festzustellen, welche Ausdrucksform die rationellste ist, wurde der Einfluß von Nichtelektrolyten insbesondere von *Saccharose* auf die [H˙] von 0,01 Mol HCl pro Liter untersucht. Es zeigt sich, daß Zucker die [H˙] einer HCl-Lsg. erhöht. Dieser Effekt wird durch die Annahme erklärt, daß die Konz. der gel. Stoffe bei der Messung der Ionenaktivität nicht auszudrücken ist in Mole pro Liter, sondern nach Bjerrum in Mole gel. Stoff n pro Mole Lösungsm. $(n + N)$, also $x = n/(n + N)$. Drückt man die Konz. wie vorstehend aus, so ergibt sich noch eine geringe Erhöhung der H-Ionenaktivität durch die Ggw. von Saccharose. Diese ist der Hydratation des gel. Zuckers zuzuschreiben. Die Hydratation von 1 Mol Zucker pro 1 Liter Lsg. wird auf verschiedene Arten berechnet. Es ergibt sich eine Übereinstimmung in der Größenordnung u. zwar von 8 ± 2 Mole W. pro Mol Saccharose. Die Hydratation ist nicht aufzufassen als eine stöchiometr. Bindung von W. durch Zucker. Es ist wahrscheinlich, daß die W.-Moll. durch Saccharose derart gerichtet werden, daß die freie Energie abnimmt. Der Wert, den wir als Hydratation berechnen, ist also tatsächlich ein Maß für die Herabsetzung der Aktivität von W. durch den gel. Zucker. Vf. gelangt zusammenfassend zu der Folgerung, daß es unzweckmäßig ist, die Hydratation genau aus physikal. Größen von Zuckerlsgg. zu berechnen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 281 bis 295, Utrecht, Univ.) K. Wolf.

Kingo Sano, *Über die Löslichkeit des Glykokolls in wässeriger und in alkoholisch-wässeriger Lösung bei variierter Wasserstoffzahl.* Während sich die früheren Unterss. auf die schwerlösl. Aminosäuren beschränkten, wie z. B. Leucin (vgl. Biochem. Ztschr. **168**. 14; C. **1926**. I. 2528) wurde hier in dieser Arbeit *Glykokoll* in wss. u. in A.-W.-Gemischen benutzt. In rein wss. Lsgg. zeigte sich, daß die Löslichkeit in der Nähe des isoelektr. Punktes, der hier bei $p_H = 6,05$ liegt, sich nicht sehr wesentlich ändert, erst in größerer Entfernung, d. h. $p_H = 3,32$, nimmt sie langsam zu. Die alkal. Seite verhält sich annähernd gleichartig. Zusatz von NaCl bewirkt nichts. A. wirkt allgemein löslichkeitsvermindernd, doch bleibt die Tendenz auf der sauren, wie auf der alkal. Seite stärker l. zu sein bestehen. Eine graph. Darst. der berechneten u. gefundenen Werte zeigt deren gute Übereinstimmung. (Biochem. Ztschr. **171**. 277—86. Nagoya, Japan, Aichi-Medizin. Univ.) Haase.

V. Caglioti, *Ein neues Beispiel von unregelmäßigen Mischkrystallen.* Frisch gefälltes $Ce(OH)_3$ wurde in verd. HCl gel. Es zeigt sich zunächst die charakterist. rotorange Farbe von $(CeCl_6)^{''}$, nach einigen Minuten schlägt die Farbe in Hellgelb um unter Entw. von Cl. Zugeben der berechneten Menge NH_4Cl zur B. von $(NH_4)_2CeCl_6$ u. 1 g $(NH_4)_2SnCl_6$. Im Vakuum über H_2SO_4 krystallisieren lassen. Es scheiden sich drei verschiedene krystallin. Verbb. aus: ein weißes Salz, Krystallkuben, $(NH_4)_2SnCl_6$, weiße Nadeln, $(NH_4)_2SnCl_6$, scheinbar verunreinigt, u. gelbe Krystalle, sehr einheitlich mit 0,98% Ce, 65,80% Cl u. 33,10% NH_4, $D._{15}$ 1,536. Die Krystalle sind ein Komplex aus 2,71% $(NH_4)_2CeCl_6$ + 97,29% NH_4Cl. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 332—35. Neapel.) Grimme.

E. Kordes, *Die eutektische Gefrierpunktserniedrigung in binären Gemischen.* Vf. zeigt an einem großen tabellar. zusammengestellten Tatsachenmaterial, daß innerhalb bestimmter Gruppen von binären Mischungen die *eutekt. Gefrierpunktserniedrigung* u. die Zus. des *Eutektikums* durch das Verhältnis der FF. der beiden reinen Komponenten zueinander bestimmt werden. Dieser Zusammenhang läßt sich durch Gleichungen wiedergeben. Die größte eutekt. Gefrierpunktserniedrigung geben, bei gleichbleibendem Quotienten aus den beiden FF. die Systeme zweier binärer Elektrolyte, eine etwas kleinere die der ternären u. die geringste die der Nichtelektrolyte. In derselben Reihenfolge verschiebt sich auch der Prozentgehalt des Eutektikums. Das eutekt. Schmelzen läßt sich als eine Zerstörung des Krystallgefüges infolge von Hineindiffundieren der anderen Komponenten deuten. Wie Vf. weiter findet, wird

die eutekt. Gefrierpunktserniedrigung vom Charakter der beiden Komponenten in einer anderen Weise beeinflußt als die Gefrierpunktserniedrigung bis zum Krystallisationsbeginn. — Es besteht Übereinstimmung zwischen den Gesetzmäßigkeiten bei der eutekt. Gefrierpunktserniedrigung u. den röntgenograph. Forschungsergebnissen über den inneren Bau der Krystalle. Die eutekt. Gefrierpunktserniedrigung wird durch den krystallisierten Zustand (Ionengitter u. Molekülgitter) der Stoffe bestimmt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 93—125. Königsberg i. Pr., Univ.) Ulmann.

Charles Frederick Fryling, *Adsorptionswärmen und das Problem der Wirkung von Beschleunigern.* Vf. bestimmt die Adsorptionswärme von H_2 u. CO_2 durch *Ni*-Katalysatoren verschiedener Herst. nach der Methode von Beebe u. Taylor (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 43; C. **1924**. I. 1488). Ein Teil der Katalysatoren enthielt *Th* oder *Ce* als Beschleuniger. Vf. schließt sich der Theorie der Oberflächenkatalyse von Taylor an (Proc. Royal Soc. London Serie A **108**. 105; C. **1925**. II. 880), macht aber die weitere Annahme, daß akt. Ni-Atome H_2 in Atome dissoziieren. Die gesamte Adsorption ist kein absol. Maß für die katalyt. Aktivität; sie braucht durch Ggw. eines Beschleunigers nicht merklich verändert zu werden. Höchstens 0,2°/₀ der Ni-Atome sind adsorptionsfähig für H_2; die Angabe von Kubota u. Yoshikawa (Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research **3**. 223; C. **1926**. I. 822), daß 62°/₀ der Ni-Atome in der Oberfläche liegen, ist unwahrscheinlich. Erhitzen der Katalysatoren erniedrigt die Adsorptionskapazität u. die totale integrale Adsorptionswärme, letztere jedoch bei beschleunigten Katalysatoren nur sehr wenig. Werden die integralen Adsorptionswärmen Q_v gegen die adsorbierten H_2-Mengen aufgetragen, so haben die Kurven bei den beschleunigten Katalysatoren Maxima; Vf. nimmt an, daß auch bei den einfachen Katalysatoren Maxima auftreten würden, wenn die Messung kleiner Mengen von adsorbiertem H_2 hinreichend genau wäre, die Wrkg. des Beschleunigers besteht darin, das Maximum nach größeren adsorbierten Mengen zu verschieben, indem er die Zahl der ungesätt., zur Dissoziation von H_2-Moll. fähigen Ni-Atome vergrößert. Bei Vergiftung des Katalysators — Zutritt von Luft — verschwindet das Maximum. Wird für einen beschleunigten Katalysator die differentiale Adsorptionswärme *q* gegen die adsorbierten H_2-Voll. aufgetragen, so steigt die Kurve erst zu einem steilen Maximum u. wird dann parallel zu Vol.-Achse, lange bevor totale Adsorption erreicht ist; der Kurvenast mit negativem Anstieg schneidet rückwärts verlängert die *q*-Achse bei ca. 40—58 Cal., d. h. bei etwa $^5/_6$ der Energie, die wahrscheinlich zur Vergasung von metall. Ni erforderlich ist. Die ungesätt. Ni-Atome des Katalysators werden also möglicherweise nur durch eine Krystallstrukturverbindung in der Oberfläche gehalten. (Journ. Physical Chem. **30**. 818—29. Princeton [N. J.], Univ.) Krüger.

W. M. Hoskins und **William C. Bray**, *Die katalytische Oxydation von Kohlenmonoxyd.* II. *Die Adsorption von Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Sauerstoff durch die Katalysatoren Mangandioxyd, Cuprioxyd und Gemische dieser Oxyde.* (I. vgl. Almquist u. Bray, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2305; C. **1924**. I. 281; vgl. auch Benton, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 887. 900; C. **1924**. I. 531.) Vff. bestimmen die Adsorptionsisothermen von CO, O_2 u. CO_2 bei 20° an MnO_2, CuO u. an Gemischen beider. Bei keinem dieser Gase wurde an der Gesamtadsorption der sogenannte „Mischeffekt" beobachtet, bei welchem alle Gemische der Katalysatoren wirksamer sind als jede der Komponenten. Bei hohen Drucken wird CO_2 am stärksten an MnO_2 adsorbiert. Ggw. l. Salze verringert die Adsorptionskraft. Die Adsorption von CO_2 u. O_2 ist reversibel. Die Ergebnisse bei O_2 sind mit denen bei CO_2 in Parallele zu setzen, wenn auch die Adsorption von O_2 viel geringer ist als die von CO_2. Das Verhältnis der Adsorption von CO_2 zu O_2 wächst in der Reihenfolge MnO_2, Gemische, CuO. CO wird von allen Katalysatoren stark adsorbiert, hier ist die Adsorption nicht vollkommen reversibel, besonders von CuO wird eine beträchtliche Menge des adsorbierten CO sehr fest gehalten. In diesem Fall wurde auch keine Übereinstimmung mit der ex-

ponentiellen Adsorptionsformel gefunden, die in den anderen Fällen besteht. — Messungen der Adsorptionsgeschwindigkeit von CO_2 ergaben in der 1. Minute einen Zuwachs von MnO_2 zu CuO, wahrscheinlich gilt dasselbe auch für O_2. Bei CO unterschieden sich hinsichtlich der Geschwindigkeit die Gemische von den einzelnen Oxyden bei 20°, darum wurden mit CO auch bei 76° Geschwindigkeitsmessungen ausgeführt. Bei 20° ist die Adsorptionsgeschwindigkeit bei den einzelnen Oxyden ziemlich gering, bei den Gemischen viel größer. Bei 76° ist die Adsorptionsgeschwindigkeit des CO für die einzelnen Oxyde größer, die des CuO erreicht sogar die der Gemische bei 20°. Die Adsorptionsgeschwindigkeit der Gemische ist indessen bei 76° etwas geringer als bei 20°. In allen Fällen ist die Geschwindigkeit in den ersten Minuten am größten u. wird dann bald konstant. Das Verh. der Gemische bei 20° steht im Einklang mit ihrer katalyt. Wirksamkeit. Auch die CO_2-B. ist bei den Gemischen größer als bei den einzelnen Oxyden. Bei MnO_2 wird CO_2 zur selben Zeit abgegeben, wie CO aufgenommen wird, während beim CuO deutlich 2 Stufen auftreten, 1. die Adsorption des CO u. dann erst die B. von CO_2, die zweite ist langsamer als die erste. — Werden die Katalysatoren erst mit CO u. danach mit O_2 behandelt, so findet zwischen beiden nur langsam Rk. statt. Bei 20° ist das Verhältnis zwischen festgehaltenem CO u. dem im ersten Stadium gebildeten CO_2 für CuO 7,0, für Gemische 1,1 u. für MnO_2 nur 0,3. Die Gemische werden schneller oxydiert als die einzelnen Oxyde. Vff. deuten die Ergebnisse durch Elektronenverschiebungen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1454—74. Berkeley [Cal.], Univ.) JOSEPHY.

Shigeru Toda, *Über die Wirkung von Blausäureäthylester (Äthylcarbylamin) auf Schwermetallkatalysen.* Außer *Äthylcarbylamin*, $C_2H_5N:C$, wurde auch *Propionitril* u. *Isovaleronitril*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CN$ benutzt. Die Reinigung der Ausgangsstoffe wird beschrieben. Als qualitatives Kennzeichen der Oxydationshemmung wurde das Verschwinden der Blaufärbung einer mit NH_3 neutralisierten, eisenhaltigen Cysteinchlorhydratlsg. angesehen. Es zeigte sich, daß Carbylamin in der gleichen Weise wie HCN hemmend wirkte; quantitativ wurde die Geschwindigkeit der Oxydation manometr. verfolgt. Carbylamin hemmte in Konz. von 10^{-3}-n. vollständig in Abwesenheit von Eisen. War Fe in Konzz. von $0,4 \cdot 10^{-5}$-n. vorhanden, so war Carbylamin in einer Konz. von 10^{-4} nicht imstande, die Wrkg. des Fe aufzuheben. Die Kupferkatalyse wurde in viel schwächerer Weise durch das Carbylamin gehemmt. Stoffe, wie das Isovaleronitril, die keine komplexen Fe-Verbb. zu bilden imstande sind, haben keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Oxydation. Die Unters. der Wrkg. von Äthylcarbylamin auf die Fructoseoxydation in Phosphat führte fast zu dem gleichen Ergebnis, die Oxydation wurde gehemmt, u. zwar gleichmäßig durch 10^{-3} wie 10^{-4}-n. Lsgg. Die Wrkg. des Äthylcarbylamins auf die Oxydation des Leucins an Häminkohle war ebenfalls die gleiche. Die Nitrile wirken auch hier viel schwächer, was beweist, daß das Carbylamin eine spezif. Oberflächenwrkg. ausübt. — Anders als die bisher beschriebenen Verss. verlief die Unters. an Leberkatalase, wo Carbylamin nicht die peroxydspaltende Wrkg. der Leber aufhebt. Kurz sind auch einige Absorptionsverss. der genannten Stoffe an *Kohle* beschrieben. (Biochem. Ztschr. **172**. 17—30. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. für Biologie.) HAASE.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

C. C. Bidwell, *Bemerkung über den krystallinischen und amorphen Zustand der Alkalimetalle.* Von einem metall. *Li*-Draht werden bei 20°, 80° u. 110° Röntgenstrahlen-Beugungsbilder aufgenommen. Die Bilder weisen mit steigender Temp. eine Veränderung auf; es handelt sich dabei nicht um den Übergang von einem Krystallgitter zu einem anderen, sondern um eine allmähliche Auflösung des Gitters mit steigender Temp. Das Resultat ist in Übereinstimmung mit ähnlichen Versuchen von HULL (Physical Review [2] **10**. 661 [1917]) u. MC KEEHAN (Proc. National Acad. Sc. Wa-

shington **8**. 8. [1922]) an Na u. K. Vf. bringt diese Beobachtungen in Zusammenhang mit den früher untersuchten Änderungen im Verlauf der Widerstands- u. thermoelektrischen Kurven der Alkalimetalle bei bestimmten Tempp. (Physical Review [2] **27**. 381—82.) STEINER.

Cyril S. Smith, *X-Strahlenuntersuchung von elektrolytisch niedergeschlagenem Chrom.* E. A. OLLARDS Feststellungen (Metal Ind. [London] **27**. 235; C. **1926**. I. 485), daß elektrolyt. Cr hexagonale Struktur im Gegensatz zu gewöhnlichem Cr, das kub. raumzentriert ist, habe, wird von Vf. als den bisherigen Erfahrungen widersprechend bezeichnet; beide wurden bisher immer kub. raumzentriert gefunden. (Metal Ind. [London] **28**. 456. Cambridge [Pa.], Massachusetts Institut of Technologie.) WILKE.

H. E. Farnsworth, *Sekundäre Elektronenemission von Eisen.* (Vgl. Physical Review [2] **25**. 41; C. **1925**. I. 1678.) Fe-Folien werden mit Elektronen, deren Geschwindigkeit von 0 bis 300 Volt variiert wird, bombardiert. Das Verhältnis des sekundären Elektronenstroms zum primären in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Primärelektronen wird gemessen u. in Kurven aufgetragen. Die Kurven haben scharfe Maxima bei 1,2; 7,0 u. 10 Volt, die Voltwerte an den Stellen der Maxima werden als kritische Potentiale gedeutet. Von 12 Volt ab zeigen die Kurven einen gleichmäßigen Anstieg, den Vf. Ionisationselektronen zuschreibt. Derartig scharfe Maxima treten außer beim Fe nur noch beim Cu auf. Untersucht wurden grobkrystallines elektrolytisches Fe, chemisch reines Fe von KAHLBAUM, beide durch Ausglühen bei Rotglut vorbehandelt u. durch Verdampfen niedergeschlagenes Fe. Bei allen drei Fe-Sorten ist die Lage der Maxima die gleiche, worin Vf. einen Beweis für die Gültigkeit der Kurven sieht. Bei dem durch Verdampfen niedergeschlagenen Fe ist das gemessene Verhältnis kleiner. Die durch Verdampfen niedergeschlagene Fe-Schicht ist krystallinisch. (Physical Review [2] **27**. 413—22.) STEINER.

C. Zwikker, *Thermische Elektronenemission der Metalle Wolfram, Molybdän, Thorium, Zirkon und Hafnium.* (Vgl. Archives néerland. sc. exact. et nat. **9**. 207; C. **1926**. I. 1701.) Vf. hat Emissionsmessungen an *W*, *Mo*, *Th*, *Zr* u. *Hf* durchgeführt, zwecks Feststellung der Konstante *A*. Das Ergebnis der Arbeiten von DUSHMAN, ROWE, EWALD u. KIDNER (Physical Review [2] **25**. 338; C. **1925**. I. 2529) war, daß sich experimentell nicht beweisen läßt, daß der Wert 60,2 falsch ist. Vf. gelangt auf Grund seiner Messungen zu dem Ergebnis, daß die Metalle W, Mo, Th u. nach DUSHMANN etc. auch Ta einen Wert für *A* ergeben, der mit dem theoret. Wert übereinstimmt u. vielleicht noch etwas durch den Thomsoneffekt modifiziert wird. Die von Zr u. Hf herrührenden Werte weichen hiervon stark ab. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 336—46.) K. WOLF.

K. T. Compton und **C. C. van Voorhis**, *Wahrscheinlichkeit der Ionisation von Gasmolekeln durch Elektronenstöße.* II. *Kritik.* (I. vgl. Physical Review **26**. 436; C. **1926**. I. 583.) Es ist nicht erlaubt, mit einer gleichförmigen Geschwindigkeit der Primärelektronen zu rechnen, wie dies in der ersten Arbeit der Vff. u. in der Arbeit von HUGHES u. KLEIN (Physical Review [2] **23**. 450; C. **1924**. II. 149) geschehen ist. Nach Anbringung von Korrekturen hierfür u. für zwei weitere Fehlerquellen, die in der letztgenannten Arbeit nachgewiesen werden können, ergeben sich hinreichend übereinstimmende Resultate der beiden Versuchsreihen. Vff. zeigen in Kurven die korrigierten Werte der Abhängigkeit der Zahl der ionisierenden Stöße sowie der Ionisationswahrscheinlichkeiten von der Elektronengeschwindigkeit für *He*, H_2, *Ne*, *A*, N_2, *HCl* u. *Hg*. (Physical Review [2] **27**. 724—31. Princeton, N. J., Palmer Physic. Lab.) LESZYNSKI.

T. R. Hogness und **E. G. Lunn**, *Die Darstellung der Ionisation von Sauerstoff durch Elektronenstoß durch die Analyse der positiven Strahlen.* In der früher (Physical Review [2] **26**. 786; C. **1925**. II. 1412) beschriebenen Anordnung finden Vff. bei

Drucken von 10^{-5} bis 10^{-2} mm in reinem O_2 u. innerhalb eines weiten Partialdruckbereichs in Mischungen mit He u. Ar das Verhältnis O_2^+/O_1^+ der durch Elektronenstoß gebildeten Ionen prakt. konstant. Für die Rkk. $O_2 \longrightarrow O_2^+ + \varepsilon$ u. $O_2 \longrightarrow O_1^+ + O + \varepsilon$ werden die Ionisationspotentiale bezw. 13 u. 20 Volt gefunden. Aus dem letztgenannten Wert in Verb. mit dem Ionisationspotential für O-Atome ergibt sich die Dissoziationswärme zu 6,5 Volt, das sind 150 Cal. pro Mol. Vff. diskutieren die Ergebnisse unter Berücksichtigung der Struktur der O_2-Molekel u. der Theorie von FRANCK (S. 341). (Physical Review [2] **27**. 732—38. Departm. of Chemistry, Univ. of Calif.) LESZ.

Walter M. Nielsen, *Die Bildung negativer Ionen in Quecksilberdampf.* Vf. kann in einer ähnlichen Anordnung, wie sie von MOHLER (Physical Review **26**. 614; C. **1926**. I. 1504) beschrieben, die B. von negativen Ionen durch Elektronenströme in *Hg*-Dampf nachweisen. Das Verhältnis zwischen negativem Ionenstrom u. Gesamtstrom fällt im allgemeinen bei niedrigen beschleunigenden Spannungen mit steigender Spannung, zeigt jedoch plötzliche Anstiege bei 2,7, 4,7, 5,5 u. 8,8 Volt. Das Verh. ist ähnlich wie bei den von MOHLER untersuchten Gasen. Die Anstiege lassen sich, bis auf den noch ungeklärten, bei 2,7 Volt durch die metastabilen Zustände des Hg-Atoms deuten. Der Gesamtstrom steigt stark mit steigender Spannung bis auf Abfälle bei 4,9 u. 6,7 Volt entsprechend den Resonanzpotentialen des Hg. (Physical Review [2] **27**. 716—23. Minnesota, Univ., Physic. Lab.) LESZYNSKI.

Wm. W. Merrymon, *Druckabhängigkeit der permanenten Ionisation in Gasen.* Vf. mißt die permanente Ionisation in H_2, He, A, O_2, N_2, CO_2, CH_4 u. C_2H_4 bei Drucken zwischen 0 u. 180 cm Hg. Die Ionisationskurven zeigen bei niedrigen Drucken steilen Anstieg, der durch α-Strahlen verursacht ist. Diese sind bei Drucken zwischen 15 u. 65 cm absorbiert. Von da ab ergeben sich gerade Linien, aus denen der Zuwachs der pro ccm u. sec. gebildeten Ionen pro at berechnet wird. Dieser Wert, geteilt durch die Zahl der Elektronen in den untersuchten Molekeln erweist sich als nahezu konstant. Die Übereinstimmung mit den Befunden KLEEMANS (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **79**. 231; C. **1907**. II. 127) weist auf den β-Strahlencharakter der Erscheinung hin. (Physical Review [2] **27**. 659—71. Chicago, Univ., Ryerson Physic. Lab.) LESZ.

Henry A. Barton, **Gaylord P. Harnwell** und **C. H. Kunsman**, *Analyse der von einer neuen Quelle emittierten positiven Ionen.* (Vgl. KUNSMAN, Science **62**. 269; C. **1926**. I. 1103.) Vff. untersuchen im Massenspektroskop die positiven Ionen, die von den für die Ammoniaksynthese brauchbaren, aus $Fe_2O_3 + 1\%$ eines Alkali- oder Erdalkalioxyds bestehenden Katalysatoren emittiert werden. Es treten nur einfach geladene Ionen der Alkali- bezw. Erdalkaliatome auf, die ersteren bei niedrigeren Tempp. als die letzteren. Bei den Erdalkalien steigt der Effekt durch vorangehende Red. in H_2. *Pt* emittiert Na- u. K-Ionen. Hier handelt es sich um einen Oberflächeneffekt, der mit der Zeit stark abfällt, während sich die vorher geschilderten Quellen als sehr konstant erwiesen. (Physical Review [2] **27**. 739—46. Princeton Univ., N. J., Palmer Physic. Lab.) LESZYNSKI.

David A. Keys und **M. S. Home**, *Spektrographische Prüfung der geschichteten Entladung in Gasmischungen.* (Vgl. KEYS, Proc. Trans. Roy. Soc. Canada **19**. 143; C. **1926**. I. 2290.) Vff. untersuchen spektrograph. das vom negativen Glimmlicht u. von einer der Schichtungen emittierte Licht in Mischungen von N_2 u. H_2 u. von *He* u. H_2. In der N_2-H_2-Mischung werden im Glimmlicht die Balmerlinien H_α u. H_β u. die Stickstoffbanden bei 4708, 4278 u. 4236 gefunden, während sie in der Schichtung fehlen. Ebenso zeigt sich das He-Linienspektrum bei der He-H_2-Mischung ausgeprägt im Glimmlicht, ist dagegen in der Schichtung nur schwach oder überhaupt nicht vorhanden. Die Diskussion ergibt, daß, während die Spannung an der Röhre 1100 Volt betrug, in den Schichtungen der N_2-H_2-Mischung nur wenige 15,5 Volt-Elektronen vorhanden sind, in den Schichtungen der He-H_2-Mischung nur wenige 25,3 Volt-,

aber zahlreiche 10,4- u. 15,5 Volt-Elektronen. (Physical Review [2] **27**. 709—15. The Mac Donald Physics Building, Mc Gill-Univ.) LESZYNSKI.

H. Jedrzejowski, *Über eine Darstellungsmethode von Ra B + Ra C-Quellen.* Man läßt *RaEm* sich in einem im Original abgebildeten App., wo sie nur mit Glas u. Hg in Berührung kommt, zerfallen u. spült dann die abgebrochenen Glasteile mit HNO_3-haltiger HCl ab. *RaB* wird aus dem Nd. rascher weggel. als *RaC*. Die erste Abspülung entfernt bereits ca. 81% des Nd. im Gegensatz zu RAMSTEDT (Medd. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst. **2**. Nr. 31; C. **1913**. II. 127), der eine geringere Löslichkeit beobachtete. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1536—39.) BIKERMAN.

L. F. Curtiss, *Mitteilung über den Zerfall des RaE.* 45-tägige Beobachtung eines von RaD freien *RaE*-Präparats ergibt eine Halbwertszeit von 5,07 Tagen, womit der Wert von THALLER (Wien. Ber. **121**. 1611 [1912]) wohl endgültig widerlegt ist. (Physical Review [2] **27**. 672—74. Washington, D. C., Bureau of Standards.) LESZ.

W. Bothe, *Über die Kopplung zwischen elementaren Strahlungsvorgängen.* (Vgl. Naturwissenschaften **14**. 321; C. **1926**. I. 3384). Durch Beobachtung der zeitlichen Koinzidenzen an zwei nahe gegenüberstehenden Spitzenzählern, zwischen denen sich eine durch Mo $K\alpha$-Strahlung zur Fluorescenz angeregte Cu- oder Fe-Folie befindet, kann Vf. zeigen, daß auch für die Emissionsvorgänge die Statistik von BOHR, KRAMERS u. SLATER versagt, daß also auch diese Vorgänge mit Lichtquanten zu beschreiben sind. (Ztschr. f. Physik **37**. 547—67. Charlottenburg.) LESZYNSKI.

W. Mund, *Ionisation durch Strahlung in kugeligen Gefäßen.* Vf. nimmt das Geigersche Gesetz zum Ausgangspunkt seiner Unterss. über die Ionisation durch Strahlung, u. zwar α-Strahlung der Radiumpräparate, in kugelförmigen Gefäßen. Er berechnet eine Anzahl Formeln u. Werte, die er in Zahlentabellen zusammenstellt, aus denen sich eine gute Übereinstimmung ergibt zwischen den theoret. u. empir. ermittelten Werten. Die Rechnungen sind ausgeführt worden unter der Voraussetzung, daß die Menge des Strahlung abgebenden Stoffes, hier ist es RaA u. RaC, vollständig u. gleichmäßig auf der inneren Wand des Gefäßes verteilt sei. (Journ. Physical Chem. **30**. 890—94. Louvain.) HAASE.

S. C. Lind, D. C. Bardwell und **J. H. Perry**, *Die chemische Wirkung von durch α-Teilchen erzeugten Gasionen.* VII. *Ungesättigte Kohlenstoffverbindungen.* (VI. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2675; C. **1926**. I. 1365; vgl. auch Science **62**. 422; C. **1926**. I. 1131). Vff. untersuchen u. berechnen nach der in Teil VI beschriebenen Methode den Einfluß von *RaEm* auf die *Polymerisation* von *Acetylen, Cyan, Cyanwasserstoff, Äthylen,* die *Hydrierung* von C_2H_4, C_2H_2, $(CN)_2$, die *Oxydation* von $(CN)_2$ u. C_2H_2. Bei der Polymerisation von C_2H_2 bei gewöhnlicher Temp. u. gewöhnlichem Druck unter dem Einfluß von α-Strahlen aus RaEm scheidet sich ein hellgelbes (zuerst fast weißes) Pulver ab, das *Cupren*. Als Mittelwert für $-M_{C_2H_2}/N_{C_2H_2}{}^+$ wird 19,8 in guter Übereinstimmung mit dem Wert 20,2 von MUND u. KOCH (Journ. Physical Chem. **30**. 293; C. **1926**. I. 831) gefunden. Der Wert $-M/N = 20$ für Acetylen ist der höchste bisher gefundene (außer dem für das System $H_2 + Cl_2$), u. Vff. deuten diesen Wert durch folgenden einfachen Mechanismus:

$$C_2H_2{}^+ + 19\,C_2H_2 \longrightarrow (C_2H_2)_{20}{}^+ + (-) \longrightarrow (C_2H_2)_{20}.$$

Da sich kein Lösungsm. für das Polymerisationsprod. finden ließ, konnte dessen Mol.-Gew. nicht bestimmt werden. Beim Abkühlen des Rk.-Gefäßes auf die Temp. der fl. Luft wird im linearen Verhältnis zum Zerfall der RaEm H_2 frei. Die Gesamtmenge des frei gemachten H_2 beträgt nur 2% des polymerisierten Acetylens, demnach ist die von SABATIER u. SENDERENS (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 250 [1900]) für Cupren vorgeschlagene Formel C_7H_6 auf das Prod der Vff. nicht anwendbar. CH_4 wurde bei dieser Red. nicht gefunden. — Bei der Polymerisation von C_2N_2 wird ein schwarzes, dem Paracyan ähnliches Prod. abgeschieden u. N_2 frei gemacht. Am Ende der Rk. beträgt die N_2-Menge 5% des Ausgangs-C_2N_2. Für das Verhältnis

—$M_{C_2N_2}/N_{(C_2N_2\,+\,N_2)}$ wurde im Mittel 7,4 gefunden, die Geschwindigkeitskonstante ist halb so groß wie beim C_2H_2. — Die Polymerisation des HCN stellt eine genaue Parallele zu der von C_2N_2 dar. Es bildet sich ein dunkles Prod. mit rötlichem Schein. Für —M/N ergibt sich 11,1, aber gegen Ende der Rk. sinkt der Wert. 7,8% N_2 u. 2,7% H_2 werden frei. — Bei C_2H_4 werden 16% H_2 frei, es kondensiert sich zu einer farblosen Fl., daneben entstehen CH_4 u. C_2H_6. Die Rk. muß in diesem Fall besser als Kondensation als als „Polymerisation" bezeichnet werden. —$M/N = 5{,}1$. — Die Verss. zur Hydrierung von C_2H_4 in Ggw. von α-Teilchen führten nicht zum Ziel. Der H_2-Druck nimmt wie bei reinem C_2H_4 zu, nur 1% der theoret. C_2H_6-Menge wird gebildet, die H_2-Menge beträgt 16%. — In einem Gemisch 1 C_2H_2 : 1 H_2 ist die Polymerisation die Hauptrk., aber daneben findet auch proportional der Ionisation des H_2 Hydrierung statt. H_2 wirkt als Katalysator bei der Polymerisation. Bei der Analyse wurde nur ¹/₄ des der Rk. entgangenen H_2 wiedergefunden. — Bei der Hydrierung von C_2N_2 entstand ein Prod., das Ähnlichkeit mit den Polymerisationsprodd. von C_2N_2 u. HCN hatte, es hatte die empir. Zus. $C_6H_6N_4$. Die Rk. findet demnach ungeachtet der vorhandenen Konzz. im Verhältnis 3 C_2N_2 : 2 H_2 statt. Für diese Rk. müßte —$M/N = 5$ sein, gefunden wurde 6,1. — Bei der Oxydation von C_2N_2 im Verhältnis 1 C_2N_2 : 1 O_2 wurde ein gelbes festes Prod. mit der empir. Formel $(CNO)_x$ gebildet. Die Gesamtrk. wird folgendermaßen dargestellt: a) $C_2N_2 + O_2 = 2\,CO_2 + N_2$ u. b) $C_2N_2 + O_2 = (CNO)_x$. Das Verhältnis —$M/N = 7{,}2$ zeigt, daß die Ionenkomplexe die gleiche Anzahl O_2- u. C_2N_2-Moll. enthalten wie die beim reinen C_2N_2. — In Gemischen von 1 O_2 : 1 C_2H_2 u. 2 O_2 : 1 C_2H_2 wird der O_2 fast ganz zur B. von CO_2 u. CO (im Verhältnis 5 : 2) verbraucht, ein kleiner Prozentsatz W.-Dampf hielt das Gleichgewicht in der Gasphase. Die farblose fl. Phase mit einem Dampfdruck kleiner als 1 mm hatte die empir. Zus. $(C_2H_3)_x$, was beweist, daß das Verhältnis H : C durch Entfernung des C aus den Komplexen zur B. von CO_2 u. CO vergrößert ist. — $M_{(C_2H_2\,+\,O_2)}/N_{(C_2H_2\,+\,O_2)} \sim 27$, also beträchtlich höher als für reines C_2H_2. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1556 bis 1575.) JOSEPHY.

S. C. Lind und **D. C. Bardwell**, *Die chemische Wirkung von durch α-Teilchen erzeugten Gasionen.* VIII. *Der katalytische Einfluß von Ionen von inerten Gasen.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Die folgenden 7 Rkk. wurden durch die Ionen inerter Gase katalysiert: 1. die Polymerisation von C_2H_2, 2. von C_2N_2, 3. von *HCN*, 4. die Oxydation von *CO*, 5. von H_2, 6. die Zers. von CO u. 7. die von NH_3. Als inerte Gase dienten He, Ne, Ar, Kr, Xe, N_2, CO_2 u. H_2. Die Ionisation wurde durch α-Strahlen hervorgerufen. Kinet. verfolgt wurde die Rk. 1. mit N_2, He, Ne, Ar, CO_2, Xe, Kr, 2. mit N_2, Xe, Kr, 3. mit N_2, He, 4. mit Ar, 5. mit Ne, Ar, N_2, 6. mit Ne, 7. mit Ne (vgl. Science **62**. 593; C. **1926**. I. 1627). Es wird für den Verlauf dieser Rkk. eine kinet. Gleichung abgeleitet, in welcher zu dem Druck der reagierenden Gase noch der Druck der reagierenden Gase hinzuaddiert werden muß, welcher dem des ionisierten inerten Gases entspricht. An der durch Ar katalysierten W.-Synthese wird gezeigt, daß das Prod. prozentuale Wirksamkeit × prozentuale Ionisation des Katalysators bis zu 95% Ionisation konstant ist, u. zwar ∼ 5000. Daraus kann man schließen, daß, wenn die Ionisation des Katalysators unter 50% beträgt, seine katalyt. Wirksamkeit 100% beträgt, dieses wurde an der Rk. bestätigt. Die Abnahme des Wertes von —M/N, wenn die Ionisation des Katalysators zwischen 50 u. 100% beträgt, deuten Vff. durch einen Entladungseffekt der reagierenden Gase (vgl. S. 163). (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1575—84. Washington [D. C.], Fixed Nitrogen Res. Lab.) JOSEPHY.

P. Debye und **W. Hardmeier**, *Anomale Zerstreuung von α-Strahlen.* BIELER (Proc. Royal Soc. London Serie A. **105**. 434; C. **1924**. II. 428) u. RUTHERFORD u. CHADWICK (Philos. Magazine [6] **50**. 889; C. **1926**. I. 2168) haben bei Verss. über die Streuung von α-Strahlen beim Durchgang durch dünne Mg- u. Al-Folien festgestellt, daß für diese leichten Elemente die Zahl der bei einem bestimmten Ab-

lenkungswinkel gezählten α-Teilchen beträchtlich kleiner ist als die aus der Theorie der Streuung berechnete. Im Gegensatz zu BIELER bezw. RUTHERFORD u. CHADWICK versuchen Vff., für die beobachteten Abweichungen vom Coulombschen Gesetz eine Erklärung zu finden, die, ohne das Elementargesetz zu verletzen, in den Rahmen unserer bisherigen Erfahrungen einzupassen ist. Vff. gehen dabei von der Annahme aus, daß der Kern, der ja nach unseren Anschauungen eine komplizierte Struktur besitzt, sich in den Fällen, in denen er starken elektr. Feldern ausgesetzt wird, als deformierbar erweisen wird, so daß man ihm eine Polarisationsfähigkeit α zuschreiben kann, die ein Maß für die Beweglichkeit der Kernstruktur darstellt, u. die als das elektr. Moment definiert wird, das der Kern in einem Felde von der Feldstärke 1 annimmt. Die durch die Deformierbarkeit des Kernes bedingten zusätzlichen Anziehungskräfte würden mit der 5. Potenz der Entfernung abnehmen. Vff. können nun zeigen, daß, wenn man für Al $\alpha = 1{,}30 \cdot 10^{-36}$ u. für Mg $\alpha = 0{,}96 \cdot 10^{-36}$ wählt, die von ihnen berechneten Zerstreuungskurven mit den experimentell gefundenen genügend gut übereinstimmen, so daß auch das von ihnen aufgestellte Anziehungsgesetz mit der 5. Potenz als möglich erwiesen ist. Die Werte für α sind gerade von der Größenordnung des Kernvolumens (10^{-36} ccm), was man auch erwarten muß, wenn man die Vorstellungen u. Gründe für die Polarisierbarkeit des Atoms völlig analog auf den Atomkern überträgt, den Kern also auch als dynamisches System auffaßt, in dem die Kräfte dem Coulombschen Gesetz gehorchen. Bei den Atomen berechnet man nämlich unter dieser Annahme, daß die Polarisierbarkeit α (die stets die Dimension eines Vol. hat) von der Größenordnung des At.-Vol. (10^{-24} ccm) ist. — Zum Schlusse ihrer Arbeit diskutieren Vff. die Bedingungen, unter denen die durch die Polarisation bewirkte Anziehung so groß werden kann, daß das α-Teilchen von dem getroffenen Atomkern eingefangen wird. (Physikal. Ztschr. **27**. 196—99. Zürich.) PHILIPP.

H. S. Read, *Die Wirkung der Temperatur auf die X-Strahlenabsorption.* Die Absorption der Gesamtstrahlung eines W-Röntgenrohres, das mit 50 Kilowatt betrieben wurde, durch Bleche von Al, Cu, Fe, Ni, Ag u. Pb wird bei verschiedenen Tempp. bestimmt; die Temp. wurde von 20° bis fast zum Schmelzpunkt der betreffenden Metalle verändert. Nach Berücksichtigung aller durch die Versuchsanordnung bedingten Korrektionen bleibt doch ein Anstieg der Absorption mit steigender Temp. übrig, den Vf. als reell anspricht. Es steigt die Absorption nahezu linear mit der Temp. an; die Änderung beträgt für 100° nahezu 0,2%. (Physical Review [2] **27**. 373—80.) STEINER.

C. M. Slack, *Die Refraktion von Röntgenstrahlen in Prismen einiger Stoffe.* Vf. mißt nach der Methode des „doppelten Röntgenspektrometers“ (DAVIS u. SLACK, Physical. Review [2] **27**. 18; C. **1926**. I. 2879) die Refraktionen in Prismen aus *Ag, Cu, S, Al, C, Celluloid* u. *Paraffin.* Die erhaltenen Werte stehen in Übereinstimmung mit der Lorentzschen Theorie. Bei den *C*-Prismen wurde eine durch die körnige Struktur bedingte innere Refraktion nachgewiesen. (Physical Review [2] **27**. 691—95. Columbia, Univ., Phoenix Physic. Lab.) LESZYNSKI.

O. K. de Foe, *Das Verhältnis des veränderten zum gesamten Streukoeffizient der X-Strahlen.* (Vgl. JAUNCEY u. DE FOE, Philos. Magazine [7] **1**. 711; C. **1926**. I. 3450.) Messungen an *C, Al* u. *Cu* bestätigen die Theorie von JAUNCEY. (Physical Review [2] **27**. 675—86. Washington Univ., St. Louis, Mo.) LESZYNSKI.

G. E. M. Jauncey, *Mitteilung über die Quantentheorie der unveränderten Linie im Comptoneffekt.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. berechnet den Winkel, für den die unveränderte Linie verschwindet u. kommt zu einer Formel, die von der Erfahrung für *Li* u. *B* bestätigt wird. Für die Streuung von MoKα-Strahlen darf die Linie bei *C* u. schwereren Elementen für keinen Winkel verschwinden. — Vf. gibt eine Formel für das Verhältnis der Energie der veränderten zu der der unveränderten Linien. (Physical Review [2] **27**. 687—90. Washington Univ., St. Louis, Mo.) LESZYNSKI.

R. J. Havighurst, *Der Einfluß der Krystallgröße auf die Intensität der X-Strahlenreflexion.* Vf. vergleicht Messungen an *NaCl*-, CaF_2- u. $CaCO_3$-Krystallpulvern nach der Methode von BRENTANO (Proc. Royal Soc. London. **37**. 184; C. **1925**. II. 486) mit den Einkrystallmessungen an NaCl von W. L. BRAGG, JAMES u. BOSANQUET (Philos. Magazine [6] **42**. 1; C. **1921**. III. 1264). Vf. stellt fest, daß bei Dicken $< 10^{-3}$ cm die primäre Extinktion fehlt (vgl. DARWIN, Philos. Magazine [6] **43**. 800; C. **1922**. III. 468), daß hier daher Reflexionsmessungen an Pulvern zur Best. der Elektronenverteilung brauchbar sind. Auch Einkrystallmessungen, wie die angeführten, genügen, wenn die Korrektion für die sekundäre Extinktion angebracht wird. (Proc. Nationa, Acad. Sc. Washington **12**. 375—80.) LESZYNSKI.

R. J. Havighurst, *Die Intensität der Reflexion von X-Strahlen durch Lithium-, Natrium- und Calciumfluorid.* (Vgl. vorst. Ref.) Messungen an *LiF*, *NaF* u. CaF_2 nach der Methode von BRENTANO (l. c.) ergeben nach DARWIN (l. c.) relative Werte für das atomare Streuvermögen. Die Kurve für die Winkelabhängigkeit dieses Wertes für *Na* läßt sich nicht mit der an NaCl gewonnenen, absol. Kurve von BRAGG, JAMES u. BOSANQUET (l. c.) zur Koinzidenz bringen. Dies deutet auf eine verschiedene Elektronenverteilung für Na in *NaCl* u. *NaF*. Vf. bringt absol. Werte für die atomaren Streuvermögen des *Na*, *Li*, *Ca* u. *F* in den Fluoriden, die unter der Annahme berechnet sind, daß die beiden betrachteten Kurven für $\sin \Theta = 0{,}20$ übereinstimmen u. daß das Streuvermögen des F für alle Winkel in den drei Fluoriden nahezu gleich ist. (Proc. National Acad. Sc. Washington **12**. 380—85. Harvard Univ., Cruft Lab.) LESZ.

Mark Balderston, *Der Ursprung der K-Strahlung von der Antikathode einer Röntgenröhre.* Vf. bestimmt den Transformationskoeffizienten, das ist das Verhältnis der Zahl der als K-Strahlung emittierten zur Zahl der als Röntgenstrahlung absorbierten Quanten, für *Fe, Ni, Cu, Zn, Mo* u. *Ag*. Dieser Koeffizient scheint für ein gegebenes Metall konstant zu sein u. steigt mit steigender Atomnummer an. Vf. vergleicht die nach den gefundenen Werten zu erwartende Fluorescenz-K-Strahlung mit Messungen der gesamten K-Strahlung. Für *Ag* u. wahrscheinlich auch für die anderen schwereren Elemente, ist prakt. die gesamte K-Strahlung Fluorescenzstrahlung, während für *Cu* u. wahrscheinlich auch für die anderen leichteren Elemente, ein Teil der K-Strahlung direkt von Elektronenstößen herrührt. (Physical Review [2] **27**. 696—708. Columbia, Univ., Phoenix Physic. Lab.) LESZYNSKI.

Lucy Mensing, *Die Rotations-Schwingungsbanden nach der Quantenmechanik.* (Vgl. Ztschr. f. Physik **34**. 611; C. **1926**. I. 1106.) Es wird das dem klass. Modell des zweiatomigen Mol. ohne Elektronenimpuls analoge Modell nach der neuen Quantenmechanik durchgerechnet. Für die Intensitäten der einzelnen Bandenlinien ergeben sich die von FOWLER (Philos. Magazine [6] **49**. 1272; C. **1925**. II. 1009) aufgestellten Formeln. (Ztschr. f. Physik **36**. 814—23. Göttingen.) K. WOLF.

Louis A. Turner, *Die Bogenspektren von Jod, Brom und Chlor im Schumanngebiet.* Die Bogenspektren von Cl, Br u. J werden im Gebiet von 1230—2050 Å untersucht u. die aufgefundenen Linien in Tabellen zusammengestellt. Der Grundzustand der Halogenatome ist ein verkehrtes P-Dublett. Als Resonanzlinien werden angegeben die Linien: 1379,6 Å (Cl), 1540,8 Å (Br) u. 1782,9 Å (J). Ihnen entsprechen die Anregungspotentiale von 8,95, 8,01 u. 6,92 Volt. Die früher (vgl. FÜCHTBAUER u. HOLM, Physikal. Ztschr. **26**. 345; C. **1925**. II. 887) als Resonanzlinie des J angegebene Linie 2062,1 Å führt in den oberen Term des Dubletts, in den metastabilen $^2P_1$-Zustand. Ein Bandenspektrum von HCl konnte trotz günstiger Bedingungen nicht aufgefunden werden. (Physical Review [2] **27**. 397—406.) STEINER.

H. B. Dorgelo und **W. de Groot**, *Die Intensitätsverhältnisse der (2 s—2 p)-Kombinationen des Neonspektrums unter verschiedenen Anregungsbedingungen.* Die früher (vgl. DORGELO, Ztschr. f. Physik **34**. 766; C. **1926**. I. 1100) an einer Säulenentladung gemessenen Intensitätsverhältnisse der (2 s—2 p)-Kombinationen des *Ne*

werden besprochen. Dieselben Kombinationen wurden unter verschiedenen Anregungsbedingungen (Säule, Glimmlicht, Elektronenstoß 23,5 V, Resonanzlicht) gemessen. 4 Tabellen im Original bringen das Zahlenmaterial. (Ztschr. f. Physik **36**. 897—901. Eindhoven, Philips' Glühlampenfabriken.) K. Wolf.

T. L. de Bruin, *Eine grüngelbe Entladung in Kaliumdampf.* (Vgl. nachst. Ref.) Es zeigte sich bei der Unters. des Funkenspektrums von *K* mittels elektrodenloser Entladung, daß es auch möglich ist, eine andere als die blauviolette Entladung zu erhalten. Nach längerem Erwärmen u. nachfolgender Verkleinerung der Funkenstrecke schlägt die blauviolette Ringentladung um in eine diffuse, mit fahlgrüngelber Farbe. Das „grüne" Spektrum ist im Gegensatz zum „blauen" sehr einfach u. besteht aus Nebenserien des Bogenspektrums. Die beobachteten Linien sind im Original tabellar. geordnet. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 309 bis 310.) K. Wolf.

T. L. de Bruin, *Über das Spektrum von ionisiertem Kalium.* I. Vf. hat das Funkenspektrum von ionisiertem *K* unter Anwendung eines Gitters, mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,03 Å im Spektralgebiet λ 8000 bis λ 2200 ausgemessen. Ein Teil der Messung ist in vorliegender Arbeit mitgeteilt; 8 Tabellen im Original. Eine große Anzahl von Linien, ca. 150, ließ sich in ein Termschema ordnen, das mit dem Termschema für das Ne-Spektrum Analogie aufweist. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 311—28.) K. Wolf.

Hermann Schüler, *Über das erste Li-Funkenspektrum.* (Vgl. Naturwissenschaften **12**. 579; C. **1924**. II. 1558.) Nach Messungen im Gebiet von 2000—8000 Å.-E. gibt Vf. Serien- u. Termwerte des *Parlithium*-Funkensystems. Starke, als Funkenlinien nicht einzuordnende Linien werden als Bogenlinien gedeutet. (Ztschr. f. Physik **37**. 568—71. Potsdam.) Leszynski.

M. A. Catalán, *Über spektrale Gesetzmäßigkeiten bei den Atomen der Eisenreihe.* (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. **1925**. 15—22. — C. **1926**. I. 1766.) Leszynski.

K. Bechert und **L. A. Sommer**, *Über das Bogenspektrum des Nickels.* (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. **1925**. 9—13. — C. **1925**. II. 2129.) Leszynski.

A. Petrikaln, *Über die Explosionsspektra des Quecksilberfulminats und einiger Azide.* Das Explosionsspektrum des *Quecksilberfulminats* zeigt die Cyanbanden, keine Bandenspektren des CO u. N_2 u. von Hg-Linien außer der Resonanzlinie nur die 1. u. 2. Nebenserie des Triplettsystems. Die Rk.-Energie (116 kal.) reicht nur für die Anregung des Hg-Atoms aus. Es kann noch nicht entschieden werden, ob hier mehrfache Stöße anzunehmen sind oder eine lose gebundenes Valenzelektron des Hg, analog zu der Annahme bei der Diskussion der Zers. des Jodids der Millonschen Base (Ztschr. f. Physik **32**. 569; C. **1925**. II. 795). Die Explosionsspektra von *Ca-*, *Sr-* u. *Ba-Azid* zeigen außer den Oxydbanden Triplett- u. Singulettserien. Bei *Zn-Azid* wurden nur die ersten Glieder der beiden Nebenserien des Triplettsystems festgestellt. Auch hier kann über das Zustandekommen der Emission noch nichts Endgültiges gesagt werden. (Ztschr. f. Physik **37**. 610—18. Riga, Photoch. Lab. d. Univ.) Leszynski.

Alpheus W. Smith und **Cecil E. Boord**, *Infrarote Absorption in Äthern, Estern und damit verwandten Substanzen.* Vff. untersuchen das infrarote Absorptionsspektrum zwischen 1 u. 2,5 μ von *Ä.*, *Methyl-n-propyläther* (Kp. 39°), *Methylisopropyläther* (Kp. 32—33°), *Methyl-n-butyläther* (Kp. 30°), *Methylisobutyläther* (Kp. 59°), *Methyl-sek-butyläther* (Kp. 61 bis 63°), *Methyl-tert.-butyläther* (Kp. 59—62°), *Methyl-n-amyläther* (Kp. 97—101°), *Methylisoamyläther* (Kp. 90—91°), *Methyl-tert.-amyläther* (Kp. 84—86°), *Methyldiäthylcarbinyläther* (Kp. 88—91°), *Amylformiat* (Kp. 120°), *Methylacetat, n-Propylacetat* (Kp. 100,5°), *Amylacetat* (Kp. 136—140°), *Äthylpropionat* (Kp. 94—98°), *Äthyl-n-butyrat* (Kp. 116 bis 121°), *Diäthylcarbonat* (Kp. 124—125,5°), *Äthyllactat* (Kp. 148—155°), *Methylbenzoat* (Kp. 198—199,5°), *Diäthylphthalat* (Kp. 291—292°), *Äthylsalicylat* (Kp. 231 bis 233°), *A.*, *n-Butylalkohol* (Kp. 116—118°), *Methyldiäthylcarbinol* (Kp. 122°), *Äthylen-*

chlorid (Kp. 82,5°), *Tetrachloräthan* (Kp. 142—145°), *Trichloräthylen* (Kp. 85—87°), *Dichloräthylen* (Kp. 54—56°). Die Absorptionsmaxima sind tabellar. angegeben, u. für sämtliche Verbb. sind die Absorptionskurven gezeichnet. Für alle Äther (von **Arthur J. Yamey** nach der Williamsonmethode dargest.) haben die Kurven im wesentlichen denselben Charakter. Die Lage der Absorptionsbanden ändert sich mit der Molekülstruktur nicht mehr, als die Beobachtungsfehler ausmachen. Für eine gegebene Wellenlänge ist der Prozentsatz des durchgelassenen Lichts bei allen Äthern sehr nahe der gleiche. Die Absorption der Ester verläuft ähnlich der der Äther, am deutlichsten tritt die Ähnlichkeit beim Methylacetat auf. — Die Substitution des Cl für H beim Übergang von Äthylenchlorid zu Tetrachloräthan bewirkt eine Abnahme der Absorption für jede charakterist. Absorptionsbande, ohne deren Lage zu verschieben. Ähnlich sind auch die Absorptionsbanden beim Dichloräthylen ausgeprägter als beim Trichloräthylen. Diese Intensitätsabnahme beruht wahrscheinlich auf der Anzahl der Wasserstoff-Kohlenstoff-Bindungen im Mol. — Diese Absorptionsbanden der Äther u. verwandten Verbb. sind charakterist. für die H-C-Bindung (vgl. ELLIS, Physical Review [2] **23**. 48; C. **1924**. I. 1635) u. lassen sich in einer harmon. Reihe darstellen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1512—20. Columbus [O.], Univ.) JOS.

San-ichiro Mizushima, *Über die anormale Dispersion und Adsorption elektrischer Wellen*. II. (I. vgl. Bull. Chem. Soc. Japan **1**. 47; C. **1926**. I. 3387.) Die anomale Dispersion u. Absorption von *Ä.*, *Aceton* u. *Glycerin* wird bei verschiedenen Tempp. u. der Wellenlänge 9,5 m untersucht. Ä. u. Aceton absorbieren nicht; die DE. (ε) stimmt mit den von ISNARDI (Physikal. Ztschr. **22**. 230; C. **1921**. III. 923) u. GRAFFUNDER (Ann. der Physik [4] **70**. 225; C. **1923**. III. 201) bei langen Wellen gemessenen überein. Das anomale Verh. von Glycerin ist dem bei der Wellenlänge 6,1 m analog. Bei niedrigen Tempp. findet fast keine Absorption statt, u. ε ist nahezu gleich dem Quadrat des Brechungsindex für sichtbares Licht. Mit steigender Temp. nimmt die Absorption, K (der anomalen Absorption äquivalente elektr. Leitfähigkeit) u. ε zu. K hat ein Maximum da, wo der Temperaturkoeffizient von ε ein Maximum hat (bei 0—5°), u. fällt dann. ε steigt bis auf 43 bei 23° u. nimmt dann in n. Weise ab; bei höheren Tempp. stimmt ε trotz geringer Absorption mit den bei längeren Wellen gemessenen Werten überein. (Bull. Chem. Soc. Japan **1**. 83—89. Tokyo Imperial Univ.) KRÜGER.

R. de Mallemann, *Dispersion der elektrischen Doppelbrechung des Camphers*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1483; C. **1925**. II. 1657 u. frühere Arbeiten.) Die elektr. Doppelbrechung des *akt.* u. des *opt.-inakt. Camphers* wurde in einer Lg.-Lsg. gemessen. Nach Abzug der Doppelbrechung des Lösungsm. bleibt für die spezif. Doppelbrechung (Kerrsche Konstante dividiert durch die Konz.) des akt. Camphers (wenn die von CS_2 gleich 100 ist) 153,7, für die des inakt. Camphers 158,6 (Wellenlänge 546 $\mu\mu$), d. h. prakt. dieselbe Größe. Die Dispersion der elektr. Doppelbrechung zwischen 436 u. 578 $\mu\mu$ ist in beiden Fällen n. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1534—36.) BIKERMAN.

Pierre Achalme und **Jacques Achalme**, *Einfluß der Viscosität auf das spezifische Drehungsvermögen einiger aktiver Körper*. Es wurde untersucht das Drehungsvermögen der *Weinsäure* in Gemischen von W. mit Citronensäure. In einer Versuchsreihe war die Volumenkonz. der Weinsäure konstant, aber das Verhältnis W. : Citronensäure im Lösungsm. verschieden; es ergab sich, daß die spezif. Drehung mit steigender Konz. der Citronensäure (also auch mit steigender *Viscosität* der Lsg.) abnahm. In einer anderen Versuchsreihe wurde die konzentrierteste (4-n.) Lsg. der Weinsäure in W. allmählich mit einer Citronensäurelsg. verdünnt, deren Viscosität mit der der Ausgangslsg. übereinstimmte, so daß die Viscosität bei Verdünnung unverändert blieb; in diesem Falle erwies sich auch die spezif. Drehung von der Verdünnung unabhängig. Beim Verdünnen der Weinsäure mit W. nimmt die spezif. Drehung zu, die Viscosität ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1539—41.) BIKERMAN.

L. J. Desha, **R. E. Sherrill** und **L. M. Harrison**, *Fluorometrie.* II. *Die Beziehung zwischen Fluorescenz und Wasserstoffionenkonzentration.* (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 1350; C. **1920**. IV. 658.) Vff. untersuchen den Einfluß der Änderung der [H˙] auf die Intensität der *Fluorescenz* von *1-naphthol-4-sulfonsaurem Na* (p_H = 1,0 bis 13,0), von *2-Naphthol-3,6-disulfonsäure* (p_H = 1,0—13,0), von *1-naphthol-2-sulfonsaurem Na* (p_H = 5,8—13,0), von den K-Salzen von *Resorcin-* u. *Hydrochinondisulfonsäure*, die nach HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1214 [1908]) dargestellt wurden, u. von *Chinin*lsgg. (p_H = 0,45—5,6). Für jede der untersuchten Substanzen gibt es ein charakterist. Gebiet von 0,2 Sörenseneinheiten, in dem etwa 70% der Gesamtänderung der Intensität der Fluorescenz eintritt (vgl. Zahlen im Original). Die Kurven, welche die Abhängigkeit der Intensität der Fluorescenz vom p_H darstellen, gleichen den theoret. Dissoziationskurven schwacher Elektrolyte u. weisen auf einen kausalen Zusammenhang zwischen *Dissoziation* u. Fluorescenz hin. — Bei gleichbleibender [H˙] wird die Stärke der Fluorescenz durch den Gesamtsalzgehalt der Lsg. beeinflußt. Chloridionen stören die Fluorescenz der untersuchten Sulfonsäuren u. die des Chinins. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1493—1500. Lexington [Va.], LEE-Univ.) JOSEPHY.

Abraham Lincoln Marshall, *Mechanismus der photochemischen Reaktion zwischen Wasserstoff und Chlor.* III. *Die mittlere Lebensdauer der Aktivität in belichtetem Chlor.* (II. vgl. Journ. Physical Chem. **29**. 1453; C. **1926**. I. 1110.) Sorgfältig gereinigtes Cl_2 wird $3 \cdot 10^{-4}$ sec. nach intensiver Belichtung durch Quarzquecksilberlicht mit H_2 zusammengebracht u. keine B. von HCl gefunden, während unter Annahme des Nernstschen Mechanismus eine beträchtliche Rk. zu erwarten wäre. Vf. schließt, daß entweder die Nernstsche Theorie nicht zutrifft u. angeregte Cl_2-Molekeln angenommen werden müssen, oder daß die Glaswände der Capillare, durch die das belichtete Cl_2 strömt, die Wiedervereinigung der Cl-Atome katalyt. beschleunigt. (Journ. Physical Chem. **30**. 757—62. Princeton [N. J.], Univ.) KRÜGER.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Hermann F. Vieweg, *Reibungselektrizität.* Da die bisherigen Verss. u. Beobachtungen über die Reibungselektrizität zu keinen quantitativen Ergebnissen geführt haben u. vieles noch zu ungenau definiert ist, hat es Vf. unternommen, eine der Spannungsreihe ähnliche Reihe aufzustellen u. die Bedingungen, unter denen Reibungselektrizität auftritt, festzulegen. Er benutzte nur reine krystallisierte Stoffe, die er an Glasstäben mit Siegelwachs so befestigte, daß er mit einer Krystalloberfläche reiben konnte. Die dabei auftretenden Spannungen wurden mit einem empfindlichen Quadrantenelektrometer bestimmt. In einer Tabelle stellt Vf. die benutzten Stoffe in der Weise zusammen, daß der nächstfolgende bei dem Reiben mit dem vorhergehenden, den letzteren positiv auflädt. Ferner finden sich darin die Krystallgruppe u. die Bezeichnung der geriebenen Krystalloberfläche. Die Reihe fängt am positiven Ende mit dem Serpentin an u. hört mit Gummi am negativen Ende auf. Vf. diskutiert die Entstehung der Reibungselektrizität an Krystalloberflächen u. zwar besonders unter Berücksichtigung der Tatsache, daß nicht alle Krystalloberflächen ein u. desselben Stoffes die gleiche Reibungselektrizität aufweisen. Dementsprechend stimmt auch COEHNs Regel, die besagt, daß die DE. von den positiven zu den negativen Stoffen der Reihe abnimmt, nicht immer exakt, aber sie stimmt doch fast stets. Weiter wird der Einfluß der Feuchtigkeit auf die Reibungselektrizität untersucht. In Exsiccatoren, die W. u. H_2SO_4, sowie verschiedene Gemische beider enthielten, wurden die zu untersuchenden Proben 24 Stdn. aufbewahrt, um zu einem Gleichgewicht zu gelangen. Es ergab sich, daß die Wrkg. des W. stets die gleiche war, es kam stets eine positive Aufladung hinzu, so daß die Probe entweder weniger negativ, neutral oder positiv wurde, die andere wurde stets positiv. Wurden Elektrolyte dem W. in einer Konz. von mehr als 0,1-n. zugesetzt, so kehrte sich die Wrkg. um, d. h., es wurde negative

Ladung hinzugebracht. Die letztere Erscheinung wird mit dem von LENARD beobachteten Phänomen der „Wasserfallelektrizität" in Beziehung gebracht. Das letztere Phänomen wird eingehender untersucht u. dabei festgestellt, daß es sich stets um die Reibungselektrizität handelt, die bei der Berührung von gasförmiger u. fester Phase auftritt. Die Unters. wird in einfacher Weise durch Hindurchblasen von Luft durch Lsgg. verschiedenen Elektrolytgehalts vorgenommen. Es zeigte sich, daß stets in geringen Konzz. die Ladung eine negative war, dann neutral wurde u. schließlich bei noch höheren Konzz. positiv wurde. Erklärt wird es dadurch, daß reines W. stark negativ aufladend wirkt, u. daß anfangs diese Wrkg. noch überwiegt. Die verschiedene Kraft der einzelnen Elektrolyte, mit der sie sich dieser Wrkg. entgegensetzen, wird mit verschiedenem Absorptionsvermögen der Ionen erklärt. Kurz werden einige Anwendungsmöglichkeiten dieser Verff. beschrieben. (Journ. Physical Chem. **30.** 865—89. Cornell Univ.) HAASE.

Hermann Rohmann, *Über den elektrischen Kontakt von glühendem Platin im Vakuum.* (Vgl. Ztschr. f. Physik **31.** 311; C. **1925.** I. 2613.) Vf. untersucht den Stromübergang, der zwischen zwei längere Zeit im Vakuum ausgeglühten Platindrähten auftritt, wenn die zwischen ihnen angelegte Feldstärke krit. Werte überschreitet. Es zeigt sich, daß der Stromübergang bei einem derartigen elektr. Kontakt willkürlich unipolar gemacht werden kann, wenn die Elektrodendrähte glühend unter Spannungen von einigen 100 V bei einigen Megohm Vorschaltwiderstand zur Berührung gebracht u. langsam auseinander gezogen werden. Die Art des Stromübergangs ist charakterist. unterschieden von derjenigen zwischen einer ausgeglühten u. einer kalten, gasbeladenen Elektrode. Für den Stromübergang in der letzten Anordnung sowie für denjenigen zwischen kalten ausgeglühten Elektroden spielt der Gasgehalt der Metalle eine wesentliche Rolle. Bei den Verss. benutzte Vf. als Glühdraht meist einen Pt-Draht von 0,04 mm Durchmesser, zum Teil auch Draht von etwa gleicher Dicke aus einer Legierung von Pt mit 10% Ir (Haardraht von HARTMANN u. BRAUN). Eine bei der Erzeugung u. der Kontrolle des Vakuums benutzte Ausführungsform des Knudsenschen Goldblattmanometers für großen Meßbereich wird beschrieben. (Ztschr. f. Physik **36.** 803—13. Hann. München, Forstl. Hochschule.) K. WOLF.

S. Wosnessensky, *Über die thermodynamischen Potentialunterschiede an der Grenze zweier flüssiger Phasen.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57.** 475—86. — C. **1925.** II. 522.) BIKERMAN.

J. Slepian, *Theorie der Stromübertragung an der Kathode eines Bogens.* Vf. zeigt am Beispiel des Cu-Bogens, daß zum Stromtransport an der Kathode eines Bogens eine Emission von Thermoionen aus einer heißen Kathode nicht unbedingt erforderlich ist. Es genügen vielmehr zur Aufrechterhaltung des Stromes die durch thermische Ionisation entstehenden Ionen, deren Zahl nach der SAHAschen Gleichung abgeleitet wird, falls die Temp. des Gases in der Nachbarschaft der Kathode hoch genug ist. Sie berechnet sich bei Ca zu 4000° absol. u. für Cu zu 6000° absol. Während also zur Aufrechterhaltung des Bogens die Kathode selbst nicht heiß zu sein braucht, müssen aber die Gase in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft eine genügend hohe Temp. besitzen. (Physical Review [2] **27.** 407—12.) STEINER.

Claude Fromageot, *Oxydations-Reduktionspotential umkehrbarer oxydierender Systeme und Oxydation organischer Moleküle durch diese Systeme.* In Oxydations-Reduktionssystemen mit Metallionen, wie Ce^{++++}/Ce^{+++} werden die untersuchten organ. Stoffe außer Brenzweinsäure (A., Acetaldehyd) nicht merklich oxydiert, wohl aber in solchen mit Peroxyden. In oxydierenden Medien von verschiedenem Wirkungsmechanismus hängt die Geschwindigkeit der Oxydation der gleichen organ. Verb. nicht von dem Oxydationspotential ab, während sie bei gleichem Wirkungsmechanismus mit dem Oxydationspotential wächst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182.** 1240—42.) SP.

W. H. Hampton, *Das Potential der Eisenelektrode.* Vf. untersucht das Potential der Fe-Elektrode in der Kette Fe, $FeSO_4$, KCl, HgCl/Hg. Als Eisen benutzt er *Eisenamalgam* u. fein *verteiltes Eisen*, sowie gewöhnliches *geschmolzenes Eisen.* Ob Vf. die Konz. in den Zellen variierte oder ob sie konstant blieb, stets zeigte sich die Tendenz, nämlich Verkleinerung des Potentials, u. zwar bei mehrtägigem, bezw. mehrwöchigem Stehenlassen der Elektrode. Das Eisenamalgam, das durch Elektrolyse hergestellt worden war, gab in ein $^1/_{10}$-mol. $FeCl_3$-Lsg. den Wert von 0,8090. Das fein verteilte Eisen, das durch Red. von Fe_2O_3 hergestellt wurde, ergab in der gleichen Lsg. den Wert 0,8088 Volt. Die Potentiale des gewöhnlichen geschmolzenen Fe waren zumeist geringer u. je nach der Herkunft etwas verschieden. Für das n. Elektrodenpotential des Fe wird aus den vorher beschriebenen Messungen der Wert 0,4413 Volt berechnet. Im Anschluß an diese Verss. werden auch Gleichgewichtsunterss. zwischen Fe u. Tl, das mit dem ersteren nahe verwandt ist, gemacht. (Journ. Physical Chem. **30**. 980 bis 91. California-Univ.) HAASE.

F. L. Usher, *Elektrokinetisches Verhalten und Elektrodenpotential.* Mit Hilfe der bekannten Quecksilbertropfelektrode hat der Vf. das elektrokinet. Verh. gegenüber dem Elektrodenpotential untersucht, u. zwar in verschieden konz. Lsgg. einwertiger Salze, wie LiCl, KCl, NH_4Cl, HCl, KOH u. Na-Citrat. Die angewandten Konzz. waren $^1/_{1000}$-n. bis $^1/_1$-n. Die Potentialmessungen erfolgten mit der üblichen Brückenschaltung. Die gleichen Messungen wurden auch unter Zusatz 0,038-n. Lsg. von Hydrazinhydrat ausgeführt. Ein Vergleich der Quecksilberpotentiale, die mit u. ohne Zusatz von Hydrazinhydrat erhalten wurden, zeigt, daß sobald das Metall mit einer solchen Lsg. in Berührung kommt eine chem. Rk. stattfindet. Es werden etwa soviel Hg-Ionen gebildet wie vorhanden wären, wenn die Lsg. vorher mit Calomel gesättigt worden wäre. Aus den Messungen geht ferner hervor, daß keine direkte Beziehung zwischen dem Elektrodenpotential u. dem elektrokinet. Verh. des Hg besteht. — Die Elektrocapillarkurven wurden in der üblichen Weise vorgenommen. In einer Tabelle sind die natürlichen Potentiale in Volt angegeben, ferner die maximale Oberflächenspannung in Dyn, die Kapazität, die Ladungsdichte an der Oberfläche u. die Dicke der Doppelschicht. Es zeigte sich, daß sich nur das KCl n. verhielt, während alle anderen Stoffe bei den verschiedenen Konzz. auch ganz verschiedene Ionenabsorptionen aufweisen konnten. In bezug auf die elektrokinet. Ladung verhält sich das KCl in der Weise, daß es die elektr. Ladung in kleinen Konzz. vergrößert, später aber verringert, so daß sogar positive Ladungen auftreten können. Einige elektroosmot. Verss. an Alundumdiaphragmen ergaben, daß das Diaphragma zunächst die Ladung des ersten zugesetzten Ions annimmt, aber auch leicht durch ein anderes stärker absorbierbares zu verdrängen sei. Bei Erhöhung der Konz. tritt infolge Zurückgehens der Dissoziation auch eine Abnahme der Ladung auf. (Journ. Physical Chem. **30**. 954—63. Bangalore, Univ. of Mysore, Dept. of Chemistry.) HAASE.

Meinhard Hasselblatt, *Der Wasserdampfdruck und die elektrische Leitfähigkeit des Holzes in Abhängigkeit von seinem Wassergehalt.* Vf. bestimmt das Gleichgewicht von Luftfeuchtigkeit u. Holzfeuchtigkeit bei *Birkenholz.* Die aufgenommene Kurve ist weniger steil als die von J. R. KATZ (Kolloidchem. Beihefte **9**. 1; C. **1917**. I. 723) für Cellulose gefundene. Zum Vergleich wird auch die Kurve der Ausdehnung beim Quellen (aufgenommen von **F. v. Plato**) gebracht. Bei der Dampfspannungskurve, wie auch bei der Ausdehnungskurve fällt auf, daß beide bei hohem W.-Gehalt der Abszisse parallel laufen; die Aufnahme oder Abgabe von W. vollzieht sich ohne Veränderung des Vol. oder der Dampfspannung. Dieses läßt sich aus der Struktur des Holzes erklären u. das aufgenommene W. wäre einzuteilen in von den Zellen selber aufgenommenes eigentliches Quellwasser u. in tracheidenfüllendes W. Die *Quellung* kann als ein rein capillarer oder als ein mehr chem. bedingter Vorgang aufgefaßt werden. Für eine starke chem. Bedingtheit sprechen die ganz verschiedenen Werte

der maximalen linearen Quellung von vorher getrocknetem Fournier in verschiedenen Fll., wie Firnis, Petroleum, Bzl., CS_2, Chlf., A., W. usw.

Elektr. Leitfähigkeitsmessungen an verschieden feuchten Hölzern unternimmt Vf. zum Zweck, eine Methode zu finden, den Wassergehalt von Fournieren möglichst schnell bestimmen zu können. Die Messungen wurden mit Gleichstrom von 110 V ausgeführt. Bei vollständig gequollenem Holz ist die Leitfähigkeit vom Wassergehalt unabhängig. Gleichzeitig mit dem Schrumpfen u. dem Abfall der Dampfspannung beginnt die Leitfähigkeit zuerst langsam, dann schneller zu sinken. Es treten zahlreiche Komplikationen auf. Aus seinen Verss. schließt Vf., daß, solange die Kanäle des Holzes (z. B. Tracheiden u. Markstrahlen) noch W. enthalten, diese hauptsächlich die Stromleitung besorgen. Die Elektrolyte sind dabei so weit verd., daß sie prakt. als vollständig dissoziiert erscheinen. Wenn ein Teil des W. verdampft, nimmt zwar der Gesamtquerschnitt der stromleitenden Adern ab, aber die proportional erhöhte Konz. gleicht den Verlust gerade wieder aus. Deswegen ändert sich die Leitfähigkeit in diesem Gebiet noch nicht. In dem Maße aber, wie das Schrumpfen einsetzt, müssen die Zellen selber die Leitung übernehmen u. nun treten drei hemmende Umstände hervor, die Behinderung der Ionen am Passieren der Zellwand, ihre erhöhte Reibung im ausgedörrten Zellplasma u. die B. von isolierenden Lufträumen zwischen den Zellen. Hieraus läßt sich die schließliche starke Abnahme der Leitfähigkeit erklären. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 375—85. Reval, A.-G. f. mech. Holzbearbeitung A. M. LUTHER.) ULMANN.

Walter W. Lucasse und **John Mc Arthur Harris, jr.**, *Die Umwandlungspunkte von Salzhydraten in nicht wäßrigen Lösungsmitteln.* Die Messung der Umwandlungspunkte erfolgte mit Hilfe der Messung der elektr. Leitfähigkeit. In einem U-förmigen Rohre wurden die Unterss. vorgenommen. Der eine Schenkel dieses Rohres enthielt die Elektroden, sowie ein genaues Thermometer. Das Ganze konnte geschüttelt werden, ohne daß man befürchten mußte, daß die Zellkonstante sich änderte. Es wurden die Umwandlungspunkte in absol. u. in verd. A. von $CaCl_2$, $LiNO_3$, $Ba(C_2H_3O_2)_2$ u. $Sr(NO_3)_2$, wie auch $CaBr_2$, untersucht. Die bei den verschiedenen Tempp. ermittelten Widerstände sind in Kurven zusammengestellt worden, aus denen man ersehen kann, wo der Umwandlungspunkt des betreffenden Salzes liegt. (Journ. Physical Chem. **30**. 930—38. Philadelphia, Penn.) HAASE.

Ralph W. Gelbach und **Walter F. Huppke**, *Die Aktivitätskoeffizienten und Überführungszahlen von Bariumbromid.* Bei 25 ± 0,01° wurden die EKK. von Ketten vom Typus

(A) $Hg_xBa \mid BaBr_2, m_1, AgBr \mid Ag\text{-}Ag \mid AgBr, BaBr_2, m_2 \mid BaHg_x$

(B) $Hg_xBa \mid BaBr_2, m_1 \mid BaBr_2, m_2 \mid BaHg_x$

(C) $Ag \mid AgBr, BaBr_2, m_1 \mid BaBr_2, m_2, AgBr \mid Ag$

(D) $Ag \mid AgBr, BaBr_2$, 0,03 mol. $\mid BaHg_x$, 0,0424%

gemessen. Die Darst. der Amalgame erfolgte nach einer früher beschriebenen Methode (vgl. PEARCE u. GELBACH, Journ. Physical. Chem. **29**. 1023; C. **1925**. II. 1838). Die EK. der Kette (D) wurde zu 1,84807 V bestimmt. In den andern Ketten wurde m_1 zwischen 0,003 u. 0,100 u. m_2 zwischen 0,030 u. 1,000-mol. variiert. Aus den EKK. wurden die *Aktivitätskoeffizienten* für 0,003-mol. $BaBr_2$ zu 0,802, für 0,030-mol. zu 0,598 für 0,300-mol. zu 0,428 u. für 1,000-mol. zu 0,417 berechnet. Dise Werte stimmen gut mit den von LEWIS u. LINHART (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1952; C. **1920**. I. 722) aus Gefrierpunktsdaten für $BaCl_2$ berechneten Werten überein. Nach einer Methode von MAC INNES u. BEATTIE (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 1117; C. **1920**. III. 661) wurden die Überführungszahlen des Ba-Ions in $BaBr_2$ obiger Konzz. zu 0,462; 0,429; 0,397 bezw. 0,378 berechnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1504—06. Pullman [Wash.], Washington State Coll.) JOSEPHY.

George Mc Phail Smith, *Ionenaktivität statt Konzentration bei der Deutung der Gleichgewichte zwischen Amalgamen und wäßrigen Gemischen von Natrium- und Kaliumhalogenid.* Vf. wendet sich gegen die Art der Deutung der Ergebnisse von WELLS u. SMITH (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 185; C. **1920**. III. 3) durch BJERRUM u. EBERT (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser **6**. Nr. 9. 3; C. **1926**. I. 2542). Der Quotient $C = [K_{Hg}][NaX]/[Na_{Hg}][KX]$ ($[K_{Hg}]$ u. $[Na_{Hg}]$ = mol. Konzz. des K u. Na in dem Amalgam, [KX] u. [NaX] = mol. Konzz. des Alkalihalogenids in der wss. Lsg.) ist keine Gleichgewichtskonstante, sondern der Ausdruck $k = (K_{Hg})(Na^{\cdot})/(Na_{Hg})(K^{\cdot})$, wobei (Me_{Hg}) Molbrüche u. $(Me^{\cdot})$ Ionenbrüche bedeuten. $C = n \cdot k$, C u. n wechseln mit den experimentellen Bedingungen, z. B. mit der gesamten Salzkonz. Die Einführung des Verhältnisses der unbekannten Aktivitätskoeffizienten statt n ist ohne prakt. Wert. Die Annahmen von BJERRUM u. EBERT, daß $f_{Na} = f_K$ (f = Abnahme der Aktivität des Ions infolge elektr. Kräfte) u. daß NaX u. KX vollständig dissoziiert sind, sowie die von ihnen berechnete Konstanz der Differenz $m_{Na} - m_K$ (m = Hydratationszahlen der Ionen) für ein bestimmtes Salzpaar, erklären nicht die Abnahme von C mit steigender Gesamtkonz.. sondern lassen Konstanz von C erwarten. Die Diskussion der spezif. Wrkgg. der Anionen auf die Aktivitäten der Kationen, durch die BJERRUM u. EBERT die Unterschiede von $m_{Na} - m_K$ bei verschiedenen Salzpaaren zu erklären versuchen, sind rein hypothet. — Setzt man für k einen wahrscheinlichen Wert ein, z. B. in 0,2-n. Konz. $k = C$, so lassen sich Richtung u. relativer Grad der Änderung der Ionenbrüche bei Änderung der Salzkonz. für die Paare *NaCl-KCl*, NaCl-*KBr*, NaCl-*KJ*, *NaBr*-KBr, NaBr-KJ, *NaJ*-KJ berechnen. Es zeigt sich, daß mit steigender gesamter Salzkonz. $(K^{\cdot})$ abnimmt u. $(Na^{\cdot})$ entsprechend zunimmt u. zwar um so schneller, je höher das mittlere At.-Gew. der Halogene in dem Salzpaar ist. Vf. hält an seiner Deutung fest, daß diese Änderungen auf der B. hydratisierter u. komplexer Ionen beruhen, wobei die Neigung zur Komplexbildung in der Reihenfolge $Na^{\cdot} < K^{\cdot}$ u. $Cl' < Br' < J'$ steigt. Das scheinbare Versagen des Massenwirkungsgesetzes beruht hier wie häufig nur auf der Unkenntnis der tatsächlich vorhandenen Molekelarten; die Erklärung der Abweichungen durch Einführung der Aktivitäten ist in solchen Fällen wertlos. (Journ. Physical Chem. **30**. 849—57. Seattle [Washington].) KRÜGER.

C. W. Heaps, *Das Emissionsvermögen von Wismut in einem magnetischen Feld.* Vf. prüft die von der elektromagnet. Theorie geforderte Beziehung $\partial E/E = \partial \sigma/2 \sigma$ zwischen der Änderung des Emissionsvermögens E u. der Änderung des elektr. Leitvermögens σ. Vf. untersucht polierte, geätzte u. im Vakuum gegossene Bi-Platten. σ wird durch ein magnet. Feld von 4900° geändert. Obwohl $^1/_{10}$ des von der Theorie geforderten Wertes für die Änderung von E noch nachweisbar gewesen wäre, wird keine Änderung gefunden. Der Grund scheint ein Fehlen des magnet. Widerstandes in den Oberflächenschichten des Bi zu sein. (Physical Review [2] **27**. 764—68. Houston, Texas, The Rice Inst.) LESZYNSKI.

Palmer H. Craig, *Der Halleffekt an Wismut bei niedrigen magnetischen Feldern.* Vf. mißt den Halleffekt an *Bi*-Häutchen unter Anwendung von Feldern zwischen 0,07 u. 0,30 Gauss. Es ergeben sich in diesem Bereich enorm hohe Werte für die Hallkoeffizienten, z. B. bei 0,07 Gauss der Wert —171, gegenüber dem Wert —11 bei 15 Gauss. (Physical Review [2] **27**. 772—778. Univ. of Cincinnaty, Physics Lab.) LESZ.

H. B. Peacock, *Halleffekt an durch Verdampfung niedergeschlagenen Folien von Eisen, Kobalt, Nickel, Palladium und Platin.* (Vgl. J. C. STEINBERG, Physical Review [2] **21**. 22.) Der Halleffekt von Folien (6—270 $\mu\mu$ Dicke) verschiedener Metalle (Fe, Co, Ni, Pd, Pt) wird mit dem Effekt an kompakten Stücken desselben Metalls verglichen. Die Folien werden durch Verdampfen des betreffenden Metalls auf einer Oberfläche niedergeschlagen. Das Verhältnis der Hallkoeffizienten der Folien zu denen der kompakten Stücke beträgt für die ferromagnet. Metalle Fe: 1,4, Co: 4,9, Ni: 7,8

u. für die paramagnet. Metalle mit negativem Halleffekt Pd: 0,66, Pt: 0,64. Das Verhältnis der spezif. Widerstände ist 3,1 (Fe), 23,0 (Co), 25,0 (Ni), 4,4 (Pd) u. 14 (Pt). Der Sättigungswert der EK. des Halleffekts tritt bei den Folien von Fe, Co u. Ni bereits bei kleineren Feldstärken ein, bei Ni geht der Wert von 6000 Gauss für das feste Stück auf 2500—3000 Gauss für die Folie zurück. Ein Erhitzen der Folien auf 300° während ihrer Herst. bewirkt bei den ferromagnet. Körpern eine Annäherung aller oben erwähnten Größen an die Werte für die kompakten Stücke. An paramagnet. Körpern wurde diese Wrkg. nicht beobachtet. Da die Metallniederschläge sich von den festen Stücken durch die Gestalt der Krystallkörner u. die Anordnung des Zwischenmediums unterscheiden, schließt Vf. aus seinen Beobachtungen, daß diese Eigenschaften für den Halleffekt von wichtiger Bedeutung sind. (Physical Review [2] **27**. 474 bis 483.) STEINER.

A. Glaser, *Über die beim Magnetismus der Gase beobachtete Anomalie.* (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. **1925**. 123—31. — C. **1926**. I. 1945.) LESZYNSKI.

W. J. de Haas, *Eine Bemerkung zu dem Versuch von P. Debye und A. Huber.* Theoret. Betrachtungen zu den Verss. von DEBYE u. HUBER (Physica **5**. 317 [1925]) über die magnet. Eigenschaften der *NO-Molekel.* (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 221—24.) K. WOLF.

E. H. Williams, *Notiz über die magnetischen Eigenschaften von Oxyden der seltenen Erden.* (Vgl. Physical Review [2] **12**. 158. **14**. 348.) Es wird die magnet. Susceptibilität einer Reihe von Oxyden der seltenen Erden von besonders hohem Reinheitsgrad (99,5%) bestimmt. Die gemessenen Werte ergeben sich in 10^{-6} dyn-cm pro Gramm für die Oxyde der nachstehenden seltenen Erden bei 20° zu: La 0,4; Y 0,53; Ce 0,14; Sa 6,0; Pr 13,4; Nd 29,6; Gd 130,1; Er 189,0; Dy 234,0; Ho 229,0. (Physical Review [2] **27**. 484—86.) STEINER.

A. Schtschukarew, *Zu meinen Abhandlungen über den magnetochemischen Effekt.* Vf. macht auf seine Arbeit in Ztschr. f. physik. Ch. **114**. 500 (C. **1925**. I. 2616) aufmerksam, in der frühere Erklärungen widerrufen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 426—27.) BIKERMAN.

W. H. Keesom, **F. P. G. A. J. van Agt** und **A. F. J. Jansen**, *Die thermische Ausdehnung von Kupfer zwischen +101° und —253° C.* (Vgl. VAN AGT u. KAMERLINGH ONNES, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**. 618; C. **1926**. I. 4.) Die therm. Ausdehnung von *Cu* bis zur Temp. von unter atmosphär. Druck kochendem H_2 wurde untersucht. Einzelheiten der App. im Original. Es ergeben sich folgende Längenänderungen: von 0—100,94° Längenzunahme = 1,546 mm; von 0° bis —102,87° Längenabnahme (= L_a) 1,497 mm; von —102,87° bis —185,47° L_a = 0,944 mm; von —185,47° bis —252,84° L_a = 0,314 mm. Für vorstehende Temperaturintervalle berechnet sich der mittlere Ausdehnungskoeffizient (in entsprechender Reihenfolge) zu: 16,16 k, 15,35 k, 12,10 k, 4,92 k ($k = 10^{-6}$). Vergleichsweise stellen Vff. ihre Ergebnisse u. die für obige Temperaturintervalle aus den Messungen von DORSEY, HENNING, BORELIUS u. JOHANNSON berechneten in einer Tabelle zusammen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 262—67.) K. WOLF.

E. D. Eastman, *Thermodynamik nichtisothermer Systeme.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 552; C. **1926**. I. 2885.) Der 1. u. der 2. Hauptsatz der Thermodynamik werden auf die Herleitung von Gleichgewichtsbedingungen bei einer Reihe von nichtisothermen Systemen angewandt. Dabei zeigt sich, daß die Gleichgewichtsdrucke in Systemen, welche eine *therm. Endosmose* darstellen, von der Lösungswärme der Substanz in der Membran abhängen. Der Begriff der „osmot. Temp.“ hat keine Bedeutung, weil er sowohl von den Eigenschaften der Membran als auch von denen der Lsg. abhängt. Der *Soreteffekt* oder die *therm. Diffusion* in idealen Lsgg. wird als Ergebnis eines irreversiblen Prozesses angesehen u. stellt kein thermodynam. Gleich-

gewicht dar. In nicht idealen Lsgg. besteht er zum Teil aus einem reversiblen Effekt, für diesen sind vom Vf. Gleichungen abgeleitet. — Die Zus. von Lsgg. bei verschiedenen Tempp., die miteinander durch eine Dampfphase verbunden sind, werden als Beispiele heterogener nichtisothermer Gleichgewichte diskutiert. — Ferner werden Gleichungen für das Thermoelement abgeleitet u. die genaue Bedeutung der Größen in den thermoelektr. Gleichungen festgesetzt. Es wird auch der Einfluß, den der irreversible u. reversible Soreteffekt auf die Thermoelektrizität ausüben kann, berücksichtigt. Nichtelektr. Thermoelemente, bestehend aus 2 Lsgg. mit gemeinsamem gel. Stoff, die in unmischbaren Lösungsmm. dispergiert sind, stehen in weitgehender Analogie zu den elektr. Thermoelementen, sind aber thermodynam. einfacher zu behandeln, weil der Einfluß der Elektronen (vgl. l. c.) fortfällt. Zum Schluß behandelt Vf. noch Thermoketten thermodynamisch. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1482—93. Berkeley [Cal.], Univ.) JOSEPHY.

Germaine Marchal, *Zersetzung der Metallsulfate durch Wärme und Einfluß einiger Körper auf diese Reaktionen.* Gedrängte Zusammenfassung früherer Mitteilungen (vgl. Journ. de Chim. physique **23**. 38; C. **1926**. I. 2176). (Rev. de Métallurgie **23**. 353—60.) BIKERMAN.

Hervey C. Hicks und **Allan C. G. Mitchell**, *Die spezifische Wärme und Entropie von Chlorwasserstoff abgeleitet aus infraroten Bandenspektren.* Aus den infraroten Bandenspektren von *HCl* von IMES (Astrophys. Journ. **50**. 251 [1919]) u. COLBY, MEYER u. BRONK (Astrophys. Journ. **57**. 7 [1923]) berechnen Vff. direkt die Energieniveaus für die verschiedenen Rotations- u. Oscillationszustände des HCl-Mol. Dann wird die spezif. Rotationsoscillationswärme von HCl bei verschiedenen Tempp. berechnet, indem für die *a priori*-Wahrscheinlichkeiten der aufeinanderfolgenden Rotationszustände 2, 4, 6 etc. gesetzt wird. Die Gesamt-*spezif. Wärme* wird dann durch Addition der Translationswärme erhalten. — Bei der Berechnung der *Entropie* von HCl bei verschiedenen Tempp. wird ebenfalls die aus der Sackurschen Gleichung erhaltene Translationsentropie zu der der andern Energieformen addiert. Die Rechnung ist im Original durchgeführt, u. die Ergebnisse sind tabellar. angegeben. Bei 600° *K.* beträgt die spezif. Rotationswärme C_R 2,040 u. die spezif. Wärme C_v 7,011, bei 298,1° *K.* C_R 1,905, C_v 6,876, bei 120° *K.* C_R 1,832, C_v 6,803, bei 3° *K.* C_R 0,018 C_v 4,989 u. bei 1° *K.* C_R 0,0000 C_v 4,9712. Die Entropie ergibt sich, wenn mit der Konstanten —2,30 von TETRODE (Ann. der Physik **38**. 434 [1912]) gerechnet wird, zu 43,40, wenn mit der Konstanten —2,63 von LEWIS (vgl. LEWIS u. RANDALL „Thermodynamics", MC GRAW-HILL Book Co. **1923**. 457) gerechnet wird, zu 43,17. Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Werten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1520—27. Pasadena [Cal.], Inst. of Technol.) JOSEPHY.

George S. Parks und **C. Travis Anderson**, *Thermische Daten von organischen Verbindungen. III. Die spezifischen Wärmen, Entropien und freien Energien von tertiärem Butylalkohol, Mannit, Erythrit und n-Buttersäure.* (II. vgl. PARKS u. KELLEY, Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2094; C. **1926**. I. 2780.) Wie in den ersten Mitteilungen beschrieben, bestimmen Vff. die *spezif. Wärmen* c_p von festem *tert. Butylalkohol* bei 87,1° *K.* zu 0,178, bei 106,1° *K.* zu 0,207, bei 160,7° *K.* zu 0,290, bei 203,5° *K.* zu 0,362, u. bei 275,0° *K.* zu 0,563; von fl. tert. Butylalkohol bei 300,0° *K.* zu 0,725; von krystallisiertem *Mannit* bei 88,5° *K.* zu 0,107, bei 107,3° *K.* zu 0,127, bei 160,3° *K.* zu 0,178 u. bei 294,1° *K.* zu 0,310; von krystallisiertem *Erythrit* (Messungen teilweise von **Hugh M. Huffman**) bei 87,0° *K.* zu 0,110, bei 106,0° *K.* zu 0,131, bei 200,5° *K.* zu 0,227 u. bei 291,7° *K.* zu 0,317; von 99,1%ig. *n-Buttersäure* (Krystalle) bei 89,2° *K.* zu 0,172, bei 107,9° *K.* zu 0,195, bei 200,0° *K.* zu 0,358 u. bei 231,5° *K.* zu 0,368; von fl. Buttersäure bei 275,1° *K.* zu 0,464 u. bei 290,7° *K.* zu 0,478 (im Original ausführlicheres Zahlenmaterial). Der *F.* wurde von tert. Butylalkohol bei 298,5° *K.*, von n-Buttersäure bei 267,4° *K.* gefunden. Die entsprechenden *Schmelzwärmen* betragen

21,88 bezw. 30,04 kcal/g. Prakt. weisen alle organ. Verbb., die oberhalb 250° *K.* schmelzen, eine im wesentlichen ähnliche spezif. Wärme-Temp.-Kurve auf, die zwischen 100 u. 200° *K.* ein fast geradliniges Stück hat. Von den untersuchten Verbb. bildet nur die Buttersäure eine Ausnahme von dieser Regel. Die Kurve beginnt bei 150° anormal zu steigen, erreicht bei 221° *K.* ein Maximum, nimmt dann innerhalb weniger Grade um 25% ab. In der krystallinen Säure scheint eine allmähliche Umwandlung vor sich zu gehen. Aus den spezif. Wärmen u. Schmelzwärmen werden die *Entropien* pro Mol bei 298,1° *K.* für fl. tert. Butylalkohol zu 47,2, fl. n-Buttersäure zu 61,0, für krystallin. Mannit zu 60,5 u. Erythrit zu 42,5 berechnet. Aus den Entropiewerten wurden mit Hilfe der aus den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommenen Verbrennungswärme die *freien Energien* ΔF_{298} der Verbb. (in derselben Reihenfolge wie oben) zu —499000, —92500, —226200, —152900 kcal berechnet. — Andererseits sagen Vff. die Entropien u. freien Energien aus der *Konst.* voraus (vgl. l. c.). Die gemessenen u. theoret. Werte liefern gute Übereinstimmung, bei den Entropien beträgt die mittlere Abweichung nur 2,0 Einheiten oder 3,9%. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1506—12. Stanford-Univ. [Cal.].) Josephy.

Angie G. Stiles und **W. A. Felsing**, *Die Lösungswärme von Schwefeldioxyd.* Vff. bestimmen direkt die Gesamtlösungswärme von SO_2 in W. bei verschiedenen Konzz. der gebildeten schwefligen Säure bei 25°. Das Calorimeter u. die Meßmethode sind eingehend beschrieben. Die Konz. der schwefligen Säure wurde zwischen 2140,9 Mol W./Mol SO_2 u. 75,29 Mol W./Mol SO_2 variiert. Die Gesamtlösungswärme hängt von der Konz. in folgender Weise ab: $-\Delta H$ (cal/Mol) $= 4911{,}6 + 1105{,}2 \log_{10} N$, worin $N =$ Anzahl Mole W./Mole SO_2 bedeutet. Als *Verdünnungswärme* der schwefligen Säure werden 873,5 cal berechnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1543—47. Austin [Tex.], Univ.) Josephy.

E. Fermi, *Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases.* (Ztschr. f. Physik **36**. 902—12. — C. **1926**. I. 2780.) K. Wolf.

A$_3$. Kolloidchemie. Capillarchemie.

E. Sterkers und **R. Bredeau**, *Beitrag zur Kenntnis der Reaktionen zwischen festen, in kolloiden Zustand versetzten Körpern.* Man läßt durch eine Kolloidmühle gleichzeitig eine Lsg. der Säure u. die darin unl. Base durch; beim Austritt aus dem App. wird das Salz erhalten. Beispiele: eine Lsg. des *Kolophoniums* in Bzn. (white spirit) gibt mit gelöschtem Kalk kolloides *Ca-Resinat*; eine Lsg. der Olein- bezw. Stearinsäure in Cyclohexanol liefert mit ZnO bezw. MgO *Zn-Oleat* bezw. *Mg-Stearat.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1549—50.) Bikerman.

Henry Bowen Oakley, *Der Ursprung der Ladung kolloidaler Teilchen.* Die auffällige Erscheinung, daß alle Kolloide eine mehr oder weniger starke positive oder negative elektr. Ladung tragen, versucht Vf. als eine Wrkg. der Oberfläche zu erklären. An der Oberfläche sollen die Salze, Säuren oder Basen einwirken; etwa im Falle des *Kieselsäuresols,* das ziemliche Mengen von Alkali vertragen kann, ja sogar zu seiner Stabilisierung benötigt, soll sich nach Ansicht des Vf. eine Schicht von Alkalisilicat bilden. Auf diese Schicht läßt sich dann das Donnansche Ionengleichgewicht anwenden, u. es müssen dann notgedrungen Ladungen auftreten, die von der verschiedenen Verteilung der Elektrolyten diesseits u. jenseits der Membran herrühren. Vf. untersucht diese Anwendung des Donnangleichgewichtes in folgenden Fällen: 1. es ist kein Elektrolyt zugegen, 2. als einziger wird HCl zugefügt, 3. es wird nur NaOH zugesetzt, 4. es ist sowohl NaOH als auch NaCl zugegen. Als Kolloid diente in allen Fällen Kieselsäuresol. Auch Tonsuspensionen verhielten sich in Übereinstimmung mit den für die Kieselsäuresole bestimmten Erscheinungen ganz wie erwartet, d. h. sie wanderten nach dem Zusatz von etwas NaOH wesentlich schneller im elektr. Felde. Die Flockung dieser Sole wird mit Ca-Ionen versucht in Ggw. von verschieden großen Konzz. NaOH.

Vf. wendet auch seine Theorie der Oberflächenladung der Kolloide auf die elektr. Doppelschichten an u. kann zeigen, daß er mit ihrer Hilfe diese gut erklären kann. Die Bestst. wurden mit Hilfe von Kataphoreseverss. durchgeführt. (Journ. Physical Chem. **30**. 902—16. Whartoum, Wellcome Trop. Res. Lab.) HAASE.

Jitsusaburo Sameshima und **Takeo Suzuki**, *Die Wirkung von Schutzkolloiden auf Quecksilberjodid.* Werden x ccm 0,1-n. $HgCl_2$-Lsg. u. x ccm 0,1-n. KJ-Lsg. zu 100 ccm einer p-%ig. *Gelatine*lsg. zugefügt, so entsteht für $x = 1$ u. $p = 0,0025$ unmittelbar die rote Modifikation des HgJ_2, für $x = 1,5$ u. $p = 0,005$ erscheint eine rosa Trübung, die sich nach einiger Zeit in einen roten Nd. u. eine weiße, getrübte Fl. trennt, für $x = 1,5$ u. $p \gtreqless 0,01$ ist der Nd. erst gelb, wird dann weiß u. nach einigen Tagen rot. Die weiße Substanz ist wahrscheinlich eine instabile Additionsverb. von gelbem HgJ_2 u. Gelatine. Zahlreiche andere, besonders stickstoffreiche Kolloide haben eine ähnliche Wrkg., Agar, Na-Silicat, Stärke, Seife, Dextrin, Glycerin, Rohrzucker sind ohne Einfluß. Vergleich der *Goldzahlen* u. der Schutzwrkg. auf HgJ_2 (g des Kolloids, die notwendig sind, um unter bestimmten Bedingungen die gelbe Form 20 Min. zu erhalten) bei *Gelatine, Eialbumin, Fleischextrakt, Legumin, arab. Gummi, Mohrrübenextrakt* zeigt, daß die Schutzwrkg. auf Au u. gelbes HgJ_2 nicht durchweg parallel geht. (Bull. Chem. Soc. Japan **1**. 81—83. Tokyo Imperial Univ.) KRÜGER.

S. Liepatow, *Über die Kinetik der Quellung von Gelen.* II. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 439—49. — C. **1925**. II. 2248.) BIKERMAN.

S. Liepatow, *Die Sorptionserscheinungen und die chemischen Vorgänge.* Deckt sich mit einer früheren Arbeit (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 73; C. **1926**. I. 3590). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 450—74.) BIKERMAN.

A. Th. van Urk, **W. H. Keesom** und **G. P. Nyhoff**, *Messungen der Oberflächenspannung von flüssigem Neon.* Vff. bestimmen mit demselben App. (Abbildung im Original) u. nach derselben Methode wie beim fl. He (vgl. A. TH. VAN URK, W. H. KEESOM u. H. KAMERLINGH ONNES, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**. 900; C. **1926**. I. 1755) die Oberflächenspannung von fl. *Ne.* Eine Tabelle u. eine Kurve gibt das Zahlenmaterial wieder. Die mol. Oberflächenspannung läßt sich durch die Formel $\varphi_M = 2,1\ (41,78 - T)$ ausdrücken ($2,1 =$ Konstante von EÖTVÖS). Beim absol. Nullpunkt wird sie gleich $1,18 \times 10^{-14}$. Für die mol. Verdampfungswärme findet man graph. $4,2 \times 10^{-14}$, vorausgesetzt, daß sich die Werte zwischen 33 u. 25° K. linear mit T verändern. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 482—84. Leiden.) RAECKE.

Otto Faust, *Über Oberflächenspannung.* Mit Hilfe der Tropfenzahlmethode von TRAUBE untersucht Vf. die *Oberflächenspannung* γ einer Anzahl von Fll. u. Flüssigkeitsgemischen (50 + 50 Mol.-%) (siehe die Tabelle auf Seite 995).

γ ist berechnet unter Zugrundelegung von γ_{22} für W. = 72,4; G die nach der Mischungsregel berechnete Oberflächenspannung; γ/G sind die „reduzierten" Oberflächenspannungen, die den früher (Ztschr. f. physik. Ch. **101**. 94; C. **1922**. III. 810) angegebenen reduzierten inneren Reibungen u. Dampfdrucken entsprechen. — Für die Gemische CCl_4-Bzl. u. CCl_4-Äthylacetat u. die einzelnen Komponenten bringt Vf. die Werte der inneren Reibung bei 0, 5, 20 u. 50° u. die zugehörigen DD. — Durch einen Vergleich verschiedener Eigenschaften von Flüssigkeitsgemischen zeigt Vf., daß im allgemeinen bei geradlinigem Dampfdruckverlauf auch die Oberflächenspannung u. im allgemeinen auch die innere Reibung geradlinig verläuft. Bei nicht geradlinigem Verlauf folgt die Oberflächenspannung dem Verlauf der inneren Reibung u. läuft der Dampfdruckkurve entgegengesetzt. Ausnahmen hiervon bilden nur zwei wss. Gemische: Pyridin-W. u. Eg.-W. Bei Pyridin-W. verläuft die Oberflächenspannung n., umgekehrt wie die positiv verlaufende Dampfdruckkurve, während die innere Reibung herausfällt. Das Umgekehrte ist bei Eg.-W. der Fall; hier verläuft die Oberflächenspannung negativ, obgleich auch die Dampfdruckkurve negativ ist,

	Tropfenzahl	D.	t	γ	G	γ/G
Pyridin	79,75	0,982	22°	38,23	—	—
Essigsäure	114,75	1,052	22°	28,54	—	—
Äthylacetat	109,0	0,893	22°	22,89	—	—
Benzol	88,0	0,875	22°	30,97	—	—
Benzol	89,0	0,879	20°	30,74	—	—
Tetrachlorkohlenstoff	175,8	1,590	22°	28,24	—	—
Aceton	91,5	0,809	6°	27,60	—	—
Chloroform	162	1,525	6°	29,00	—	—
Schwefelkohlenstoff	103	1,186	6°	35,95	—	—
Äthylenchlorid	111	1,250	20°	35,14	—	—
Wasser	43,0	0,998	22°	72,4	—	—
Aceton-Chlf.	91,5	1,180	6°	29,22	28,20	1,04
Aceton-CS_2	102,5	1,002	6°	30,51	31,78	0,958
Äthylacetat-CCl_4	142,0	1,242	22°	22,90	25,07	0,913
Bzl.-Äthylenchlorid	100,5	1,060	20°	32,94	32,94	1,000
Bzl.-CCl_4	129,0	1,250	22°	30,17	29,61	1,018
Pyridin-Eg.	89,75	1,0326	22°	35,80	33,39	1,132
Pyridin-W.	65,3	0,996	22°	47,60	55,32	0,861
Eg.-W.	97,8	1,0666	22°	34,0	50,47	0,673

während die innere Reibung hier positive Werte zeigt. Sieht man von den Abweichungen der wss. Lsgg. ab, so ist die Oberflächenspannung durchgehend der inneren Reibung symbat. — Für 25 Fll. berechnet Vf. die Tempp. bei welchen die Oberflächenspannung, rund 30 CGS-Einheiten beträgt u. setzt diese Tempp. in absol. Zählung ins Verhältnis zu der krit. Temp. der betreffenden Fl., in der Art des Vorgehens von W. HERZ (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **147**. 293; C. **1926**. I. 5, vgl. dazu O. FAUST, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150**. 175; C. **1926**. I. 1919) für die Viscositäten. T/T_k ergab im Mittel 0,47; es ergibt sich demnach die Möglichkeit, wenigstens annähernd, durch Best. der Oberflächenspannung auf die krit. Temp. eines Stoffes zu schließen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 61—68. Premnitz, Centrallab. d. Köln-Rottweil-A.-G.) UL.

James Robert Pound, *Grenzflächenspannungen zwischen organischen Flüssigkeiten und Wasser oder wäßrigen Lösungen.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **123**. 578; C. **1923**. III. 97.) Die Grenzflächenspannungen S von *Erdöl*fraktionen, *Bzl.*, *Toluol*, *Xylol* (meist m-Xylol), *Terpentin*, *Limonen*, *Kienöl*, *Eucalyptusöl*, *Cineol*, *Isobutylalkohol*, gewöhnlicher *Isoamylalkohol*, *Phenyläthylalkohol*, *Acetophenon*, *Furfurol*, *Benzaldehyd*, *Essigsäureanhydrid*, *Chinolin*, *Anilin*, *Chlf.*, CCl_4, *Nitrobenzol*, *Chlorbenzol*, *Benzylchlorid*, *Äthylacetat*, gewöhnliches *Butylacetat* (Gemisch von n- u. sek. Butylacetat), gewöhnliches *Isoamylacetat*, *Äthylbutyrat* (Gemisch von *n*- u. *i*-) gewöhnliches *Amylbutyrat*, *Amylvalerianat* (Gemisch), *Oenanthäther* (MERCK) (Gemisch), *Benzylacetat*, *Methylbenzoat*, *Isobutylbenzoat*, *Benzylbenzoat*, *Methylsalicylat*, gewöhnliches *Amylsalicylat*, *Äthylphthalat*, *Acetessigester*, *Maisöl*, *Baumwollsamenöl* u. *Spermöl* gegen *W.* u. zum Teil auch gegen konz. NaCl-Lsg., verd. HCl, H_2SO_4 u. NaOH werden bei 30° gemessen u. die DD. der ursprünglichen u. der gegenseitig gesätt. Fll. bestimmt. In vielen Fällen, wo die gegenseitige Löslichkeit der Fll. nicht zu groß ist, tritt zuerst Opalescenz ein, die bisweilen nach einigem Stehen bei 30° wieder verschwindet; bei Verss. gegen NaCl-Lsgg. wurde nie Opalescenz beobachtet. Vf. findet folgende Regelmäßigkeiten: Mit steigender Reinheit der organ. Fl. nimmt S zu; ein Gemisch verschiedener Fraktionen hat oft eine kleinere S, als dem Durchschnittswert der Komponenten entspricht. S sinkt mit zunehmender gegenseitiger Löslichkeit. Die Grenzflächenspannungen gegen NaCl-Lsg. sind größer u. zeitlich konstanter als die gegen W. Die Grenzflächenspannungen gegen verd.

HCl, H_2SO_4 oder NaOH sind im allgemeinen anfangs ebenfalls größer als die gegen W. (eine Ausnahme bilden z. B. die höheren Ester gegen NaOH) sinken aber ziemlich schnell. Bei einigen in W. mäßig l., reinen Fll. (Bzl., Toluol, Acetophenon, CCl_4 u. Benzylacetat) aber auch bei einigen Gemischen ist *S* gegen W. tagelang konstant, in den meisten anderen Fällen nimmt *S* mit der Zeit ab. Zunehmende Reinheit verbessert die Konstanz von *S*. Zeitliche Abnahme tritt z. B. bei Gemischen ein, wenn an der Grenzfläche selektiv adsorbierbare Bestandteile vorhanden sind oder durch chem. Rk. gebildet werden. Besonders stark ist die Abnahme der Grenzflächenspannung von Estern — namentlich der höheren Ester — gegen Säuren u. NaOH (Adsorption der Hydrolysenprodd. des Esters an der Grenzfläche u. Erhöhung der gegenseitigen Löslichkeit der Phasen durch die entstandenen Alkohole). Ausführliche Angaben über die Eigenschaften der untersuchten Verbb. u. die Änderung der Grenzflächenspannung bei ihrer fortschreitenden Reinigung im Original. (Journ. Physical Chem. **30**. 791—817. Ballarat, School of Mines.) KRÜGER.

Otto Risse, *Über die Durchlässigkeit von Collodium- und Eiweißmembranen für einige Ampholyte.* I. Mitt. *Der Einfluß der H- und OH-Ionenkonzentration.* Nach einem ursprünglich von BIGELOW u. GEMBERLING stammenden Verf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1576; C. **1908**. I. 322) werden eiweißdurchlässige, exakt vergleich- u. reproduzierbare *Membranen* hergestellt durch Aufgießen von Kollodium(C.)-Lsg. auf eine Hg-Oberfläche, langsame Lufttrocknung u. Auswässerung. Da die Permeabilität einer Membran (M.) mit ihrem Feuchtigkeitsgrad wächst, letzterer aber vom W.-Gehalt der C.-Lsg. abhängt (WALPOLE, Biochemical Journ. **9**. 287; C. **1916**. II. 1173; NELSON u. MORGAN, Journ. Biol. Chem. **8**. 1; C. **1924**. I. 936), hat Vf. ihn bis zur Höchstgrenze von 10% gesteigert. Durch geeignete Umwandlung eines Büchnertrichters wird ein einfacher Ultrafiltrationsapp. erhalten. Anschließend wird der Einfluß des Lösungsm. des C. auf die Porengröße untersucht. Permeabilitätserhöhend wirken A. u. Aceton, porenverengernd Ä. u. Amylalkohol, sowie das nachfolgende Wässern der gegossenen M. — Bei der Filtration von Eiweißlsgg. mit variierter p_H ergab sich genaue Übereinstimmung von Permeabilitätsmaximum u. isoelektr. Punkt (i. P.), Anstieg der Durchlässigkeit auf der alkal., Verzögerung der Permeation auf der sauren Seite des i. P. Innerhalb der angewandten Konz. übt das C-Filter einen Einfluß auf die beobachteten Gesetzmäßigkeiten nur insofern aus, als diese um so schärfer zur Geltung kommen, je näher die M. der Grenze der Permeabilität für den betreffenden Stoff steht. Bei den hydrophoberen Proteinen erklärt sich das Permeabilitätsmaximum im i. P. durch die dort stattfindende Vergrößerung der Teilchen durch Aggregation u. Wassereinschluß, bei den hydrophilen in Übereinstimmung mit den Befunden HITCHCOCKS (Journ. Gen. Physiol. **8**. 2. 62; C. **1925**. II. 1510). durch die hohe Oberflächenaktivität der Neutralteilchen; die Adsorption von Eiweiß an die M. ist hier am größten. Das rasche Ansteigen der Durchlässigkeit auf der alkal. u. die Verzögerung auf der sauren Seite des i. P. ist die Folge von Viscositätseinflüssen, elektrostat. Wrkgg. u. polar begünstigten Oberflächenkräften. Die elektrostat. Einflüsse werden durch Verss. mit positiv geladenen *Gelatine-* u. *Histonfiltern,* deren Herst. beschrieben wird, klargelegt. Dabei zeigte sich die Regelmäßigkeit, daß der Durchgang von mit der M. gleichsinnig geladener Teilchen erleichtert, der entgegengesetzt geladener erschwert ist. Farbstoffverss. zeigten die Wrkg. der polaren Adsorption. Mit der Dauer der Ultrafiltration u. der zunehmenden Konz. der Lsgg. geht bei Farb- u. Eiweißstoffen eine auffallende Steigerung der Filtrationsgeschwindigkeit u. der Permeabilität parallel, was bei W. u. Anelektrolyten nicht der Fall ist. Vf. macht hiefür die allmähliche adsorptive Sättigung der M. u. das Bestreben nach für die Permeabilität optimalen Ladungsverhältnissen zwischen M. u. Lsg. verantwortlich. — Bei der Ultrafiltration von Glykokoll-Lsgg. sind die Oberflächenkräfte noch stark genug im i. P. ein Permeabilitätsminimum zu verursachen, reichen aber trotz des höheren Ionen-

potentials nicht mehr aus, einen Unterschied im Permeabilitätsanstieg zwischen saurer u. alkal. Seite herauszubilden. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **212**. 375—402. Freiburg i. Breisgau, Univ.) MERZ.

J. Gróh, *Diffusionsgeschwindigkeit des Ovalbumins in verschiedenen wässerigen Medien. Nach Versuchen von* **J. László**. Die Diffusionsgeschwindigkeit durch Dialyse gereinigten Eieralbumins war am größten in 0,33-n. NaCl-Lsg., in dest. H_2O wenig geringer. In Pufferlsgg. war die Diffusionsgeschwindigkeit kleiner u. abhängig von der Lage der [$H^{\cdot}$] zum isoelektr. Punkt, so daß sie in ihm am größten war. Bei Zusatz von NaCl zu den Puffergemischen war diese Beeinflussung durch die [$H^{\cdot}$] nicht mehr vorhanden. (Biochem. Ztschr. **173**. 249—57. Budapest, Chemisches Institut der tierärztlichen Hochschule.) MEIER.

S. Ghosh und **N. R. Dhar**, *Studien über Adsorption.* XIV. *Einfluß der Wasserstoffionen auf die Stabilität von Solen.* (XIII. vgl. S. 363.) Die Koagulation von *$Fe(OH)_3$-Sol* durch *KCl* + HCl, *Na-Acetat* + HCl, *K_2SO_4* + HCl u. *K_2-Oxalat* + HCl u. von *$Cr(OH)_3$-Sol* durch NaCl + HCl, Na-Acetat + HCl, K_2SO_4 + HCl, *NaK-Tartrat* + HCl, K_2SO_4 + H_2SO_4, K-Oxalat + H_2SO_4 wird untersucht. Die peptisierende Wrkg. der $H^{\cdot}$ tritt bei der Flockung mit NaCl u. KCl viel mehr hervor, als bei der Flockung mit Na-Acetat. K-Oxalat koaguliert bei Abwesenheit von H_2SO_4 schlechter, bei Ggw. gewisser Mengen H_2SO_4 besser oder ebenso als K_2SO_4; in den Gemischen von HCl mit K-Oxalat u. NaK-Tartrat ist die Stabilisation infolge Adsorption von $H^{\cdot}$ sehr gering, da diese unter B. von Hydrotartrat- bezw. Hydrooxalationen verschwinden. An zahlreichen Beispielen aus der Literatur wird gezeigt, daß die Stabilität von Solen außer von der [$H^{\cdot}$] des Mediums vor allem von der Adsorption von Ionen mit gleicher Ladung u. von dem Hydrolysengrad des Sols abhängt. (Journ. Physical Chem. **30**. 830—44. Allahabad [Indien], Univ.) KRÜGER.

N. Nikitin, *Über Wasserstoff- und Kohlendioxydaufnahme durch pyrophorisches Eisen, Nickel und Kobalt.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**. 120; C. **1926**. I. 841.) Der Mangel an genauen Angaben über die Oberflächengröße feinverteilter Metallpulver läßt keine sichere Vergleichung ihrer Aufnahmefähigkeit in bezug auf Gase zu. Die Oberflächengröße hängt nicht nur von spezif. Eigenschaften des gegebenen Metalles ab, sondern auch von seiner Reduktionstemp. u. den in krystallin. Pulvern enthaltenen Beimengungen. Vf. untersucht vermittelst einer näher beschriebenen Apparatur die *H_2*- u. *CO_2*-Aufnahme durch fein verteiltes, *pyrophor. Fe* u. *Ni.* Bei Anwendung von bei 515—525° reduziertem pyrophorem Fe äußert sich die H_2-Aufnahme am stärksten bei —185°. Daß Adsorption vorliegt, ergibt sich aus der schnellen Gleichgewichtseinstellung bei der H_2-Aufnahme u. durch den negativen Temperaturkoeffizienten, übereinstimmend mit der Adsorptionsgleichung von S. FREUNDLICH (Kapillarchemie 1923. S. 149). Bei —80° u. +16° ist die Adsorption prakt. gleich Null. Mit weiterer Temperaturerhöhung bis zu 500° erfolgt immer stärker werdende Gasauflösung im Metall. Die Versuchsergebnisse werden tabellar. u. graph. gebracht.

Die —182°-Kurve in H_2 des bei 340—350° reduzierten pyrophor. Ni stellt gleichfalls eine Adsorptionsisotherme dar, die adsorbierte Gasmenge erweist sich als sehr gering. Die 19°-Isotherme stellt eine der Abszisse parallele Gerade dar, was auf eine Ni-H-Verbindungsschicht hinweist (vgl. SCHLENK u. WEICHSELFELDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 2230; C. **1924**. I. 149). Die 336°-Isotherme nimmt ihren Anfang unter der 19°-Isotherme, da bei hoher Temp. u. geringen Drucken die lockere *Ni-H-Verb.* dissoziieren muß. — Pyrophor. Fe zeigt eine außerordentliche Fähigkeit zur Adsorption u. Auflösung größerer CO_2-Mengen. Selbst bei gewöhnlicher Temp. u. Druck absorbiert 1 Vol. Fe bis zu 35 Vol. CO_2 u. bei —80° verdoppelt sich diese Menge. Ni in CO_2 ergibt unbedeutende Aufnahmewerte. — Verss. mit *pyrophor. Co* in H_2

ergaben keine eindeutigen Resultate. In bezug auf CO_2-Aufnahmen steht Co zwischen Fe u. Ni. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 130—43. Leningrad, Forstakademie.) UL.

P. Surun, *Über die Adsorption einiger organischer Säuren durch zwei aktive Kohlen verschiedenen Ursprungs.* Eine der Kohlen wurde durch $ZnCl_2$, die andere durch Erhitzung aktiviert, beide wurden nach der Aktivierung mit HCl u. W. gewaschen. Vergleicht man die pro 1 g Kohle absorbierten Gewichte, so nimmt die Adsorption in der Reihe *Eg.* < *Oxalsäure* < *Weinsäure* < *Citronensäure* ($ZnCl_2$-Kohle) bezw. in der Reihe Eg. = Citronensäure < Weinsäure < Oxalsäure (erhitzte Kohle) zu. Die Reihenfolge ändert sich übrigens bei Änderung der Konz.; sie ist ganz verschieden, wenn man die adsorbierten Mengen nicht nach Gewicht, sondern nach Molen vergleicht. Somit wird die Behauptung von FROMAGEOT u. WURMSER (C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 972; C. **1925**. I. 627), wonach die Adsorption der Säuren mit wachsender Zahl der Hydroxyle steigt, widerlegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1544—46.) BKM.

B. Anorganische Chemie.

Victor Lenher und **C. H. Kao**, *Einige Eigenschaften von Selenmonochlorid.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 772; C. **1925**. I. 2364.) *Selenmonochlorid* beginnt bei 127° (733 mm) zu sieden, aber sobald die Dampfphase auftritt, tritt Zers. ein. Es wird durch Auflösen in rauchender H_2SO_4 gereinigt, deren letzte Spuren durch wasserfreies $BaCl_2$ entfernt werden. *D.*$^{25}{}_4$ von gereinigtem Se_2Cl_2 ist 2,7741, *F.* —85°; die *spezif. Leitfähigkeit* beträgt $5,12 \times 10^{-7}$ reziproke Ω, der *Brechungsindex* bei 25° beträgt 1,59617. Die Löslichkeit von *S* in Se_2Cl_2 wurde bei 25° in 100 Teilen Lsg. zu 48,81 bestimmt. Die Rk. $S_2Cl_2 + 2\,Se \longrightarrow Se_2Cl_2 + 2\,S$ verläuft bei Behandlung des gebildeten Reaktionsprod. mit CCl_4 quantitativ. 100 Teile Se_2Cl_2 lösen bei 25° 9,73 Teile Se, aber das Gleichgewicht wird nur langsam erreicht. Trockenes SO_2 reagiert bis 130°, dem Kp. des Se_2Cl_2, nicht mit diesem. SO_3 bildet mit Se_2Cl_2 eine grüne Lsg., die mit HCl Se_2Cl_2, SO_3HCl u. H_2SO_3 liefert. $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4, $KMnO_4$ u. $KClO_4$ reagieren nicht mit Se_2Cl_2. Mit einem Überschuß von HJO_3, KJO_3, $KClO_3$ oder $KBrO_3$ werden durch Se_2Cl_2 die Halogene freigemacht u. SeO_2 gebildet. H_2 wirkt nicht ein. Mit H_2S entsteht langsam unter Wärmeentw. HCl, S u. Se. — Die Rk.

$$2\,Se_2Cl_2 + 2\,SeO_2 \rightleftharpoons 2\,SeOCl_2 + 3\,Se$$

ist reversibel, u. die Rk.-Prodd. können durch CCl_4 getrennt werden. — *Te* u. $TeCl_2$ werden durch Se_2Cl_2 in $TeCl_4$ übergeführt, u. Se wird frei. — TeO_2 liefert mit Se_2Cl_2 $TeCl_4$, $SeOCl_2$ u. Se. — Weißer *P* explodiert mit Se_2Cl_2, roter P reagiert langsam, es entsteht nur PCl_3, nicht PCl_5. — Mit *Si* entsteht $SiCl_4$ u. Se. — *Jod* löst sich in Se_2Cl_2 unter B. einer fast schwarzen Lsg., deren D.^{25} = 3,1597. Der Jodgehalt der Lsg. beträgt 25,48%. — Mit *Na* entsteht NaCl u. Se beim Erhitzen unter Licht- u. Wärmeentw. Mit *K* bei gewöhnlicher Temp. heftige Explosion. KCl ist in Se_2Cl_2 etwas l. Mit *Cu* im Überschuß entsteht CuSe u. $CuCl_2$, wenn Se_2Cl_2 im Überschuß ist, entsteht nur $CuCl_2$ u. Se. Cu_2Cl_2 wird durch Se_2Cl_2 zu $CuCl_2$ oxydiert. *Hg* u. *Ag* verhalten sich analog wie Cu. — Mit *Mg* entsteht $MgCl_2$ u. Se, bei Mg-Überschuß auch etwas MgSe. *Zn, Cd* u. *Cr* werden beim Erhitzen mit Se_2Cl_2 nur sehr langsam angegriffen. Zn-Staub reagiert unter Feuererscheinung unter B. von $ZnCl_2$, ZnSe, $SeOCl_2$ u. Se, beim Überschuß von Se_2Cl_2 wird kein ZnSe gebildet. — *Mn* u. *Pb* reagieren sehr langsam unter Chloridbildung. *Al* wird in der Kälte nicht angegriffen, aber bei 80° brennt das Al hell. Bei 12-std. Erhitzen wird die Verb. $2\,AlCl_3 \cdot SeCl_4$ gebildet, das beweist, daß das Se_2Cl_2 in $SeCl_4$ u. Se zers. wird. — Mit *As* u. As_2Se_5 entsteht $AsCl_3$ u. Se. — Mit *Sb* entsteht $SbCl_5$ u. Se; $SbCl_3$ wird zu $SbCl_5$ oxydiert, das weiter unter B. von $2\,SbCl_5 \cdot SeCl_4$ reagiert. — Mit *Bi* u. Bi_2Se_3 entsteht $BiCl_3$ u. Se, mit *Sn* u. $SnSe_2$, $SnCl_4$ u. Se. $SnCl_2$ wird zu $SnCl_4$ oxydiert. Mit *Fe* entsteht $FeCl_3$ u. Se. *Ni* u. *Co* werden bei 100° gar nicht angegriffen. Ihre Selenide werden sehr langsam in die Chloride übergeführt. — Die

Selenide von Ag, Zn, Hg, Al geben glatt Chloride u. Se. — Die *Sulfide* geben im allgemeinen mit Se_2Cl_2 Chloride, Se u. S, bei CuS, Ag_2S, CdS, ZnS u. Al_2S_3 verläuft die Rk. schnell, bei den Sulfiden von Hg, Mg, As, Bi, Sb, Sn u. Fe bei 100°, von Pb u. Ni mit w. Se_2Cl_2 nur langsam. Die Sulfide von Ca u. Ba werden bei wochenlangem Erhitzen mit Se_2Cl_2 nur wenig angegriffen. — *Na_2O_2* reagiert mit Se_2Cl_2 heftig unter Licht- u. Wärmeentw. unter B. von NaCl, Na_2SeO_3, Na_2SeO_4 u. Se. Noch heftiger reagiert *Kaliumtetroxyd.* *Li_2O* gibt LiCl, Li_2SeO_3 u. Se; die *Oxyde* von *Cu* u. *Ag* liefern Chloride, Se u. $SeOCl_2$, mit *BeO* u. *MgO* entstehen wasserfreie Chloride u. $SeOCl_2$. *CaO, SrO* u. *BaO* werden nur langsam unter B. von $SeOCl_2$ u. Se angegriffen. *ZnO* u. *HgO* geben mit Se_2Cl_2 $ZnCl_2$ bezw. $HgCl_2$, SeO_2 u. Se, beim Überschuß von Se_2Cl_2 entsteht $SeOCl_2$ u. Se. Die *Oxyde* von *As, Sb* u. *Bi* geben die Trichloride, $SeOCl_2$ u. Se. *PbO* u. *PbO_2* bezw. *Fe_2O_3* geben $PbCl_2$ bezw. $FeCl_3$, $SeOCl_2$ u. Se. *Ni-* u. *Co-Oxyde* liefern langsam Chloride. — *Na_2CO_3, K_2CO_3, Li_2CO_3, Ag_2CO_3, bas. Mg-Carbonat* (erst bei 130°), feuchte *Erdalkalicarbonate* u. *$ZnCO_3$* spalten mit Se_2Cl_2 CO_2 ab u. liefern die Chloride. *$CdCO_3$, $FeCO_3$* werden nicht angegriffen, *$PbCO_3$* u. *$MnCO_3$* in der Kälte nicht, bas. Carbonate von Ni u. Co nur sehr langsam. — Se_2Cl_2 ist nicht mischbar mit *Pentan, Hexan, Heptan,* mischbar mit *Bzl., Toluol* u. den *Xylolen.* — *Vegetabil. Öle* u. *Fischöle* reagieren rasch mit Se_2Cl_2 unter B. einer kautschukähnlichen Substanz u. Se. *Cellulose* u. Kohlenhydrat- u. proteinhaltige Substanzen, wie Haare, Seide, Wolle, Leder, werden kaum angegriffen. Gliadin aus Weizen, Elastin u. Albumin werden nicht gel. Reiner u. vulkanisierter *Kautschuk* werden in der Wärme von Se_2Cl_2 angegriffen. *Bakelit* ist in wss. Se_2Cl_2 l. Bei 160° getrocknete bituminöse *Kohle* reagiert etwas. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1550—56. Madison [Wis.], Univ.) Josephy.

Carl Z. Draves und **Herman V. Tartar**, *Die Polysulfide von Natrium und Kalium.* (Vgl. Tartar u. Draves, Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 574; C. **1924**. I. 2416.) Vff. untersuchen, welches Polysulfid sich beim Zugeben einer Lsg. von metall. *Na* bezw. *K* in Toluol zu einer Lsg. eines großen *S*-Überschusses in Toluol bildet. Die Reaktionsteilnehmer wurden vor O_2 u. Feuchtigkeit geschützt, oberhalb des Toluols herrschte eine Atm. von H_2. Die Lsgg. wurden so lange zum Sieden erhitzt, bis die Rk. beendet zu sein schien. Das unl. Polysulfid wurde ebenfalls vor Luft geschüzt, noch mit Toluol befeuchtet in den Exsiccator gebracht u. bei 20 mm Druck in H_2-Atm. getrocknet. Der S wurde mit H_2O_2 oxydiert u. als Sulfat bestimmt, Na u. K wurden zur Analyse ebenfalls in Sulfat übergeführt. Die Analysen der Rk.-Prodd. zeigen, daß bei der Rk. von Na mit S *Na_2S_3*, bei der Rk. von K mit S *K_2S_5* gebildet wird. Im allgemeinen sind die Analysenwerte für S u. die Alkalien etwas kleiner als die theoret. berechneten Werte, was die Vff. auf Feuchtigkeit u. Ggw. von Thiosulfat in den Analysenproben zurückführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1527—29. Penns Grove [N. J.].) Josephy.

J. Arvid Hedvall und **E. Norström**, *Reaktionen von Erdalkalioxyden mit Sulfiden, Carbiden, Siliziden und Phosphiden. Platzwechselreaktionen zwischen festen Phasen.* V. (IV. vgl. Hedvall u. Heuberger, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **140**. 243; C. **1925**. I. 212.) Zusammenfassung der Resultate früherer Unterss. u. Erweiterung einer vorläufigen Mitt. (vgl. J. A. Hedvall, Svensk Kem. Tidskr. **37**. 166; C. **1925**. II. 1946) unter graph. u. tabellar. Veranschaulichung des Reaktionsverlaufes der untersuchten Umsetzungen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 1—29. Oerebro, Techn. Schule.) Ulmann.

G. Urasow, *Physikalisch-chemische Untersuchung der Borowitscher feuerfesten Erden.* Vf. untersucht die Borowitscher *feuerfesten Erden*, welche aus „Biskuiten“, „Seifensteinchen“ u. einer größeren Reihe von Übergängen bestehen, nach der Methode der Erhitzungs- u. Entwässerungskurven (Mitarbeit **W. N. Semenow** u. **N. S. Wlodawz**). Die Resultate des Erhitzens werden tabellar. u. graph. gebracht. Vf. schließt

aus dem gemeinsamen Charakter aller Tonartenbilder auf gemeinsame Prozesse, die sich bei ihrer Erhitzung abspielen. Beim Erhitzen bis zu 1100° werden drei Umwandlungen beobachtet, zwei endotherme u. eine exotherme. Die erste dieser endotherm. Umwandlungen entspricht der Abgabe des hygroskop. W. bei 100—110°; die zweite ist mit Abgabe des Konstitutionswassers verbunden u. erfolgt, unter gewissen Erhitzungsbedingungen, in einem erheblichen Temperaturintervall. Sie wird aber in allen Fällen bei ~ 600—570° beendet. Die exotherme Umwandlung findet bei ~ 950° statt. Wie sich aus den erhaltenen Kurven ergibt, entsprechen die Umwandlungen der untersuchten Tone denen des *Kaolinits*. Einige individuelle Eigentümlichkeiten der Erhitzungskurven zwingen zur Annahme, daß der Zustand des Kaolinits in den verschiedenen untersuchten Tonen nicht ident. ist. Dieses geht auch daraus hervor, daß das wasserfreie Alumo-Kieselsäureskelett das W. in den verschiedenen Tonerden nicht mit gleicher Stärke festhält; hieraus folgert Vf. wiederum, daß das Alumo-Kieselsäureskelett selbst nicht in allen Tonarten das gleiche ist. Letzteres bestätigt sich durch die Ungleichheit des Charakters der exothermen Umwandlungen.

Die Entwässerungsverss. führt Vf. in einem Thermostatofen u. unter einem über H_2SO_4 getrockneten Luftstrom aus. Der App. wird näher beschrieben. Der Gang der Entwässerung erwies sich bei allen Proben als gleich. Von 110° an bis zu 400° erfolgt die Abgabe des Konstitutionswassers gleichmäßig mit dem Temperaturanstieg. Bei 400° tritt eine scharfe Änderung ein, es findet eine reichliche Wasserabgabe statt. Weiterhin vollzieht sich die Wasserabgabe wiederum linear mit der Temperaturzunahme. — Vf. schließt auf zwei Modifikationen des Al-Silicats vom Kaolinittypus, die sich durch den Wassergehalt unterscheiden. Bei 400° wäre der Umwandlungspunkt der wasserreichen α-Form in die wasserärmere β-Form. Den Entwässerungsprozeß sucht Vf. durch Gleichungen schemat. darzustellen:

I. $\alpha\text{-}Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot n\,H_2O \longrightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot x\,H_2O + (n - x)\,H_2O$ (100—450°),
II. $\alpha\text{-}Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot n_1\,H_2O \longrightarrow \beta\text{-}Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot m\,H_2O + (n_1 - m)\,H_2O$ (400°),
III. $\beta\text{-}Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot m\,H_2O \longrightarrow \beta\text{-}Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot y\,H_2O + (m - y)\,H_2O$ (400—600°),
IV. $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ (600°).

(Vgl. Agafonoff u. Vernadsky, C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1082; C. **1924**. II. 610.) — Daß es sich bei den Unterss. des Vf. um Kaolinitton handelt, wird durch Röntgenaufnahmen von **L. B. Strutinsky** bestätigt. Die gemessenen Winkel (φ der Formel von Bragg) werden tabellar. gebracht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 152—69. Leningrad, Geolog. Inst.) Ulmann.

Max Werner, *Beitrag zur Auflösungsgeschwindigkeit von Aluminium in Salzsäure.* (Vgl. Korrosion u. Metallschutz **2**. 63; C. **1926**. I. 3360.) Vf. untersucht die Auflösungsgeschwindigkeit von techn. *Al*, welches 0,32% Si u. 0,05% Fe neben Spuren von Cu, Zn u. Mg enthielt, in verd. HCl. Es wird ein Verf. gewählt, welches es gestattet, die Säure dauernd zu ersetzen, wodurch einer Abnahme der Säurekonz. vorgebeugt wird. Bei gleichbleibender Säurekonz. müßte nach Wegbeizen der Oberfläche eines Al-Bleches die Geschwindigkeit der Gasentwicklung konstant bleiben. Wie aber Verss. zeigen, steigt die Zeit-entwickelte Gasmenge-Kurve anfangs an, die erste Hauptperiode, um hernach abzubiegen u. in eine Gerade überzugehen, die Nachperiode. Sehr oft wird nach einiger Zeit die Entwicklungsgeschwindigkeit wieder erhöht, um sich dann wieder zu verringern. Dieser Vorgang kann sich mehrfach wiederholen. — Unters. des Verlaufes der Grenzkurve der Al-reichen Al-Si-Mischkrystalle ergibt, daß von der eutekt. Temp. abwärts, bis ca. 450° sich die Menge der Krystallart β nur wenig ändern kann, um dann zwischen 450 u. 350° etwas stärker zuzunehmen; zwischen 350 u. 300° muß dann ein sehr starker Anstieg der Menge der sich ausscheidenden β-Krystalle eintreten.

Die Verss. des Vf. ergeben, daß durch Glühen u. nachträgliches Abschrecken die Säurefestigkeit von techn. Al verbessert wird. Ein zu hohes Glühen wirkt schädlich.

Durch Anlassen wird die Wiederstandsfähigkeit des Al gegen Säureangriff infolge Zerfalls der Mischkrystalle erhöht. Die Geschwindigkeit des Zerfalls ist bei 300° verhältnismäßig groß, bei 200° geringer u. bei 100° selbst nach tagelangem Anlassen nicht mit Sicherheit nachzuweisen. Das „Schwingen" der Lösungskurve ist auf Erhöhung der Anzahl der Lokalelemente infolge Freilegens von „Nestern" zurückzuführen. Eine volle Gesetzmäßigkeit zwischen Säurelöslichkeit u. Vorbehandlung ist infolgedessen weder in der ersten noch in den folgenden Hauptperioden festzustellen. Die Myliusprobe (vgl. MYLIUS, Ztschr. f. Metallkunde **14**. 233. **16**. 81; C. **1922**. IV. 523. **1924**. II. 2085) läßt sich durch Erhöhung der Säuremenge auf 25 ccm verbessern, da sie dann die erste Hauptperiode besser ausnutzt. — Bei der Lsg. von Al in HCl kann von einer bestimmten Säuremenge mehr Metall gelöst werden als der Formel $AlCl_3$ entspricht. Vf. vermutet die B. *bas. Al-Chloride* der Formel $Al(OH)_xCl_y$. (Ztschr. f. anorg. u.allg. Ch. **154**. 275—93. Leverkusen, I. G. Farbenindustrie A.-G.) UL.

A. Maximow, *Über den Mechanismus der Reduktion von K-, Na- und Li-Permanganat in alkalischem Medium.* Vf. erhitzte auf dem Wasserbad stark alkal. Lsgg. der entsprechenden Permanganate u. notierte die Zeit des Farbenumschlages ins Grün, der übrigens sehr undeutlich war, weil Me_2MnO_4 bald bis MnO_2 reduziert wird. Die Reduktionsgeschwindigkeit von *$KMnO_4$* durch KOH u. von *$NaMnO_4$* durch NaOH ist von derselben Größenordnung, während *$LiMnO_4$* durch LiOH nur recht langsam reduziert wird. Wahrscheinliche Erklärung: der Red. des Permanganats geht die Peroxydbildung aus dem Alkali vor u. die eigentliche Red. verläuft nach der Gleichung $2MeMnO_4 + Me_2O_2 = 2Me_2MnO_4 + O_2$; nun ist aber LiOH nicht fähig, Lithiumperoxyd zu bilden unter Bedingungen, in welchen Na_2O_2 u. K_2O_2 entstehen. In der Tat kann verd. $MeMnO_4$ (z. B. 0,008-n.) durch verd. *H_2O_2* (z. B. 0,003-n.) in alkal. Lsg. bis zu Me_2MnO_4 (bei längerer Wrkg. natürlich bis zu MnO_2) reduziert werden, u. zwar $LiMnO_4$ ebenso wie die anderen Permanganate. Die Reaktionsgleichung ist: $2MeMnO_4 + H_2O_2 + 2MeOH = 2Me_2MnO_4 + 2H_2O + O_2$. — Die Red. von Na_2MnO_4 in alkal. Lsg. durch Alkaliperoxyde, die nach der Gleichung

$$Na_2MnO_4 + Na_2O_2 + 2H_2O = MnO_2 + 4NaOH + O_2$$

verläuft, ist das Gegenteil der in einer NaOH-Schmelze stattfindenden Rk.

$$MnO_2 + Na_2O_2 = Na_2MnO_4$$

Vf. fand nun, daß diese letztere Rk. auch in sehr konz. wss. Lsgg. von NaOH möglich ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 357—71. Kasan, Univ.) BIKERMAN.

F. M. Jaeger, *Über racemische und optisch aktive α-Phenanthrolindiäthylendiaminkobaltisalze und über die Einwirkung von Mono- und Diaminen auf Diäthylendiamindichloro- oder -chloroaquosalze.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**. 848; C. **1926**. I. 1528.) Wird die nach BLAU (Monatshefte f. Chemie **19**. 647 [1898]) hergestellte Base in berechneter Menge der entsprechenden Menge *Diäthylendiaminchloroaquokobaltisulfat*, $\left[\begin{matrix} (Aein)_2 \\ Co\quad Cl \\ H_2O \end{matrix}\right]SO_4 + 1^1/_2\ H_2O$ (Aein = Äthylendiamin) zugesetzt u. das Gemisch mit ca. dem doppelten Gewicht W. in einem Rundkolben am Rückflußkühler während 6—8 Stdn. auf kleiner Flamme erhitzt, so geht die violettrote Farbe der Lsg. allmählich in eine gelbbraune über. Nach dem Abkühlen krystallisieren braungelbe, dünne Blättchen aus. Dieses Prod. ist ein Chlorosulfat des α-Phenanthrolindiäthylendiaminkobaltiions. Es läßt sich durch Umkrystallisation reinigen. Es bilden sich zerbrechliche, zu Bündeln vereinigte goldgelbe Nadeln, von der Zus. $[X]^{Cl}_{(SO_4)} + 2\,H_2O$, wo $[X] = \left[Co^{(\alpha\text{-Phen})}_{(Aein)_2}\right]$. Durch NaJ-Lsg. wird das komplexe Ion als swl. Jodid von hochoranger Farbe gefällt u. wird durch langsames Verdampfen der gesätt. Lsg. in dunkelbraunen, wasserfreien Kryställchen von der Zus. $[X]J_3$ erhalten. — Die aus der Mutterlauge erhaltenen dunkelbraunen

Krystalle bestehen hauptsächlich aus *Triäthylendiaminkobaltichlorosulfat.* Die viscose Endmutterlauge liefert durch Fällung mit NaJ ein Jodid, das nach Umkrystallisation ident. ist mit racem. Triäthylendiaminkobaltijodid. — Krystallform von $[X]J_3$, aus W. kleine Krystalle, triklinpedial, $a:b:c = 0,6487:1:0,4692$. Zwecks Beschreibung der Eigenschaften des neuen komplexen Ions wurden noch andere Salze durch Umsetzung des Jodids mit Ag-Salzen hergestellt. Es wurde das Sulfat, Nitrat u. Chlorat erhalten, die mit 12 bezw. 0 u. 1 Mol. W. krystallisierten. Auch wurde mit AgBr u. Eindampfen der erhaltenen Lsg. das entsprechende Bromid erhalten. Es ist wasserfrei oder hat vielleicht höchstens 0,5 Mol. W. pro Mol. des Salzes. — Rac. $[X](NO_3)_3$, stark glänzende Kryställchen aus einer etwas $AgNO_3$ enthaltenden Lsg., triklinpedial, $a:b:c = 0,9938:1:0,8574$. — Rac. $[X](SO_4)_3 + 12\,H_2O$, aus W. in flachen, stark glänzenden Krystallen, triklin-pinakoidal, $a:b:c = 1,4062:1:0,7362$, ohne deutliche Spaltbarkeit. — Rac. $[X](ClO_3)_3 + 1\,H_2O$, aus W. dunkelbraune, dünne Prismen, rhomb.-bipyramidal, $a:b:c = 0,6538:1:0,2936$, spaltbar parallel *q.*

Charakterist. ist, daß Substitution von einem Mol. Aein im Triäthylendiaminkomplex durch ein Mol. einer anderen 2-wertigen Base im allgemeinen eine starke Erniedrigung der Symmetrie der Krystallform herbeiführt. Das Ion bleibt jedoch axial-s. u. muß in zwei nicht deckbaren Spiegelbildformen existenzfähig sein. Diese wurden aus dem Bromid mit der berechneten Menge Ag-d-Tartrat bezw. Ag-d-Bromcamphersulfonat gewonnen. -i-$[X](d\text{-}C_4H_4O_6)_3 + 9\,H_2O$, aus W. dünne, sechseckige Täfelchen, triklin-pedial, $a:b:c = 1,1249:1:0,9207$, keine ausgesprochene Spaltbarkeit. -l-[X]-(d-bromcamphersulfat)$_3 + 3\,H_2O$, sehr dünne, orangegelbe Täfelchen, triklin-pedial, $a:b:c = 1,2356:1:2,1156$, keine deutliche Spaltbarkeit. — Die Spaltung des komplexen Ions mittels d-Bromcamphersulfonaten wurde hierauf systemat. durchgeführt u. versucht, durch fraktionierte Krystallisation den l- u. d-Komponenten zu isolieren. Ausgangsmaterial war stets das Bromid. Es zeigt sich, daß die Spaltung derart verläuft, daß zuerst das am wenigsten l. d-Bromcamphersulfonat von dem l-Ion abgeschieden wird, daß das d-Ion stärker l. ist u. sich schließlich hauptsächlich in den schwer krystallisierenden Endmutterlaugen häuft. Die beiden aus den Bromcamphersulfonaten erhaltenen opt.-akt. Jodide sind löslicher als das rac. Jodid. Die gemessenen Werte der beobachteten spezif. u. molekularen Rotation der Lsgg. von l-[X]-(d-bromcamphersulfonat)$_3$, l-$[X]J_3$ u. d-$[X]J_3$ sind im Original aus 3 Tabellen zu entnehmen. — Zwecks Nachprüfung des Gesetzes von Pasteur wurden die opt.-akt. Fraktionen der Jodide mit Ag-Chlorat, -Sulfat oder -Perchlorat in die entsprechenden Verbb. übergeführt u. die erhaltenen Lsgg. bei Zimmertemp. langsam verdampft.

-l-$[X](ClO_3)_3 + 2\,H_2O$, aus W. orangegelbe Nädelchen, monoklin (-sphenoid.?), pseudo-rhomb., $a:b:c = 1,5133:1:0,4433$, $\beta = 87^0\,55'$. Mangels geeigneter Kombinationsformen, ließ sich die Gültigkeit des Pasteurschen Gesetzes nicht nachweisen. — Durch Einw. von l-Menthylamin auf das Chloroaquosalz u. Behandlung des Gemisches der Rk.-Prodd. mit $BaCl_2$ wurden große Krystalle erhalten, ditrigonal-skalenoedr., $\alpha = 107^0\,34'$, $a:c = 1:0,9758$. — Unter Einw. von rac. oder l-Pentan-2,4-diamin bezw. der korrespondierenden Mesobase in wss. Lsg. in geschlossenen Röhren bei 110° während 6 Stdn. auf das Chloroaquosalz entsteht als Hauptprod. ein Salz, ditrigonal-skalenoedr., $\alpha = 50^0\,36'$, $a:c = 1:3,0544$, keine deutliche Spaltbarkeit. — Bei Anwendung von l-Pentan-2,4-diamin ergeben sich dieselben Krystallformen wie bei der Einw. von α-Phenanthrolin auf das Chloroaquosalz; sie sind ident. mit dem Chlorosulfat des Triäthylendiaminkobaltiions. Läßt man d-, l- oder rac. α-Propylendiamin in Lsg. auf das Chloroaquosalz einwirken, so erhält man stets wieder dieselben Chlorosulfate bezw. Jodide. — Das Original enthält Abb. u. die gemessenen Werte. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 229—49. Groningen, Univ.) K. Wolf.

Theodore W. Richards, **Harold S. King** und **Lawrence P. Hall**, *Versuche zur Fraktionierung von Isotopengemischen von Blei und das Atomgewicht dieses Metalls.* (Vgl. RICHARDS u. SCHUMB, Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 1409; C. **1919**. I. 916.) Bei den Verss. zur Trennung der *Isotopen* des *Pb* machen Vff. von zwei verschiedenen Methoden Gebrauch, von der irreversiblen Verdampfung oder Kondensation u. von dem Grignardverf. Nach der 1. Methode wird das sorgfältig gereinigte Metall in einem Hochvakuum, in dem die mittlere freie Weglänge der verdampfenden Moll. größer ist als die Entfernung zwischen dem erhitzten Metall u. der Kondensationsfläche, verdampft. Die verdampfenden Moll. fliegen sofort auf die Kondensationsfläche u. können unmöglich wieder zu der h. Substanz zurückkehren, aus der sie emittiert wurden. In dieser Weise wurden 2 Versuchsreihen ausgeführt, eine mit einem gewöhnlichen Pb u. eine 2. mit einer Mischung dieses Pb mit viel Uranblei. Von 1360 g reinem, gewöhnlichem Pb verdampften 31 g in 61 getrennten Destst. u. hinterließen 1,3 kg Rückstand. Von dem radioakt. Pb (At.-Gew. 206,4 aus austral. Carnotit) wurden nacheinander Proben von 20 g erhitzt, bis etwa die Hälfte verdampft war. Jede Fraktion wurde in derselben Weise wieder in 2 Fraktionen zerlegt. Die Temp. wurde immer unter Rotglut gehalten. — Bei der 2. Methode wurde als Grignardreagens *Phenylmagnesiumbromid* angewandt. Reines $PbCl_2$ wurde in 2 Portionen zu gleichen Teilen Grignardreagens in Ä. oder besser in Bzl. zugesetzt, einige Tage am Rückflußkühler gekocht, der größte Teil des Lösungsm. abdest., der Rückstand mit wenig W. befeuchtet u. mit Bzl. (+ HCl), worin *Bleitetraphenyl* l. ist, ausgezogen, das Bzl. durch Verdampfen wieder entfernt u. das $Pb(C_6H_5)_4$ in CCl_4 gel., die Lsg. erhitzt, mit Cl_2 gesätt., wenn das Lösungsm. vom gebildeten $PbCl_2$ abdest. wurde. Der Rückstand wurde mit konz. H_2SO_4 (+ HNO_3 oder $K_2Cr_2O_7$) erhitzt, bis die organ. Verbb. vollständig oxydiert waren. $PbSO_4$ wurde durch Kochen mit Na_2CO_3-Lsg. in $PbCO_3$ u. dieses in $Pb(NO_3)_2$ übergeführt, die Lsg. filtriert, wieder als Carbonat gefällt, wieder in Chlorid übergeführt, das nach dem Trocknen u. Schmelzen im H_2-Strom fein pulverisiert wurde. — Der Rückstand der Bzl.-Extraktion, der metall. Pb u. unverändertes $PbCl_2$ enthält, wurde vollständig in h. konz. HNO_3 gel., zur Trockne eingedampft, ins Sulfat u. dieses wie oben beschrieben ins Chlorid übergeführt. — Eine Unters. der Analysenmethoden, welche von der D. abhängen, ergab, daß diese nicht die Genauigkeit besitzen, die zum Nachweis der Isotopentrennung erforderlich ist. Vff. verwenden daher größte Sorgfalt auf die Best. des *At.-Gew.* des Pb u. verwenden diese Methode zur Unters. ihrer 8 verschiedenen Fraktionen. Die Ergebnisse zeigen, daß die nach der beschriebenen Weise erreichte Trennung in keinem Fall größer war als der Fehler bei den Experimenten, der sehr klein war. — Bei der At.-Gew.-Best. wurde versucht, die Adsorption oder Okklusion der Pb-Salze durch AgCl auf ein Minimum (kleiner als 0,001°/₀) zu beschränken. Die At.-Gew.-Daten sind tabellar. angegeben. 18 einzelne Bestst. ergaben als At.-Gew. des gewöhnlichen Pb 207,217, wobei der wahrscheinliche Fehler kleiner als 0,001 ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1530—43. Cambridge [Mass.], HARVARD-Univ.) JOS.

F. Bourion und **E. Rouyer**, *Diskussion der bei der quantitativen Untersuchung der Assoziation von Mercurichlorid erhaltenen Resultate.* Vff. haben aus ebullioskop. Messungen geschlossen, daß $HgCl_2$ sich in W. zu Hg_3Cl_6 polymerisiert (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 54; C. **1924**. I. 879), während LINHART (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 258; C. **1915**. I. 1198) aus Verteilungsmessungen bei 25 u. 40° das Gleichgewicht $Hg_2Cl_4 \rightleftharpoons 2HgCl_2$ annimmt. Der Widerspruch erklärt sich durch die Verschiedenheit der Tempp. u. der Konzz. Daß bei höheren Konzz. höhere Polymerisationen stattfinden, zeigte auch ROUYER (C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1934; C. **1925**. II. 1153). (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1546—49.) BIKERMAN.

Kurt Fischbeck, *Der Anlauf des Kupfers in Schwefeldampf.* Vf. untersucht die Anlaufgeschwindigkeit von *Cu* in *S*-Dampf, in einer CO_2-Atmosphäre, in Abhängigkeit von der Schichtdicke u. der Konz. des S bei 98°. Der Anlauf vollzieht sich wie

der der Metalle in O_2 nach einem Exponentialgesetz. Die Richtung der logarithm. Geraden ist umgekehrt proportional der Wurzel aus der Konz. des S-Dampfes, was auf eine Beeinflussung des Anlaufes durch Adsorptionsvorgänge schließen läßt. — Wie Verss. zeigen, beginnt die Rk. zwischen Cu-Pulver u. S-Pulver bei 40° so lebhaft zu werden, daß eine Temperaturerhöhung gegenüber der Außentemp. bemerkbar wird. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 261—66. Tübingen, Univ.) Ulmann.

James M. Bell und **George M. Murphy**, *Basisches Kupfersulfat bei 100°.* Vff. bestimmen die kleinste Zeit, die zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen *Kupfersulfat* in Lsg. u. fein verteiltem *Kupferoxyd* bei 100° erforderlich ist, u. untersuchen ferner das ternäre System *CuO-SO_3-H_2O* bei 100°. Die Verss. ergeben, daß mindestens 6 Stdn. nötig sind, bis der Cu-Gehalt der Lsg. einen konstanten Wert erreicht. Das Gleichgewichtsdiagramm des ternären Systems ist schemat. dargestellt. Der Bodenkörper hatte nach dem Trocknen bei Zimmertemp. die Zus. $4CuO \cdot SO_3 \cdot 4H_2O$. Vff. sehen dies als die beste Formel für alle bas. Kupfersulfate an. — Kupfer wurde bei den Analysen volumetr. durch Zusatz von KJ-Lsg. im Überschuß u. Titration des freigewordenen J_2 mit $Na_2S_2O_3$ bestimmt; SO_3 wurde als $BaSO_4$ bestimmt u. W. aus der Differenz berechnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1500—02. Chapel Hill [N. C.], Univ.) Josephy.

Alfred Benrath, *Über basische Salze.* Vf. weist auf die Notwendigkeit hin, das Gebiet der bas. Salze zu entwirren. Sowohl Begriffsbest., wie auch Darst. u. Formulierung bereiten oft große Schwierigkeiten. Am einfachsten liegen wohl die Verhältnisse, wenn ll. Salze mit unl. Hydroxyden oder Oxyden zusammentreten; man gelangt hier zu gut festgelegten Gleichgewichten. Für das *bas. Zinksulfat* der empir. Zus. $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O \cdot 3\,ZnO$ leitet Vf. die Formel $[(H_2O)_4 \cdot Zn(OH_2 \cdot OZn)_2]SO_4 \cdot ZnO \cdot H_2O$ ab; für *bas. Kupfersulfat* der empir. Zus. $CuSO_4 \cdot 3\,H_2O \cdot 2\,CuO$ die Formel $[Cu(OH_2 \cdot OCu)_2]SO_4 \cdot H_2O$. — Schwieriger wird das Problem der bas. Salze, wenn nicht nur diese selbst, sondern auch die Komponenten unl. sind. Ihre B. sucht Vf. durch Hydrolyse zu erklären. Versetzt man eine Lsg. von Cu(2)-Salz mit Alkalicarbonat, so entsteht immer das dem Malachit entsprechende *bas. Cu-Salz* $CuO \cdot H_2O \cdot CuCO_3$. In der Dissoziationsreihe:

$$(K_2CO_3)_3 \cdot CuCO_3 \rightleftharpoons K_2CO_3 \cdot CuCO_3 \rightleftharpoons CuCO_3 \rightleftharpoons CuO \cdot H_2O \cdot CuCO_3$$

ist für das dem Kupferlasur entsprechende bas. Salz $CuO \cdot H_2O \cdot 2\,CuCO_3$ kein Raum, es ist metastabil u. wird erst unter höherem CO_2-Druck beständig. — Wirkliche bas. Salze sind nur solche, bei denen sich Oxyd u. Salz von der gleichen Wertigkeitsstufe des Metalles ableiten. Das gelbe Salz *$HgNO_3 \cdot HgO$* faßt Vf. als Quecksilber(1)-oxonitratoquecksilber(2)-at, $[HgO \cdot NO_3]Hg$, auf. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **154**. 436—38. Aachen, Techn. Hochsch.) Ulmann.

Georg Landesen, *Zur Kenntnis der Palladosoxalate von Kalium und Natrium.* Bei Unterss. an komplexen Pd-Salzen findet Vf., daß das von Vèzes (Bull. Soc. Chim. Paris **21**. 172; C. **99**. I. 824) mit $3\,H_2O$ beschriebene *Kaliumpalladosoxalat* die Zus. $Pd(C_2O_4)_2K_2 \cdot 4\,H_2O$ besitzt. Es wird von Vf. erhalten durch Auflösen von überschüssigem wasserfreiem C_2O_4HK in einer auf 80—90° erwärmten wss. Lsg. von $Pd(NH_3)_2Cl_2$. Beim raschen Abkühlen fällt das Salz in goldgelben Nadeln aus, die sich aus W. umkrystallisieren lassen. In gleicher Weise ist das schon von Loiseleur (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 262; C. **1900**. II. 466) erhaltene Natriumpalladosoxalat, $Pd(C_2H_4)_2Na_2 \cdot 2\,H_2O$, darstellbar. Beide Salze sind lichtempfindlich, besonders leicht zersetzlich ist das K-Salz. — Wiederholt beobachtet Vf. eine orange, in Prismen krystallisierende Modifikation des K-Salzes, welche sich beim langsamen Abkühlen der Lsg. ausscheidet. Der Umwandlungspunkt dürfte bei ca. 51° liegen. Es gelang nicht, durch Aufnahme der Löslichkeitskurve, welche stetig zu verlaufen scheint, zu einem eindeutigen Resultat zu gelangen, da sich beide Kurven unter einem sehr

stumpfen Winkel schneiden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 429—35. Dorpat, Univ.) ULMANN.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

J. Steph. van der Lingen, *Über pleochroitische Höfe.* Der Biotit des Kap-Halbinselgranits zeigt pleochroit. Höfe, welche durch verd. Säuren beim Ausbleichen des Minerals nicht zum Verschwinden zu bringen sind. Wird ungebleichter Glimmer erhitzt, so verschwinden sie, während sie bei gebleichtem vollkommen vorhanden bleiben. Natürlich vorkommende umgekehrte Höfe finden sich nur in alten Graniten u. stellen eine „Überexposition“ derselben vor. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. **1926**. 177—83. Kapstadt.) ENSZLIN.

A. C. Hawkins, *Richtungsfaktoren in Radio-Krystalldetektoren.* Die Eigenschaft der Übertragung von Radiowellen ist eine vektorielle. Sie ist für die verschiedenen Flächen der Krystalle verschieden. Bei PbS war die Übertragung auf den Oktaederflächen besser als auf den Würfelflächen. Bei Pyrit ist die Wrkg. auf den Oktaederflächen am stärksten, dann folgen die Würfelflächen usw. (Amer. Mineralogist **11**. 164—65.) ENSZLIN.

A. C. Hawkins, *Bemerkungen über Pyrit und Coelestin von Rochester, New York.* (Amer. Mineralogist **11**. 165. Rochester, Univ.) ENSZLIN.

A. Liffa und **L. Tokody**, *Beiträge zur krystallographischen Kenntnis des Atakamits aus Südaustralien.* (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. **1926**. 183—91. Budapest, Techn. Hochschule.) ENSZLIN.

Carmela Ruiz, *Über den Barytin der Gionamine* (*Racalmuto*). Die Analyse ergab 0,13% Verlust (115°), 55,92% BaO, 0,20% CaO, 0,13% SrO, 43,44% SO_3 u. Spuren CO_2. $CaSO_4$ u. $SrSO_4$ sind augenscheinlich in fester Lsg. vorhanden, während die Carbonate Verunreinigungen sind. Betreffs der physikal. Unterss. siehe Original. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 342—45. Palermo.) GRIMME.

E. S. Larsen, **F. L. Hess** und **W. T. Schaller**, *Uranmineralien von Lusk, Wyoming.* Es werden die chem. u. physikal. Eigenschaften des *Lambertits* u. *Uranophans* miteinander verglichen u. die Gleichartigkeit beider Mineralien festgestellt. Der Name Uranophan hat die Priorität u. Lambertit ist zu streichen. Weiter wurde auch Pechblende gefunden, deren Alter sich aus dem Verhältnis Pb zu U zu 54 Millionen Jahren berechnet. (Amer. Mineralogist **11**. 155—64.) ENSZLIN.

G. Carobbi und **S. Restaino**, *Chemische und spektroskopische Untersuchungen über den Pyromorphit von Braubach* (*Nassau*). (Vgl. Gazz. chim. ital. **56**. 59; C. **1926**. I. 2899.) In dem untersuchten Material konnten außer den von BOWMANN mitgeteilten Bestandteilen:

CaO FeO BaO	PbO	Fe_2O_3	P_2O_5	Cl
Spuren	81,12	Spuren	16,51	2,71

noch gewichtsanalyt. bestimmt werden 0,019% $La_2O_3 + Nd_2O_3 + Sm_2O_3$, 0,002% Ce_2O_3 u. 0,024% Y_2O_3, spektroskop. waren nachweisbar Europium, Gd, Disprosium u. Yb. (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. [Napoli] [3] **32**. 17—27. Neapel.) GRIMME.

P. Comucci, *Beobachtungen über den Vulfenit und Vanadinit von Oudida* (*Marokko*). Nach dem Ausfall der Unterss. besteht der Vulfenit aus 38,87% MoO_3 u. 60,91% PbO, entsprechend der Formel MoO_4Pb. Entgegen der Behauptung von EMERSON war Cr nicht nachweisbar. Betreffs der physikal. Messungen wird auf das Original verwiesen. — Der Vanadinit enthielt 76,18% PbO, 20,34% V_2O_5 u. 2,58% Cl, entsprechend der Formel $(VO_4)_3Pb_4(PbCl)$. An Verunreinigungen waren vorhanden 0,39% As_2O_5, 0,41% P_2O_5 u. 0,22% unl. Rückstand. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 335—41. Florenz.) GRIMME.

A. Juiá Sauri, *Die Kalisalze.* Behandelt die bei Cardona u. Súria vorkommenden *span. Kalisalze,* die Geschichte ihrer Erforschung u. Ausnutzung, die einschlägigen Gesetze. Analysen von *Almerinit* ($KCl + NaCl + MgCl_2 + H_2O$) u. typ. Sylvinit von Súria werden gegeben. (Quimica e Industria **3**. 143—47.) W. A. Roth.

Luigi Parlati, *Der Kalktuff von Vignale Monferrato.* Nach dem Ausfall der Unters. bildet der Kalktuff eine Mischung von 77% $CaCO_3$ (etwas verunreinigt durch SiO_2, Fe- u. Al-Verbb.) + 21% Quarzfeldspatsand + 2% Fe_2O_3. Er eignet sich zur Herst. von Baukalk. (Annali Chim. Appl. **16**. 181—85. Asti.) Grimme.

Luigi Parlati, *Der Talk von Roure und der Graphit von Pomaretto* (*Pinerolo*). Die genaue Unters. ergab folgende Zus.: Talk: 52% Mg-Metasilicathydrat, 28% Anorthit, 10% Ca-Metasilicat, 3% Ferrometasilicat, 7% SiO_2; — Graphit I: 43% C, 43% Al_2O_3, 8% $Fe(OH)_3$, 2% Anorthit; — Graphit II: 12% C, 74% Al_2O_3, 7% $Fe(OH)_3$, 4% Anorthit u. 3% SiO_2. (Annali Chim. Appl. **16**. 177—81. Asti.) Gri.

A. W. Newberry und **James F. Kemp**, *Platin im Transvaal und anderswo. Allgemeine geologische Beziehungen des Platins. Neueste Ergebnisse über Platin in Transvaal.* J. F. Kemp gibt eine Übersicht der Fundstätten der Welt u. der Art der verschiedenen V., während A. W. Newberry sich im besonderen mit dem V. in Transvaal befaßt. Die Einzelheiten können nicht alle hier aufgezählt werden, es muß auf die Arbeit verwiesen werden. Zuerst wird der Lydenburgdistrikt, dann der Potgietersrustdistrikt besprochen. In einer schmalen, aufsteigenden Zone kommen Pt-haltige Erze vor. Eine Probe dieses V. hatte 0,55% Cu, 0,20% Ni u. 4,1% Platinmetalle, die sehr fein verteilt sind. Nach einer Erläuterung des geolog. Aufbaues dieser Gegend werden die metallurg. Schwierigkeiten u. die Kosten besprochen. Durch Flotation gewinnt man 70—80% der Platinmetalle aus den typ. Lydenburg-Schwefelerzen u. durch Flotation in Verb. mit Schlämmethoden noch mehr. Der Nachteil aller dieser Methoden ist der niedrige Platingehalt des Konzentrats. (Eng. Mining Journ.-Press **121**. 717—25. 763—68. New York.) Wilke.

F. R. Koeberlin, *Geologischer Charakter des zinnführenden Gesteins von Bolivia.* Vf. beschreibt die geolog. Grundzüge der bolivian. Zinnlagerstätten u. zeigt, daß nur sekundäre Anreicherung für die Entstehung vieler dieser Ablagerungen angenommen werden kann. (Eng. Mining Journ.-Press **121**. 636—42. Santiago, Chile.) Behrle.

J. W. Gruner und **S. C. Lin**, *Inlösunggehen von Zinnmineralien.* Zur Erklärung der Sn-V. in Bolivia nahm F. R. Koeberlin (vorst. Ref.) eine bestimmte Löslichkeit von Kassiterit u. Stannit an. Vff. untersuchten nun im Laboratorium die Löslichkeit der in Frage kommenden Erze in verschiedenen H_2SO_4-, HCl- u. Sodalsgg. Dabei konnte Sn nur in Lsgg. vom Stannit, mit Ausnahme der Sodalsg., nachgewiesen werden. Die Lsgg., die Kassiterit enthielten, zeigten kein gelöstes Sn. Die Verss. zeigen, daß es nicht wahrscheinlich ist, daß geolog. eine Lsg. von Kassiterit in der oxydierenden sowie reduzierenden Zone stattgefunden hat. Dagegen sind Stannit, Sulfide u. andere Sulfosalze des Sn allmählich l. u. eine spätere Wiederausfällung wäre denkbar. — Deshalb kann das bolivian. Sn-V. nicht auf Grund des chem. Verh. des Kassiterits in der oxydierenden Zone erklärt werden, wie es Koeberlin versuchte. (Eng. Mining Journ.-Press **121**. 924. Minneapolis, Univ. Minnesota). Wilke.

A. Archangelski, *Über das Alter der Schwefelwasserstoffverunreinigung von Meerbecken des Krim-Kaukasusgebietes und ihren wahrscheinlichen Zusammenhang mit den Bildungsprozessen von Erdöl.* Vf. meint, daß dieselben spezif. Bedingungen, die die Verwandlung organ. Überreste ins Erdöl bewirkten, auch die H_2S-Entw. im Bodenschlamm des Schwarzmeeres bedingten. (Neftjanoe Chozjajstwo **10**. 483—86. Erdöl-Unters.-Inst.) Bikerman.

Fritz Ensslin, *Über die Quellen von Bad Salzhausen.* Es werden die an der Luft sich absetzenden Sinter der Kochsalzquellen untersucht. Neu nachgewiesen wurden darin *As, Pb, Zn, Mn* u. PO_4. Aus den Analysen werden Schlüsse auf die Herkunft

der Quellen u. ihrem Zusammenhang mit denen von Bad Nauheim gezogen. (Vgl. Ber. d. Oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilkunde zu Gießen **10**. 1; C. **1926**. I. 1523.) (Notizblatt d. Vereins f. Erdkunde u. d. Hess. Geolog. Landesanst. zu Darmstadt **1925**. 251—55. Sep.) ENSZLIN.

F. Diaz de Rada, *Untersuchung der Radioaktivität der Quellen von „La Toja“*. Acht Quellen des span. Bades La Toja (Temp. 20—60°, Untergrund Granit) werden eingehend auf Radioaktivität untersucht. Emanationsgehalt 4—87 Milli-Mikrocurie/Liter, $110—530 \cdot 10^{-12}$ g Ra/Liter, so daß pro Tag 0,20 mg Ra mit den Quellen ausströmen. Die Quellensedimente sind stark aktiv ($190—490 \cdot 10^{-12}$ g Ra/g); sie enthalten 17% Eisenoxyde, die die radioaktiven Stoffe mitgerissen haben. Durch Lösen in HCl, Fällen von $BaSO_4$, Umwandeln in $BaCO_3$, Lösen in HBr u. Krystallisieren erhält Vf. aus 8 kg Sinter 0,56 g $BaRaBr_2$, das 40-mal so aktiv ist wie grünes Uranoxyd. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 259—66. Madrid, Inst. de Radioact.) W. A. R.

Ch. Jacquet, *Über neue radioaktive Quellen im Puy-de-Dôme.* Die untersuchten Quellen haben einen sehr niedrigen Salzgehalt u. entspringen z. T. uranhaltigen Quarzgesteinen. Das Uranmineral ist *Chalkosit*, ein Cu-haltiges Uranphosphat. Der Gehalt an Emanation in Millimicrocurie pro l schwankt zwischen 8 u. 105,75, die Leitfähigkeit zwischen $7{,}41 \cdot 10^{-5}$ u. $2{,}36 \cdot 10^{-3}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1398—1400.) EN.

Eugen Rabinowitsch, *Über den Gehalt der Luft an Krypton und Xenon.* Die Zahlen Ramsays (Proc. Royal Soc. London Serie A **71**. 421; Ztschr. f. physik. Ch. **44**. 74; C. **1903**. I. 1247) müssen als falsch aus der Literatur verschwinden. Die Zahlen Moureus (Journ. Chem. Soc. London **123**. 1305; C. **1924**. I. 1654) sind als richtig anzunehmen. Das zur Darst. des *Kryptons* u. *Xenons* angewandte Fraktionierungsverf. führt zu Verlusten von mindestens 90%. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 737—38. Berlin.) JUNG.

D. Organische Chemie.

T. D. Stewart und **J. G. Aston**, *Die Basizität von α-Alkoxylaminen. Der Einfluß des Sauerstoffs auf die Basizität der Amine.* Vff. stellten die Aminoäther nach dem Verf. von MC. LEOD u. ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London **119**. 1470; C. **1922**. I. 132) folgendermaßen her: $H_2CO + R_2NH + R'OH \longrightarrow R_2N - CH_2 - OR' + H_2O$, bestimmten die Geschwindigkeit der Anlagerung von Methyljodid u. die bas. Dissoziationskonstante. Da die Aminoäther sehr schnell in W. hydrolysieren, mußte die Dissoziationskonstante in absol. A. bei 0° ermittelt werden. Dies erfolgte in der Weise, daß die Mengen des Aminoäthers u. von *Benzylamin* u. *Methylanilin*, die bei einer bestimmten Färbung eines Indicators neutralisiert waren, miteinander verglichen wurden. — *Diäthylaminomethylmethyläther.* $Kp._{763,3}$ 116,5—117°, korr., Mol.-Gew. in Bzl. 115,2—115,4, $K_B = 3{,}6 \cdot 10^{-9}$. *Methyljodid*, F. 116,5—117°. — *Diäthylaminomethyläthyläther*, Ausbeute 50%, Kp. 133—134°, $K_B = 1{,}8 \cdot 10^{-8}$. *Hydrochlorid*, wahrscheinlich mit Diäthylaminhydrochlorid verunreinigt, F. 75—78°; hydrolysiert sehr schnell. *Methyljodid.* F. 83°, gibt beim Erhitzen mit KOH *Methyldiäthylaminhydrochlorid.* — *Diäthylaminomethylisobutyläther*, Kp. 165—170°, $K_B = 4 \cdot 10^{-7}$. Ein krystallines Jodmethylat konnte nicht erhalten werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1642—55. Berkeley [Cal.], Univ.) KINDSCHER.

Benjamin T. Brooks, *Die Darstellung von Alkoholen aus Kohlenwasserstoffen, unter besonderer Berücksichtigung des Petroleums als Ausgangsmaterial.* Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von einfachen Alkoholen soll das *Petroleum*, sowie die die durch Crackung daraus zu gewinnenden ungesättigten KW-stoffe, u. ferner das Naturgas dienen. Infolge der Preiswürdigkeit des Ölgases, das in der Hauptsache die gasförmigen bezw. leicht flüchtigen Olefine enthält, kann die techn. Darst. zum Erfolg führen. Wesentlich ist, daß die Gasungstemp. möglichst niedrig gehalten wird,

damit der Prozentgehalt der Olefine ein möglichst hoher wird. Die einzelnen Olefine werden durch Absorption in verschieden starke Schwefelsäuren getrennt. Für die Herst. von *Methanol* wird vom CO ausgegangen, das durch Methylchlorid in den Alkohol übergeführt wird. Für die Darst. von A. wird ausführliche Literatur zitiert, in welcher die Hydratisierung von Äthylen angegeben wird u. zwar meist unter Anwendung eines Katalysators. Das gleiche gibt der Vf. für die Darst. von *Isopropylalkohol, Butyl-* u. *Amylalkoholen* an. (Chem. Rev. 2. 369—94.) Haase.

R. R. Renshaw und **N. Bacon**, *Die Grundlage für die physiologische Wirkung der Oniumverbindungen.* VI. *Geschwindigkeit der Hydrolyse einiger Ester des Cholins und seiner Analogen.* (V. vgl. Renshaw, Bacon u. Roblyer, Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 517; C. **1926**. I. 3017.) Zum Studium der Beziehungen zwischen den chem. u. physikal. Eigenschaften von Verbb. zu ihrer physiolog. Wirksamkeit wählten die Vff. einfache Alkyl- u. substituierte Alkyl-Oniumverbb., die bei einfacher Struktur eine hohe spezif. Wrkg. auf bestimmte Teile des Nervensystems besitzen. Sie vergleichen die chem. Aktivität u. die physikal. Eigenschaften einer Reihe dieser Verbb. mit ihrer *Muscarin-* u. *Nicotinwrkg.* Frühere Forscher hatten darauf hingewiesen, daß die wechselnde Wrkg. der *Ester* u. *Äther* des *Cholins* in Beziehung zur Geschwindigkeit der Hydrolyse steht. *Acetylcholin*, das den Blutdruck kräftig herabsetzt, dessen Wrkg. aber bald abnimmt, scheint nach diesen Forschern durch Alkali leicht hydrolysiert zu werden. Demgegenüber besitzen der Salpetersäureester u. der Äthyläther eine zwar weniger kräftige, aber länger anhaltende Wrkg., was mit der viel größeren Widerstandsfähigkeit dieser Verbb. gegen Alkalien zusammenhängen soll. In vorliegender Arbeit zeigen die Vff. aber, daß die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Estern des Cholins u. verwandter Verbb. in keiner Beziehung zum Grade u. der Beständigkeit der Muscarinwrkg. steht.

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse wurde bei Körpertemp. (37°) u. konstanter Hydroxylionenkonz. von P_H 7,8 bestimmt, die also etwas größer als die des Blutes (p_H 7,4) war. Die Konz. wurde durch eine bestimmte Farbe von Kresolrot ermittelt, die mit derjenigen dieses Indicators in sorgfältig bereiteter Boraxpufferlsg. von p_H 7,8 verglichen wurde. Die abgewogene Probe wurde in eine bekannte Menge destillierten W. gegeben, das auf 37° erwärmt u. mit 5—7 Tropfen der Indicatorlsg. versetzt war. Der Farbton der gerührten Fl. wurde durch Hinzufügen sehr verd. Ba-Hydroxydlsg. annähernd konstant gehalten.

Acetoxymethyl-[dimethylsulfoniumbromid], $CH_3COOCH_2S(CH_3)_2Br$ (I), erleidet tiefgehende Zers. unter B. von 2 Äquivalenten Säure. Das erste Äquivalent ergibt die Hydrolyse der Estergruppe, das zweite die Oniumdissoziation:

$$HOCH_2S(CH_3)_2Br \longrightarrow (CH_3)_2S + BrCH_2OH \longrightarrow CH_2O + HBr.$$

Acetylcholinbromid, $CH_3COOC_2H_4N(CH_3)_3Br$ (II). Herst. durch Kondensation von fl. *Trimethylamin* mit *Bromäthylacetat*. Hexagonale Prismen aus absol. A., F. 143° korr. Die Hydrolyse verläuft ca. 125-mal langsamer als bei I. Die Muscarinwrkg. von I u. II fällt aber ungefähr gleich ab. *Acetoxymethyl-[trimethylammoniumbromid]*, $CH_3COOCH_2N(CH_3)_3Br$ (III). Herst. durch Kondensation von fl. *Trimethylamin* mit *Brommethylacetat*. Kleine Nadeln aus A. u. Ä., F. 159°. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse ist das etwa 50-fache von II, während der Abfall der Muscarinwrkg. beider Verbb. etwa gleich ist. — *Chloracetylcholinbromid* (IV). Die Hydrolyse verläuft so rasch, daß keine genauen Ergebnisse erhalten werden konnten. Die Geschwindigkeit ist etwa 800—1000-mal so groß als die von II, der Abfall der Muscarinwrkg. beider Verbb. ist aber sehr ähnlich. — *β-Nitroäthoxy-[trimethylammoniumbromid]*, $O_2NO \cdot C_2H_4N(CH_3)_3Br$. Herst. durch Kondensation von *β-Bromäthylnitrat* mit fl. *Trimethylamin*. F. 187°, korr. Geschwindigkeit der Hydrolyse sehr gering. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1726—32. New York, Univ.) Kindscher.

P. Karrer und **P. Benz**, *Über die Zerlegung der Glycerin-α-phosphorsäure in optische Isomere.* II. (I. vgl. Helv. chim. Acta **9**. 23; C. **1926**. I. 2453.) *Glycerin-α-phosphorsaures Chinin* wurde häufiger aus W. umkrystallisiert, um die Drehung des aus demselben zu gewinnenden *Dimethylesters des l-Glycerin-α-phosphorsäuredimethyläthers* zu steigern. Das Ziel wurde jedoch nicht erreicht, denn der aus einem Salz von $[\alpha]_D = -150,3^0$ (in A.) erhaltene Ester zeigte wieder nur $[\alpha]_D = -1,78^0$ (in A.). — Verss. mit dem Cinchonin- u. Brucinsalz verliefen ungünstig. Bessere Resultate ergab das *glycerin-α-phosphorsaure Strychnin*, $C_{21}H_{22}O_2N_2, C_3H_9O_6P$. Darst. wie beim Chininsalz. Prismen aus 90%ig. A., F. 221°, $[\alpha]_D = -21,99^0$ (in W.). Überführung wie früher über das Ba-Salz (Abscheidung nicht mit A., sondern durch Kochen der eingeengten wss. Lsg.) u. Ag-Salz in den *Dimethylester des d-Glycerin-α-phosphorsäuredimethyläthers*, $Kp._{0,7}$ 122°, $[\alpha]_D = +2,38^0$ (in A.). Hier liegt der Antipode der aus Lecithin erhaltenen Verb. vor. Die Spaltung ist noch nicht vollständig, da der früher beobachtete Höchstwert der Drehung nicht erreicht ist. Der Umstand, daß durch fortgesetzte Krystallisation der Alkaloidsalze die opt. Aktivität des Esters nur noch wenig ansteigt, deutet darauf hin, daß die Höchstdrehung nicht viel größer als die bisher erreichte sein wird. — Weiter wurden die Metallsalze der gespaltenen Glycerin-α-phosphorsäure auf opt. Aktivität untersucht. Weder die 10%ig. wss. Lsg. des dem linksdrehenden Ester entsprechenden Na-Salzes im 1-dm-Rohr noch die 4%ig. wss. Lsg. des dem rechtsdrehenden Ester entsprechenden Ba-Salzes im 2-dm-Rohr ließ eine Ablenkung des polarisierten Lichtes erkennen. Die spezif. Drehung der denselben Estern zugrunde liegenden Säuren muß also geringer als $\pm$ 0,2° sein. Die hohen Drehwerte von Rohpräparaten aus Lecithin sind auf andere Substanzen zurückzuführen. Letztere sind auch für die hohe Löslichkeit des rohen Ba-Salzes verantwortlich zu machen. Während Vff. für das Ba-Salz ihrer gespaltenen, latent opt.-akt. Säure eine Löslichkeit von nur 2,18% in W. von 18° gefunden haben, sind in der älteren Literatur 8—13% angegeben. (Helv. chim. Acta **9**. 598—602. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

Max Trautz und **Edwin Ufer**, *Fragen der organischen Chemie.* II. *Beiträge zur Kenntnis des monomeren Formaldehyds.* (I. vgl. TRAUTZ u. WINKLER, Journ. f. prakt. Ch. **104**. 37; C. **1923**. I. 1216.) Der *gasförmige Formaldehyd* ist noch wenig untersucht; er läßt sich bisher nicht mit Sicherheit in monomerer, leidlich haltbarer Form gewinnen. Vff. untersuchen zunächst die schon beschriebenen Arbeitsweisen. — Die Darst. aus der wss. Lsg. durch Absaugen bei gewöhnlicher Temp. gab geringe Gasmengen. Dest. ergab wenig flüchtige Prodd., wahrscheinlich fast nur Hydrate, die sich bei Abkühlung sehr rasch wieder kondensierten. Das Vakuum-Destillat war aldehydärmer als der Rückstand; im Maximum wurden bei diesen Verss. 1,38% des vorhandenen HCHO in Freiheit gesetzt. — Das Verf. von FRANKFORTER u. WEST (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1234; C. **1906**. II. 1309) — Auftropfen von konz. HCHO-Lsg. auf $KMnO_4$ — gab hauptsächlich CO_2 u. nur geringe Mengen HCHO; (0,95—1,90% des vorhandenen HCHO); daneben verdampften Hydrate u. Polymere. — Beim Auftropfen der wss. Lsg. auf P_2O_5 tritt stürmische Gasentw. auf; nach kurzer Zeit kommt die Rk. infolge Abscheidung kohliger Zers.-Prodd. oder B. weißer gelatinöser Polymerisate zum Stillstand. Gasausbeute 2,25—3,15% des angewandten HCHO. — Die formaldehydreichen Rückstände der Vakuumdest. (bis 50% HCHO) waren nur kurze Zeit haltbar; bei Einw. von P_2O_5 sind ca. 5% HCHO in Gasform zu erhalten. — Die Darst. des Formaldehydgases gelang durch Depolymerisation von *Paraformaldehyd* von ca. 5% H_2O-Gehalt. Die Verdampfungsprodd. polymerisieren sich, über Hg aufgefangen, auch bei Verdünnung mit N_2 oder CO_2 sehr rasch; bei Drucken unter 100 mm zunächst nur schwach, beim Übergang zu höheren Drucken immer stärker. Bei 50—80° verliert das Gas die Neigung, zur Pol. (= Polymerisation) zu festen Prodd. Feuchtigkeitsspuren begünstigen die Pol. — Verdampfung im Wasser-

strahlvakuum bei 110°, Beseitigung der Repolymerisation durch Heizen der Ableitungsrohre u. Abschreckung durch Kühlen mit fl. Luft, Trennung von Polymeren durch nochmalige Dest. u. Tiefkühlung u. Wiederholung der letzteren Reinigungsstufe ermöglichte endlich die Gewinnung größerer Gasmengen. Einzelheiten der ausführlich beschriebenen Apparatur vgl. im Original. Das von Pol.-Keimen befreite Kondensat ließ sich ohne Pol.-Erscheinungen vollständig verdampfen.

Qualitatives Verh. des HCHO-Gases. Das Gas zeigt dieselben Rkk. wie die wss. Lsgg. Der über Fll. befindliche Wasserdampf bewirkt augenblickliche Pol. zu schneeartigen, wolkigen Massen. $KMnO_4$ wird in H_2SO_4 schnell, Kaliumbichromat etwas langsamer reduziert. — Einige Zeit nach dem Einströmen in ein evakuiertes Gefäß tritt Pol. ein unter B. eines hauchdünnen Belags, die bald unter Absetzen eines dicken, weißen Beschlags rascher fortschreitet. Im nicht durch Tiefkühlung gereinigten Gas oder in nicht genügend gereinigten u. getrockneten Gefäßen setzt die Pol. sofort ein. Keime oder Feuchtigkeitsspuren erklären auch das anfängliche Mißlingen der Verss. mit HCHO-Gas. Feinst verteilte *Kohle* absorbiert das Gas heftig u. begünstigt die Pol. — Bei Tempp. über 80° ist das Gas bei allen erhaltenen Drucken beliebig lange (mehrere Stdn.) haltbar. — Eindringen von Luft durch Undichtigkeiten führt zu gefährlichen Explosionen.

Quantitative Verss. mit HCHO-Gas. Reines *Quecksilber* ist als Sperrmittel geeignet; an ihm tritt keine Pol. auf. — Zwischen ca. 80—120° besteht Proportionalität zwischen Druck u. Temp., also Verhalten eines idealen Gases. Tabelle u. Kurve vgl. im Original. — Die Pol. verläuft bei gewöhnlicher Temp. auffallend langsam, der erste Pol.-Anflug wird nach einigen Min. sichtbar; er nimmt zu, bis der Druck auf die Tension des festen Polymeren (9 mm) zurückgegangen ist; die Kurve (vgl. im Original) zeigt den Verlauf einer monomolekularen Rk. — Bestst. der DD. nach einer Abänderung der Methode von DUMAS ergaben ein mittleres Mol.-Gew. 30,92, mittlere DD. 1,066, D. 0,001 378 unter n. Bedingungen; nach AVOGADRO berechnet sich Mol.-Gew. 30,02, DD. 1,036, D. 0,001 339. Die Molekulargröße des Gases ist also in weiten Grenzen vom Druck unabhängig. — Katalyt. Beeinflussung der Rkk. des HCHO-Gases. Die Pol.-Beschläge setzen sich mit Vorliebe an den Gefäßwänden ab, fast gleichmäßig auf allen Seiten; was auf Mitwirkung der Wand u. ihrer Wasserhaut schließen läßt. — Läßt man die Abgase durch ein teilweise erhitztes Glasrohr streichen, so polymerisiert sich das Gas an den vorerhitzten Teilen weniger als an den anderen. Sehr trockener Formaldehyd polymerisiert sich sehr langsam. Beim Zerfall des Formaldehyds in CO u. H_2 (vgl. BONE u. SMITH, Journ. Chem. Soc. London **87**. 910; C. **1905**. II. 114, RUSS, Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 412; C. **1906**. II. 227) spielt wohl der Wasserdampf eine erhebliche Rolle. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 105—36. Heidelberg, Univ.) OSTERTAG.

Rudolph Macy und **Edgar W. Thomas**, *Das System: Natriumjodid-Aceton-Wasser.* Da bei der Reinigung von *Aceton NaJ* verwandt wird, messen Vff. die *Löslichkeit* des NaJ in Aceton zwischen —34° u. 59,8°, dem Kp. der gesätt. Lsg. u. untersuchen das ternäre System mit W. bei 25°. Unterhalb 25° besteht in dem binären System die feste Phase aus der Doppelverb. $NaJ \cdot 3CH_3COCH_3$, gelbe Krystalle. Mit abnehmender Temp. nimmt die Löslichkeit der Doppelverb. sehr schnell ab, daher empfiehlt es sich, beim Reinigen von Aceton mit NaJ in einer Kühlmischung abzukühlen, um das Maximum der Krystallausbeute zu erhalten. Oberhalb von 25,7° besteht die feste Phase nur aus NaJ, dessen Löslichkeit mit zunehmender Temp. abnimmt. Die Löslichkeit des NaJ im Aceton wird durch die Ggw. kleiner Mengen W. beträchtlich erhöht. Die Kp.-Erhöhung des NaJ im reinen Aceton beträgt 3,5°. Die 25°-Isotherme des ternären Systems ist gezeichnet. Bei Ggw. größerer Mengen W. (9,4%) tritt hier als feste Phase das Dihydrat, $NaJ \cdot 2H_2O$, auf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1547 bis 50. Orono [Me.], Univ.) JOSEPHY.

Erik Hannerz, *Spaltung der α-Jodpropionsäure in die optisch aktiven Komponenten.* Vf. stellte durch Rk. von α-Brompropionsäure mit KJ die *rac. α-Jodpropionsäure* her. F. 45,0—45,5° aus PAe. Im Sonnenlicht oder bei Bestrahlung mit der Quecksilberbogenlampe zersetzt sich die Säure unter Abscheidung von Jod. Die Affinitätskonstante wurde bei 25° zu $k = 6{,}19 \times 10^4$ bestimmt. Vf. stellte von der Säure die *Cu-, Na-, K-,* NH_4*-, Pb-* u. *α-Naphthylaminsalze* her u. bestimmt ihre Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmm. — *rac. α-Jodpropionylchlorid,* aus der Säure mit der $2^1/_2$-fachen Menge Thionylchlorid. — *rac. α-Jodpropionamid,* F. 156—157°. — *rac. α-Jodpropionanilid,* F. 131—132° aus verd. A. Mit *Cinchonin* erhielt Vf. das Salz der *d-Säure,* mit *Chinin,* das der *l-Säure* in schlechter Ausbeute. Die vollständige opt. Spaltung der α-Jodpropionsäure gelang durch die gut krystallisierenden Salze mit *d-* u. *l-α-Phenyläthylamin.* Dieses wurde durch elektrolyt. Red. von Acetophenonoxim an einer rotierenden Bleikathode in W.-A. mit Na-Acetat als Katholyt dargestellt u. durch Kombination mit l-Äpfelsäure u. d-Weinsäure in seine opt. akt. Komponenten zerlegt. Die Trennung der als „Homogyrsalz" u. „Antigyrsalz" bezeichneten *α-Phenyläthylammonium-α-jodpropionate* erfolgt auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in W. Löslichkeit u. Krystallform der *d-d-Verb.* u. des *l-Phenäthylammonium-d-α-jodpropionats* werden angegeben. Die reinen *d-* u. *l-α-Jodpropionsäuren,* $C_3H_5O_2J$, konnten nicht krystallisiert erhalten werden; ihre spezif. Drehung in Substanz wurde zu +41,97 für die d- bei 18,5 u. zu —41,34 bei 17,5° für die l-Säure gefunden. — *d-α-Jodpropionamid,* F. unscharf 155,5—157° unter Dunkelfärbung, dargestellt analog dem rac. Amid, $[\alpha]_D = +21{,}0°$. Die von der l-Säure hergestellten *Na-, K-, Cu-, Pb-Salze,* sowie das von beiden Säuren beschriebene NH_4*-Salz* verhalten sich in ihren Eigenschaften ähnlich den entsprechenden rac. Salzen — *l-α-Jodpropionanilid,* F. 134—136°, $[\alpha]_D = -143°$. Die Racemisierung der l-Säure wird durch Jodionen stark katalysiert: Bei der Hydrolyse liefert die aktive Jodpropionsäure hauptsächlich *Milchsäure* mit derselben Drehungsrichtung wie das Ausgangsprod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1367—77. Upsala.) RAECKE.

John Packer und **Jocelyn Field Thorpe**, *Die Chemie der Glutaconsäuren. XIX. Eine Folgerung aus der Beweglichkeit.* (XVIII. vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 460; C. **1925**. I. 1977.) Vff. diskutieren die Chemie der Glutaconsäuren vom stereochem. Standpunkt aus . Unter der Annahme der *Glutaconsäure* als stabile Transform geht hervor, daß sich das Oxyanhydrid über die *cis*-Modifikation bilden muß, während die Unmöglichkeit, die *cis*-Form durch Hydratation des Anhydrids zu gewinnen, aus der Beweglichkeit des Mol. erklärt wird. Die Existenz zweier Formen der *β-Methylglutaconsäure* läßt sich ähnlich ableiten, indem durch geringere Beweglichkeit bei der Hydratation des einzigen Anhydrids auch die *cis*-Modifikation zugänglich ist. Im Falle der *α,γ-Dimethyl-* u. *α,β,γ-Trimethylglutaconsäuren* sollten die möglichen *cis-* u. *trans*-Formen in die opt. akt. Komponenten spaltbar sein. Von den α- u. α,β-substituierten Glutaconsäuren sind zwei Formen denkbar, welche beide in *cis-* u. *trans*-Modifikationen existenzfähig sind, während jedoch nur ein Paar in die opt. akt. Komponenten auflösbar ist. Die Verringerung der Beweglichkeit des Systems durch Substitution kann durch die Theorie von THORPE u. INGOLD erklärt werden, welche dem Substituenten einen Einfluß auf den Tetraederwinkel des Kohlenstoffatoms zuschreibt. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1199—1203. South Kensington.) TAUBE.

Anton Skrabal und **Alfred Zahorka**, *Über die Hydrolyse des Acetessigesters durch Säuren.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **45**. 141; C. **1924**. II. 2744.) Da infolge Gleichung (2) die gebildete Carbonsäure kein Maß für den verseiften Ester ist, haben Vff. die Konstante $h\,k_s$ der Rk. (1) nach der Formel für monomolekulare Rkk. aus der Menge des noch vorhandenen Acetessigesters berechnet. Die Best. des letzteren ist leicht durchzuführen, indem man in der Analysenprobe die vorhandene Katalysator-

säure, Acetessigsäure u. CO_2 mit NaOH u. Phenolphthalein gerade austitriert u. den vorhandenen Acetessigester durch Verseifung mit Natron u. Rücktitrierung mit HCl bestimmt. — Die Geschwindigkeit der sauren Verseifung des *Acetessigsäureäthylesters*

$$(1)\ CH_3COCH_2CO_2C_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3COCH_2CO_2H + C_2H_5OH$$

$$(2)\ CH_3COCH_2CO_2H \longrightarrow CH_3COCH_3 + CO_2$$

wird für 25° u. die Min. $k_s = 0{,}000989$ gefunden. — Weiter wird die Theorie der *alkal. Verseifung des Acetessigesters* u. die Theorie der Keton- u. Säurespaltung besprochen. Für die Konstante k_a der alkal. Verseifung des Anions 'AR oder des *Natracetessigesters* liegen keine Messungen vor. Auf Basis der Theorie des Verseifungsvorganges von GOLDSCHMIDT läßt sich die obere Grenze für $k_a \leqq 0{,}0095$ berechnen. Das Carbäthoxyl des Acetessigesters würde somit mehr als 2800-mal so rasch durch Alkali verseifen als das des Natracetessigesters, da für die Konstante der alkal. Verseifung des undissoziierten Acetessigesters $k_a = 28{,}6$ gefunden wurde. — Im Gegensatz zu VON EULER u. ÖLANDER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **147**. 295; C. **1926**. I. 824) entscheidet sich Vf. für die von GOLDSCHMIDT aufgestellte Theorie der alkal. Acetessigesterverseifung. — Vf. hat die Messungen von GROSSMANN (Ztschr. f. physik. Ch. **109**. 305; C. **1924**. II. 620) monomolekular durchgerechnet u. findet unter Weglassung der sichtlich fehlerhaften Werte, für 25° im Mittel ein k_1, das mit dem $k_1 = 0{,}0186$ von GOLDSCHMIDT gut übereinstimmt, u. aus den 35°-Verss. im Durchschnitt $k_1 = 0{,}051$. — Zum Schluß wird in Erwiderung auf eine von OLIVIER u. BERGER (Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**. 643; C. **1926**. I. 44) geübte Kritik die Frage erörtert, wann das Phänomen der unkatalysierten oder der Wasserverseifung zu beobachten ist. Sowohl die Säuretheorie von OLIVIER u. BERGER, als auch die Spannungstheorie des Vf.s wollen Auskunft geben über die relativen Werte der unkatalysierten Verseifungsgeschwindigkeit, das sind die Verhältnisse $k_w : k_s$ u. $k_w : k_a$. Die Säuretheorie bringt letztere mit der Säurestärke der Esterkomponenten, die Spannungstheorie mit der intramolekularen Spannung der verseifenden Molekel in Zusammenhang. Die Säuretheorie erklärt die Erscheinungen bei der Verseifung der Ester starker Säuren, versagt aber, wo Abkömmlinge schwacher Säuren durch rasche Wasserverseifung ausgezeichnet sind. Die Spannungstheorie erklärt dagegen die Erscheinungen auf dem ganzen weiten Gebiet der Verseifung der Stoffe mit Äthersauerstoff u. im Verein mit der Koordinationslehre auch die rasche W.-Verseifung der Ester starker Säuren. (Monatshefte f. Chemie **46**. 559—74. Graz, Univ.) BUSCH.

A. Fodor und **M. Weizmann**, *Über Glycerinester der Aminosäuren.* Glycerinester der Aminosäuren lassen sich darstellen, wenn die absol. trockenen Cl-Derivv. des Glycerins mit den getrockneten Na-Salzen der Aminosäuren in Rk. gebracht werden. Die Ausbeuten sind gering wegen der leichten Hydrolysierbarkeit der Ester. A., der zur Reinigung nötig ist, bewirkt Alkoholyse. Die Isolierung gelang bis jetzt nur beim Leucylglycerinester. Polypeptide liefern sirupöse Massen, die beim Stehen glashart werden. — *d,l-Leucylglycerinester*, $C_9H_{19}O_4N$, aus dem Na-Salz des d,l-Leucins mit Monochlorhydrin, aus konz. alkoh. Lsg. F. 196—198°. Sll. in W. mit schwach alkal. Rk. Triketohydrindenhydratrk. erst nach dem Kochen positiv. Sll. in CH_3OH, weniger l. in A., unl. in Ä., Bzl., Chlf., l. in h. Glycerin. Mit Säure nicht titrierbar. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 290—92. Jerusalem, Univ.) GUGGENHEIM.

C. S. Hudson, *Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und Struktur in der Zuckergruppe.* XIII. *Eine Klassifizierung verschiedener Substanzen der Mannose- und Rhamnosereihe nach Ringtypen.* (XII. vgl. Journ. Americ.Chem. Soc. **48**. 503; C. **1926**. I. 2789). Ein Rückblick auf das bisherige experimentelle Material zeigt, daß sich von der *Mannose*, *Rhamnose* u. *Lyxose* verschiedene Gruppen von Derivv. ableiten, die sich teils zu Paaren mit normalen, teils zu Paaren mit anormalen Drehungsdifferenzen zusammenfassen lassen, wobei als normal die Drehungsdifferenzen der analogen Paare von Glucosederivv. zugrunde gelegt werden. Diese Unterschiede

führen Vf. zu der Hypothese, daß jene Substanzen nicht dem gleichen, sondern verschiedenen Ringtypen angehören, u. daß diejenigen Paare von Verbb., für die die Drehungsdifferenz normal ist, das gleiche Ringsystem besitzen. Mit Hilfe dieser Hypothese leitet Vf. ab, daß die bisher bekannten Derivv. der Mannose u. Rhamnose 3 verschiedenen Ringtypen angehören, die er vorläufig mit 1, A, 1, B u. 1,C kennzeichnet.

Aus der Mol.-Drehung des *α-Methyl-d-mannosids* (1, A) ergibt sich der Wert für die *Mannosekette* $b_{Mn(1,A)} =$ —3200 (für W.). Daraus berechnen sich mit Hilfe des Koeffizienten a_{OH} die Drehungen von α- u. β-d-Mannose-(1, A) zu +29° u. —65°. Ganz analog läßt sich aus dem *Tetracetat des α-Methyl-d-mannosids* für die acetylierte Mannosekette der Wert $B_{Mn(1,A)} =$ —9100 (für Chlf.) ableiten. In der gleichen Weise werden die übrigen Derivv. der Mannose u. Rhamnose behandelt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Die Zahlenwerte der erforderlichen

Kette	Koeffizienten (Mol.-Drehungen)			
	Ring 1, A	Ring 1, B	Ring 1, C	Lösungsm.
bd-Mannose	— 3 200	+ 5 400	—	W.
bl-Rhamnose	+ 7 400	— 1 600	—	W.
Bd-Mannose	— 9 100	+10 000	+17 300	Chlf.
Bl-Rhamnose	+10 600	—13 000	—18 4000	Chlf., $C_2H_2Cl_4$

Substanz	Ring 1, A $[\alpha]_D$		Ring 1, B $[\alpha]_D$		Ring 1, C $[\alpha]_D$	
	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
α-d-Mannose	+29	+30	+77	—	—	—
β-d-Mannose	—56	—	(—17)	—17	—	—
α-Methyl-d-mannosid	(+79)	+79	+123	—	—	—
β-Methyl-d-mannosid	—112	—	—68	—	—	—
α-Methyl-d-mannosidtetracetat	(+49,1)	+49,1	+102	—	+122	—
β-Methyl-d-mannosidtetracetat	—99	—	(—46,8)	—46,8	(—26,6)	—26,6
α-d-Mannosepentacetat	+26	—	+75	—	+93	—
β-d-Mannosepentacetat	—72	—	—23	—25	—5	—
α-Chloracetyl-d-mannose	+84	+90	+136	—	+156	—
α-l-Rhamnose	—7	—7,7	—62	—	—	—
β-l-Rhamnose	+97	—	+42	—	—	—
α-Methyl-l-rhamnosid	(—62,5)	—62,5	—113	—	—	—
β-Methyl-l-rhamnosid	+146	—	(+95,2)	+95,2	—	—
α-Methyl-l-rhamnosidtriacetat	(—53,5)	—53,5	—131	—	—149	—
β-Methyl-l-rhamnosidtriacetat	+123	—	(+45,7)	+45,7	(+28)	+28
α-l-Rhamnosetetracetat	—26	—	—97	—	—113	—
β-l-Rhamnosetetracetat	+89	—	+18	+13,7	+2	—

Koeffizienten a_{OH}, a_{OCH_3}, A_{OCH_3}, A_{As}, A_{Cl} findet man in den vorhergehenden Arbeiten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1424—34.) OHLE.

C. S. Hudson, *Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und Struktur in der Zuckergruppe.* XIV. *Die Bestimmung der Ringstrukturen in der Glucose-, Mannose- und Rhamnosereihe.* (XIII. vgl. vorst. Ref.) Nachdem Vf. auf Grund von Literaturangaben festgestellt hat, daß für die *Glucose* u. α- u. *β-Methylglucosid* nur eine 1,4- oder eine 1,5-Sauerstoffbrücke in Frage kommt, leitet er aus den opt. Eigenschaften des *β-Methyl-l-arabinosids*, des *α-Methyl-d-xylosids* u. des *α-Methyl-d-galaktosids*, denen man auf Grund der Unterss. der englischen Schule die amylenoxd. Struktur zuschreiben muß, die Lage der Sauerstoffbrücke in den beiden Methylglucosiden ab.

Nimmt man an, daß die Drehung des C-Atoms 4 in den beiden Pentosiden u. Hexosiden numerisch gleich ist, so ergeben sich die 4 Gleichungen:

für β-Methyl-l-arabinosid < 1,5 > $r_4 + p = 40\,300$ (1)
für α-Methyl-d-xylosid < 1,5 > $-r_4 + p = 25\,200$ (2)
für α-Methyl-d-galaktosid < 1,5 > $r_4 + p' = 37\,380$ (3)
für α-Methyl-d-glucosid < 1,5 > $-r_4 + p' = X$ (4),

worin r_4 die Drehung des C-Atoms 4, p u. p' die Drehungssummen der übrigen as. C-Atome bedeuten. Daraus ergibt sich $X = 22\,280$ u. $[\alpha]_D = +115^0$ für *α-Methylglucosid* < 1,5 > in W. Dieser Wert weicht von dem beobachteten (+ 157,9°) sehr erheblich ab. Vf. schließt daraus, daß das bekannte α-Methyl-d-glucosid furoide Struktur besitzt. In ganz analoger Weise u. mit dem gleichen Ergebnis werden die völlig acetylierten Methyllactolide dieser Zucker verglichen.

In entsprechender Weise setzt nun Vf. das *α-Methyl-d-mannosid* u. sein *Tetracetat* in Beziehung zum *α-Methyl-d-glucosid* bezw. zu seinem *Tetracetat*. Es ergeben sich in jedem Falle 2 Gleichungspaare, die für die Methyllactolide selbst folgende Form annehmen:

für α-Methylglucosid < 1,4 >: $+r_2 + q = 30\,630$
für α-Methylmannosid < 1,B >: $-r_2 + q = (24\,250)$ } $2\,r_2 = 6\,380$
für α-Methylglucosid < 1,5 >: $+ r_2 + q = (22\,280)$
für α-Methylmannosid < 1,A >: $-r_2 + q = 15\,330$ } $2\,r_2 = 6\,950$

Die eingeklammerten Werte sind berechnet (vgl. dazu auch vorst. Ref.). Vf. schließt daraus, daß das α-Methylmannosid amylenoxyd. Struktur besitzt u. daß weiterhin allgemein dem Typus 1,A (vgl. vorst. Ref.) diese Ringstruktur zuzuschreiben ist, dem Typus 1,B dagegen die furoide Struktur. Für den Typus 1,C bleibt dann nur die 1,3-Sauerstoffbrücke übrig, da die entsprechenden Rhamnosederivv. keine 1,6-Brücke enthalten können. Die äthylenoxyd. Form schließt Vf. aus dem Grunde aus, weil die Acetylverbb. dieser Gruppe bei der Verseifung mit Alkalien 1 Acetyl sehr fest halten, u. es schwer verständlich sei, daß eine außerhalb des Ringes befindliche Acylgruppe derartig geschützt ist. Nach der gleichen Methode läßt sich aus den Drehungen des β-Methyl-l-rhamnosid < 1,4 > u. des β-Methyl-d-isorhamnosids ableiten, daß das letztere gleichfalls furoid gebaut ist. Mit Hilfe der epimeren Differenzen ($2\,r_2$ = ca. 6 700) für die freien Zucker u. ihre Methyllactolide (für wss. Lsg.) u. ($2\,R_2 = 11\,300$) für ihre völlig acetylierten Derivv. (für Chlf.-Lsgg.) berechnet Vf. aus den Mannosederivv. die Drehungen der entsprechenden *Glucosederivv.* Es ergibt sich, daß α- u. β-d-Glucose, die entsprechenden Methylglucoside, ihre Acetate u. α-Chlortetraacetylglucose die gleiche u. zwar furoide Ringstruktur besitzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1434—43. Washington, Bureau of Standards.) Ohle.

Kikuo Nagai, *Untersuchungen über die Natur der Stärke.* I. *Ultramikroskopische Beobachtungen über den fermentativen Stärkeabbau.* Die Beobachtungen zeigen den Zerfall intakter gequollener Stärkekörner unter Einfluß von Pankreatin (Merck) zu völlig formlosen Bruchstücken, wobei am Rande der anfänglich als weiße Scheiben aufleuchtenden Körner distinkte Körnchen sichtbar werden, die allmählich ihren Zusammenhang verlieren, Brownsche Bewegung beginnen, dann nach u. nach verschwinden. Zwischen Innenpartien u. Hülle der Stärkekörner scheint in der Art der Auflösung kein Unterschied zu bestehen, wohl aber ein verschiedener Grad der Verdaulichkeit zwischen Körnchen u. deren Kittsubstanz. Kartoffel- u. Arrowrootstärke zeigten gleiches Verh. (Acta scholae med. Kioto **7**. 569—75. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 18. Ref. Frey.) Spiegel.

Kikuo Nagai, *Untersuchungen über die Natur der Stärke.* II. *Ultramikroskopische Beobachtung der Jod-Stärke-Färbung.* (I. vgl. vorst. Ref.) Bei Einw. von J-Lsg. nimmt das Leuchten der Stärkekörner im Ultramikroskop zu, oft in ein Strahlen übergehend. Die Bilder kommen nur bei schwacher J-Lsg. zu schöner Ausbildung, u. die Farbe

der Körner im Ultramikroskop ist je nach der J-Menge gelblichbraun, rötlichbraun, violett oder blau. Vf. deutet seine Beobachtungen zugunsten der Theorie einer physikal. Einlagerung (Adsorption) des J. (Acta scholae med. Kioto **7**. 577—81. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 18. Ref. Frey.) Spiegel.

James Bell, *Die Hydrolyse des Guanidins.* Eine wss. Lsg. von freiem *Guanidin* liefert beim Erhitzen am Rückflußkühler unter NH_3-Entw. Cyanat, Carbonat u. Harnstoff. Der Harnstoff entsteht primär, indem eine wss. Lsg. des Guanidins beim Aufbewahren bei Zimmertemp. unter NH_3-Entw. Harnstoff bildet, ohne daß sich Cyanat mit der Cu-Pyridinrk. oder Carbonat mit $Ba(NO_3)_2$ nachweisen lassen. Die erste Stufe der Hydrolyse des Guanidins läßt sich somit durch:

$$CN_3H_5 + H_2O = CON_2H_4 + NH_3$$

ausdrücken. Das NH_4-Cyanat u. Carbonat entsteht durch Zerstörung des Harnstoffs in der stark alkal. Lsg., was aus der Tatsache folgt, daß durch Zugabe von $CO(NH_2)_2$ zu einer sd. Guanidinlsg. die Cyanat u. Carbonatmengen steigen. Die zweite Phase ist demnach $CO(NH_2)_2 = NH_4OCN$ u. $NH_4OCN + 2\,H_2O = (NH_4)_2CO_3$. Beim rückfließenden Erhitzen genügend verd. Guanidinlsgg. entweicht kein CO_2, während mehr NH_3 entsteht, als der ersten Gleichung entspricht. Die NH_3-Bestst. sprechen für $NH_4OCN + CN_3H_5 = CN_3H_5 \cdot HOCN + NH_3$ u.

$$(NH_4)_2CO_3 + 2\,CN_3H_5 = (CN_3H_5)_2H_2CO_3 + 2\,NH_3.$$

Krall (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1396; C. **1915**. II. 1288) hat für das freie Guanidin ein Gleichgewicht von **I** u. **II** vorgeschlagen. Vf. weist darauf hin, daß

$$\textbf{I}\quad NH_2 \cdot C{<}^{NH_3}_{N} \quad\rightleftharpoons\quad \textbf{II}\quad NH : C{<}^{NH_3}_{NH}$$

Alkalizusatz **II** begünstigen würde u. daß Hydrolyse leichter an der NH:-Gruppe angreift. In der Tat liefern alkal. Lsgg. von Guanidin bei Zimmertemp. aufbewahrt mehr Harnstoff als reine Guanidinlsgg. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1213—19. Dublin, Trinity Coll.) Taube.

M. Schenck und **H. Kirchhof**, *Über Äthylguanidin und N,N-Dimethyl-N'-äthylguanidin.* Aus $HN : C(NH_2)(SCH_3)$, $HJ + NH_2C_2H_5$ oder aus $HN : C(NHC_2H_5) \cdot (SCH_3)$, $HJ + NH_3$ entsteht Äthylguanidin $HN : C(NH_2)NHC_2H_5$. Aus $HN : C \cdot (N[CH_3]_2)(SCH_3)$ u. $NH_2C_2H_5$ bildet sich N,N-Dimethyl-N'-äthylguanidin, $HN : C \cdot (N[CH_3]_2)(NHC_2H_5)$. — *Äthylguanidin.* Das bei der B. entstehende HJ-Salz wird mit AgCl in das HCl-Salz übergeführt. Ausbeute 84%. Chloraurat, $C_3H_9N_3 \cdot HAuCl_4$, spießige Krystalle aus W., F. 100—103°, sintern bei 78—80°. Nicht ident. mit dem von Engeland (Ztschr. f. physiol. Ch. **57**. 49; C. **1909**. I. 564) aus Harn isolierten Chloraurat vom F. 144°. Chloroplatinat, $(C_3H_9N_3)_2H_2PtCl_6$, Prismen. Sintern bei 185°, F. 188—190° (Zers.), ll. in W. Pikrat, $C_3H_9N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, Nädelchen aus W., F. 178—180° nach vorherigem Sintern. Pikrolonat, $C_3H_9N_3 \cdot C_{10}H_8O_5N_4$, Tafeln oder Prismen, swl. in W., Zers. 285° nach Sintern bei 277°. — *N,N-Dimethyl-N'-äthylguanidin*, Ausbeute 69%. Chloraurat, $C_5H_{13}N_3HAuCl_4$, aus h. W. erst ölig, dann krystallisierend. Nadeln zu Blättchen vereinigt. F. unscharf bei 82—84°. Chloroplatinat, $(C_5H_{13}N_3)_2H_2PtCl_6$. Prismen. F. 165 bis 167° nach vorherigem Sintern. Pikrat, $C_5H_{13}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus W. Sintern bei 143°. F. unscharf bei 148—152°. Pikrolonat, $C_5H_{13}N_3 \cdot C_{10}H_8O_5N_4$. Hellgelbe, kugelförmig angeordnete Nadeln. F. 177°. Bei 165° Sintern. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 293—301. Leipzig, Univ.) Guggenheim.

Martin Schenck und **Henry Kirchhof**, *Über Äthylendiguanidin.* Veranlaßt durch die Mitteilung von Schotte u. Priewe (S. 190), geben Vff. die schon vor einiger Zeit ausgeführte Synthese des *Äthylendiguanidins*, $NH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$, bekannt. Daß es sich wirklich um diese Base u. nicht um das Biguanidderiv. $NH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ handelt, folgt

daraus, daß die Prüfung nach VAN SLYKE keinen oder nur minimale Mengen N liefert. — Anschließend weisen Vff. darauf hin, daß WERNER u. BELL (Journ. Chem. Soc. London **121**. 1790; C. **1923**. I. 1156) für das Methylguanidinpikrat Zers.-Punkt 285° angegeben haben, während das Salz tatsächlich bei 200—201° schm. Es lag daher die Möglichkeit einer Identität mit Äthylendiguanidindipikrat (vgl. unten) vor. Die Vermutung hat sich jedoch nicht bestätigt.

Versuche. *Äthylendiguanidindihydrojodid*, $C_4H_{12}N_6$, 2 HJ. Aus 1 Mol. Äthylendiaminhydrat u. 2 Moll. S-Methylpseudothioharnstoffhydrojodid in wenig absol. A. (Zimmertemp., 7 Tage). Krystalle, F. 218—220° zu rotbrauner Schmelze. Ausbeute ca. 73%. — *Dinitrat*, $C_4H_{12}N_6$, 2 HNO_3, Nädelchen, Zers. bei 252°. — *Dichloroaurat*, $C_4H_{12}N_6$, 2 $HAuCl_4$, Blättchen oder breite Nadeln aus HCl-haltigem W., Zers. bei 258°. — *Chloroplatinat*, $C_4H_{12}N_6$, H_2PtCl_6, dunkelgelbe Nädelchen, Zers. bei 255—258°. — *Dipikrat*, $C_4H_{12}N_6$, 2 $C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nädelchen aus viel W., Zers. bei 284—285°. — *Dipikrolonat*, $C_4H_{12}N_6$, 2 $C_{10}H_8O_5N_4$, sternförmig gelagerte Prismen aus viel W., Zers. bei 284°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 306—13. Leipzig, Univ.) LB.

Regine Kapeller, *Über Methylguanidinpikrat.* Auf Grund der Tatsache, daß das von WERNER u. BELL (Journ. Chem. Soc. London **121**. 1790; C. **1923**. I. 1156) beschriebene Methylguanidinpikrat in seinen Eigenschaften nicht mit dem schon länger bekannten übereinstimmt, kommt Vf. zu der Ansicht, daß die nach jenen Autoren aus Dicyandiamid u. Methylaminchlorhydrat dargestellte Verb. nicht mit *Methylguanidin* ident. ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1652. Wien.) RAECKE.

Heinrich Walbaum, *Zur Kenntnis des natürlichen Moschusaromas.* (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **73**. 488; C. **1906**. I. 1497.) Durch die von RUZICKA (Helv. chim. Acta **9**. 230; C. **1926**. I. 3029), ausgeführte Aufklärung des *Zibetons* wird die Frage nach der Konstitution des *Muscons* nahegelegt. Vf. teilt Verss. über das Verh. dieses Ketons mit. — *Oxydation des Muscons.* $KMnO_4$ wirkt sehr langsam ein; man kann diese Beständigkeit zur Reinigung benutzen. Oxydationsprodd. sind CO_2 u. ölige Säuren, die z. T. erstarren. — $Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ oxydiert *Muscon* (Kp.$_2$ 142 bis 145°; $\alpha_D = -10° 6'$) zu einer *Säure*, $C_{16}H_{30}O_4$; Isolierung durch Lösen in Soda, Abscheiden mit H_2SO_4, Ausziehen mit Ä., Dest. Kp.$_3$ 237°; unscheinbare, weiße Krystalle (aus PAe.). F. 53—58°, ll. in A., Bzl., wl. in PAe., opt.-inakt. — $C_{16}H_{28}O_4Ag_2$, weißer, voluminöser Nd., wl. in W., A., Ä. — Vf. hält für *Muscon* die Formel eines *Methyl-(cyclo)-pentadecanons*, $CH_3\cdot\overline{CH\cdot(CH_2)_7\cdot CO\cdot(CH_2)_6}$, für die Säure $C_{16}H_{30}O_4$ die Formel $HO_2C\cdot(CH_2)_6\cdot CH(CH_3)\cdot(CH_2)_6\cdot CO_2H$ für möglich. — *Muscol*, $C_{16}H_{32}O$. B. aus Muscon mit sd. Amylalkohol u. Natrium. Reinigung über das *Formiat*. Kp.$_8$ 173—175°; Verseifung gibt eine weiße, paraffinartige M., F. 38°; beim Oxydieren mit CrO_3 oder $KMnO_4$ tritt Muscongeruch auf. — *Muscolphenylurethan*, $C_{23}H_{37}O_2N$. Farblose, prismat. Nadeln (aus A.), F. 97—98°. — *Musconoxim* (F. 46°) wird durch Kochen mit 4 Teilen starker H_2SO_4 in ein *Isoxim*, F. 90—95°, umgelagert. — Einw. von Brom auf *Muscon* führt nicht zu charakterist. Prodd., es wird HBr abgespalten. — *Valeriansäure.* Aus der Verseifungslauge des Moschusöls durch Ansäuern mit H_2SO_4, Wasserdampfdest., Überführung in NH_4- u. Ag-Salz, Umkrystallisieren aus W. *Silbersalz*, $C_5H_9O_2Ag$. — Aus der Mutterlauge des Ag-Salzes feine Krystalle, gef. 52,17% Ag. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 166—70. Miltitz b. Leipzig, SCHIMMEL u. Co.) OST.

A. W. Francis, **Donald H. Andrews** und **John Johnston**, *Untersuchungen über den dirigierenden Einfluß von Substituenten im Benzolring. V. Beziehungen zwischen dem dirigierenden Einfluß und den thermischen Daten.* (IV. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 655; C. **1926**. I. 896.) Vff. weisen auf einen scheinbaren Parallelismus zwischen der relativen Wrkg. einer Gruppe in einer aromat. Verb. auf die Schmelz- u. Siedetemp. sowie die Schmelzwärme einerseits u. dem dirigierenden Einfluß der Gruppe andererseits hin. Diese Beziehung deutet darauf hin, daß der dirigierende Einfluß

ein bleibendes spezif. Merkmal des ganzen Moleküls ist u. nicht etwa nur ein zeitlicher Faktor, der im Moment der Rk. durch irgendeinen aktivierenden Prozeß auftritt. Vff. prüfen dies an Reihen von Verbb. nach, wobei die Konstanten der Literatur entnommen wurden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1624—31. New Haven [Conn.].) KINDSCHER.

A. W. Francis, *Untersuchungen über den dirigierenden Einfluß von Substituenten im Benzolring.* VI. (V. vgl. vorstehend. Ref.) Vf. setzt seine Unters. über die partielle Bromierung aromat. Verbb. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 655; C. **1926**. I. 896) fort u. studierten weitere 140 Substanzen mittels des bereits beschriebenen Verf. Es wurde die relative Geschwindigkeit der Bromierung der Verbb. bestimmt. Im allgemeinen konnten die Ergebnisse der früheren Unterss. bestätigt werden, jedoch übertrifft bei einigen Systemen, die 2 Substituenten mit gleichem dirigierenden Einfluß enthalten, das Orthoisomere das Metaisomere bei der Bromierung etwas, insbesondere bei den *Toluidinen*, den *Chlor-* u. *Bromanilinen.* Dies steht im Gegensatz zum erwarteten Ergebnis, da der Einfluß beider Gruppen im Metaisomeren zusammenwirkend, im Orthoisomeren entgegengesetzt ist. Beim Metaisomeren verläuft aber die Substitution zweier Bromäquivalente gleichzeitig u. der dirigierende Einfluß ist verteilt, während er beim Orthoisomeren auf eine Stellung konzentriert ist. Ist 1 H-Atom einer Aminogruppe durch eine Alkylgruppe ersetzt, wie im *Methyl-*, *Äthyl-*, *Benzylanilin* u. im *Phenylglycin,* so ist die Titration noch quantitativ u. es tritt nur eine geringe Änderung in der Bromierungsgeschwindigkeit ein. Sind beide H-Atome einer Aminogruppe oder das H-Atom einer Hydroxylgruppe substituiert, wie im *Dimethyl-* u. *Diäthylanilin, Anisol* u. *Phenetol* u. auch im *Resorcindimethyläther,* so ist die Titration nicht mehr quantitativ u. die Geschwindigkeit ist stark herabgemindert, es sei denn, daß, wie im *Diäthyl-m-aminophenol,* eine andere stark dirigierende Gruppe vorhanden ist. Ist die Aminogruppe acetyliert, so wirkt dies so schwächend, daß gewöhnlich nur ein Äquivalent Brom bei der gewöhnlichen Titration verbraucht wird. So kann *Acetanilid* quantitativ titriert werden u. es entsteht *p-Bromacetanilid.* Die Ggw. einer anderen sauren Gruppe im Molekül, wie die Brom- oder Nitrogruppe, verhindert selbst diese Substitution, z. B. im *o-* u. *p-Nitroacetanilid.* Die Wrkg. besteht nicht einfach in einer Blockierung der Parastellung, da *Acetyl-p-toluidin* ein Äquivalent Brom verbraucht. In die gleiche Gruppe fallen *Acetyl-o-toluidin, Bromacetanilid, Phenylacetanilid, Benzanilid* u. *Oxanilsäure. Formanilid* nimmt etwas mehr als 1 Äquivalent Brom auf u. *Phenylharnstoff* 2 Äquivalente, davon aber das zweite viel langsamer als das erste. Fehlt das zweite H-Atom der Aminogruppe, wie im *Methylacetanilid,* so erfolgt keine Bromierung. Dies gilt auch von Phenolen, in denen der H der Hydroxylgruppe durch ein Säureradikal ersetzt ist, wie bei der *Acetylsalicylsäure* u. beim *o-Kresyl-p-toluolsulfonat.* Alle diese Beobachtungen stützen die Auffassung, daß die Bromierung in wss. Lsg. die mittelbare Substitution in der dirigierenden Gruppe erfaßt. Auch beim *Resorcin, Orcin, 2,4-Dioxybenzoesäure* u. *2,4-Dioxybenzaldehyd,* die 2 metaständige Hydroxylgruppen enthalten, scheinen zwei Substitutionen gleichzeitig zu verlaufen. Dies gilt auch für *Anilin* u. alle m-Aminoverbb. Die Zahl der gleichzeitig verlaufenden Substitutionen ist häufig gleich, aber niemals größer als die Zahl der H-Atome in den dirigierenden Gruppen. Der dirigierende Einfluß verschiedener Substituenten im selben Ring wirkt gewöhnlich beschleunigend. So ist die Konstante der Bromierungsgeschwindigkeit des *5-Nitro-2-aminotoluols* 11,5, also nahezu das Prod. derjenigen des *p-Nitroanilins* (8) u. des o-Toluidins (1,5). Ähnlich kann die Konstante der *m-Kresotinsäure* durch Multiplikation derjenigen des *m-Kresols* u. der *Salicylsäure* u. durch Division mit der Konstante des Phenols errechnet werden. *Chlor* u. *Brom* scheinen gleichen dirigierenden Einfluß zu besitzen, hingegen ist derjenige des *Jods* anscheinend verschieden von den beiden anderen Halogenen, da *p-Jodanilin* eine viel kleinere Konstante als *p-Brom-*

anilin hat. Weiterhin erörtern die Vff. eine Methode, welche die Errechnung von Zahlenwerten für den dirigierenden Einfluß gestattet. Hierbei wurde ein sogenannter „allgemeiner Einfluß" aufgefunden, durch den ein Substituent unabhängig von seiner Stellung die Substitution beschleunigt oder verzögert. Dieser scheint in Beziehung zu dem Einfluß des Substituenten auf die Acidität von Verbb. oder der sogenannten „negativen Natur der Atomgruppen" zu stehen u. nicht mit dem dirigierenden Einfluß parallel zu gehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1631—42. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.) Kindscher.

F. Kehrmann und **E. Baumgartner**, *Über Acetylierung von Derivaten des Diphenylamins mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid.* Nitroderivv. des *Diphenylamins*, welche von Acetanhydrid u. Na-Acetat nicht oder kaum angegriffen werden, lassen sich in Ggw. von $ZnCl_2$ leicht acetylieren. Man erwärmt mit Acetanhydrid auf 50°, gibt allmählich kleine Stücke $ZnCl_2$ in Stangen zu u. zers. nach beendigter Rk. das überschüssige Anhydrid durch W. Die Acetylierung des NH-Restes bewirkt in allen Fällen Farbaufhellung bis fast zur Farblosigkeit. — *Acetyl-o-nitrodiphenylamin*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$, hellschwefelgelbe Prismen aus Bzl., F. 134—135°, ll. außer in W. — *Acetyl-p-nitrodiphenylamin*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$. Entsteht in schlechter Ausbeute durch Nitrierung von Acetyldiphenylamin mit HNO_3 (D. 1,52) in Eg. u. fraktionierte Krystallisation des Nitrokörpergemisches. Fast farblose Kryställchen, F. 99—100°. Das daraus mit alkoh. KOH gewonnene p-Nitrodiphenylamin (citronengelbe Krystalle, F. 133°) wird nach obigem Verf. leicht acetyliert. — *Acetyl-2-nitro-5-chlordiphenylamin*, $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl$, fast farblose Krystalle aus A., dann PAe., F. 98°. — *Acetyl-4,4'-dinitrodiphenylamin*, $C_{14}H_{11}O_5N_3$, gelblichweiße Krystalle, F. 162—163°. — *Acetyl-2,4'-dinitrodiphenylamin*, $C_{14}H_{11}O_5N_3$, fast farblose Krystalle aus Bzl., F. 129—130°. — *Acetyl-2,4-dinitrodiphenylamin*, $C_{14}H_{11}O_5N_3$, hellgelbe Blättchen aus Bzl. + PAe., F. 151—152°. —2,4,6,2',4',6'-Hexanitrodiphenylamin wird bei 100° ebenfalls glatt acetyliert, aber bei der Zers. des überschüssigen Anhydrids wieder verseift. (Helv. chim. Acta **9**. 673—75. Lausanne, Univ.) Lindenbaum.

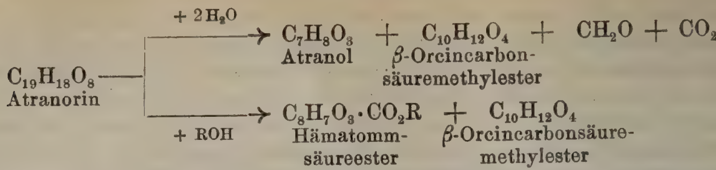
Hans Erlenmeyer, *Notiz über die Darstellung von Kaliumphenolat.* Nach keiner der bisher bekannten Vorschriften läßt sich ein absol. reines *Kaliumphenolat* gewinnen. Vf. gibt folgendes Verf. an: In weitem Reagensglas KOH schmelzen, ca. äquivalente Menge geschm. Phenol zugeben, Glasstab eintauchen, womit die Krystallisation eingeleitet wird. Erstarrte M. an Glasstab herausziehen, in möglichst wenig h. W. lösen. Man erhält große Blätter der Zus. $C_6H_5OK + 2\,H_2O$, die im H-Strom bei vorsichtigem Erwärmen das Krystallwasser vollständig abgeben. Das rein weiße wasserfreie Salz ist unl. in absol. Ä. u. Pyridin. Nicht wasserfreie Präparate verraten sich durch ihre Löslichkeit in Pyridin (Nachweis von OH'), wie auch umgekehrt ein Wassergehalt des Pyridins so leicht ermittelt werden kann. (Helv. chim. Acta **9**. 648—50. Basel, Univ.) Lindenbaum.

Giuseppe Pellegrini, *Die Reduktion von Nitroderivaten mittels Natriumamalgam.* Zusammen mit Prof. G. Poma war Vf. die Red. von Nitrobenzol zu Hydrazobenzol mittels Na-Amalgam u. die Übertragung dieser Rk. auf fabrikator. Maßstäbe gelungen. Bei dem Vers., in den für die Red. des Nitrobenzols benutzten App. in gleicher Weise aus *o-Nitrotoluol* Hydrazotoluol u. aus *o-Nitroanisol* Hydrazoanisol zu erhalten, wurden indessen statt der Hydrazoverbb. primäre Amine, *o-Toluidin* u. *o-Anisidin* erhalten. Änderung der Tempp. (20 bis 100°), der Konzz. des NaOH (1 bis 40° Bé) u. des Na-Amalgams (0,5 bis 2,0°/₀₀) u. Zusatz von NaCl mit dem Zweck, die Zers.-Geschwindigkeit des Na-Amalgams zu vermindern, ebenso die umgekehrten Verss., durch Zusatz von Katalysatoren die Zers. des Amalgams zu beschleunigen, führten zum gleichen Ergebnis. Daß die B. der Amine nicht allein auf das starke Reduktionsvermögen des Na-Amalgams zurückzuführen ist, zeigten spätere Verss., die zusammen mit Dr. **Schmid** ausgeführt wurden u. in denen *Zn-Staub* als Reduktionsmittel in wss.-alkal. Lsg. an-

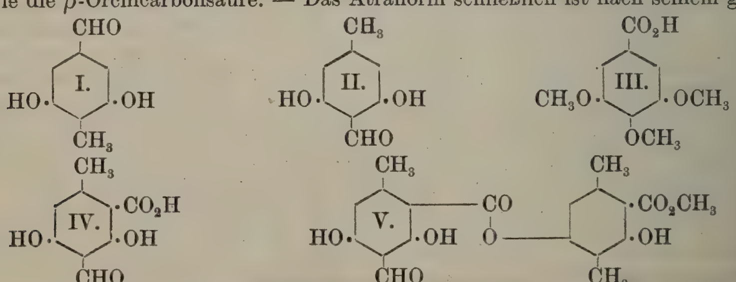
gewandt wurde: auch hier wurden Amine erhalten. Es gelang nun, bei Zusatz verschiedener Lösungsmm., Bzl., Chlorbenzol, Solventnaphtha u. der Amine Toluidin u. Anisidin zur alkal. Fl. sowohl mit Zn-Staub wie mit Na-Amalgam die Hydrazoverbb. mit schwacher Ausbeute (50% bei Nitrotoluol, 35% bei Nitroanisol) herzustellen. Die Zers. des Na-Amalgams verlief auch hier wie bei den obigen Verss. sehr langsam. Dagegen wurden mit sehr guter Ausbeute *Hydrazotoluol* aus o-Nitrotoluol u. *Hydrazoanisol* aus o-Nitroanisol bei Anwendung von Na-Amalgam u. Alkohol bezw. Pyridin als Lösungsmm. gewonnen, u. zwar fiel die Ausbeute mit Na-Amalgam als Reduktionsmittel noch besser aus als mit Zn-Staub. Der Unterschied der beiden Rkk. in wss. u. in alkoh. Lsg. ist in der verschiedenen Rk.-Geschwindigkeit zu suchen: Der langsame Verlauf der Redd. mit Na-Amalgam in wss. Lsg. erklärt sich nicht etwa durch geringeres Depolarisationsvermögen der zu reduzierenden Stoffe, sondern dadurch, daß in der wss.-alkal. Lsg. bei der Rk.-Temp. eine Suspension der zu reduzierenden Verbb., in der alkoh. Lsg. dagegen eine homogene Lsg. vorliegt. Die B. einer kleinen Menge von Aminen ist auch bei Red. mit Zn-Staub, u. zwar bis zu 1,5% beim Nitrobenzol u. bis zu 8—9% beim Nitrotoluol, nicht zu vermeiden. Die Konz. des Na-Amalgams u. die Rk.-Temp. haben keinen Einfluß auf die B. der Amine, wohl aber die Anfangskonz. des NaOH; die Menge der gebildeten primären Amine ist um so größer, je kleiner die Anfangskonz. des NaOH ist. Bei der Red. des Nitrobenzols entsteht zum Beispiel bei Abwesenheit von NaOH bis zu 4% Anilin. Ebenso wirkt die Konz. des A. bei Red. des Nitrotoluols u. noch mehr bei der des Nitroanisols. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **8**. 175—78. Cesano Maderno, Farbstoffwerke Bonelli.) Lehmann.

J. van der Lee, *Derivate einiger Halogen- und Halogennitrobenzaldehyde.* Vf. stellt eine Anzahl bisher unbekannter Hydrazone u. Semicarbazone von Halogen- u. Halogennitroderivv. des Benzaldehyds dar. — *p-Chlorbenzaldehyd*, B. nach Sandmeyer aus p-Aminobenzaldehyd. — *Phenylhydrazon*, $Cl\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$, F. 127—127,5°, gelbe Krystalle, ll. A., Ä., Chlf., wl. H_2O. Verändert sich an der Luft, besonders beim Erwärmen, wahrscheinlich infolge von Oxydation, die durch Sonnenlicht beschleunigt wird. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}O_2N_3Cl$, F. 218—220°, dunkelbraune Krystalle, ll. A., Eg., Aceton, unl. PAe. u. H_2O. — *p-Brombenzaldehyd*: — *Semicarbazon*, $C_8H_8ON_3Br$, F. 227—228°, Krystalle aus A. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}O_2N_3Br$, bildet bei langsamer Krystallisation aus A. lange, dunkelbraune, bei schneller Krystallisation, schmale orangefarbene Krystalle vom gleichen F. 207—208°. *3-Nitro-4-chlorbenzaldehyd*: — *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}O_2N_3Cl$, tritt in zwei Krystallformen auf: sehr lange, gelb gefärbte Krystalle, F. 147,5—148°, u. rote Krystalle in Form eines Parallelogramms, die sich bei langsamer Krystallisation aus A. abscheiden. Beim Erhitzen auf 120° geht die gelbe Form in die rote über. Eine orangefarbene Form von F. 148,5—149,5° ist wahrscheinlich ein Gemisch der roten u. gelben Modifikation. — *Oxim*, $C_7H_5O_3N_2Cl$, F. 141,5—142,5°, ll. in A., Eg., Chlf. — *Semicarbazon*, $C_8H_7O_3N_4Cl$, gelbe Nadeln, F. 244—245°. — *Azin*, $NO_2\cdot Cl\cdot C_6H_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3\cdot Cl\cdot NO_2$, F. 248,5—249°, Krystalle aus Eg. — *3-Nitro-4-brombenzaldehyd*: — *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}O_2N_3Br$, bildet analog der entsprechenden Cl-Verb. eine gelbe Krystallform, F. 146—147,5°, die beim Erhitzen auf 120° in die rote Form übergeht. — *Semicarbazon*, $C_8H_7O_3N_4Br$, F. 254—255° Zers., gelbe Nadeln aus Eg. — *Azin*, $NO_2\cdot Br\cdot C_6H_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3\cdot Br\cdot NO_2$, F. 245—246°, gelbe Nadeln aus Eg. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 278—83. Leiden, Univ.) Rakow.

Alexander St. Pfau, *Zur Kenntnis der Flechtenbestandteile. I. Die Konstitution des Atranorins.* Unsere bisherigen Kenntnisse über das aus der Flechte *Lecanora atra (Huds.) Ach.* stammende *Atranorin*, $C_{19}H_{18}O_8$, welche wir besonders den weit zurückliegenden Unterss. von Hesse verdanken (ausführliche Zusammenstellung im Original), können kurz in folgendes Schema zusammengefaßt werden:



Der nach dem oberen Schema gebildete Formaldehyd konnte allerdings nicht nachgewiesen werden. Das *Atranol* wurde von Hesse als Methylphloroglucin aufgefaßt, was sich aber sehr bald als unrichtig erwiesen hat. Auch für die *Hämatommsäureester* u. das Atranorin selbst hat Hesse Formeln aufgestellt. Seitdem ist das Thema nicht wieder bearbeitet worden. — Vf. hat zunächst die Natur des Atranols aufgeklärt, für welches Hesse F. 104—105° angibt. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß es vom gleichzeitig gebildeten *β-Orcincarbonsäuremethylester* nur zufolge seiner ausgesprochen sauren Eigenschaften — es ist sogar in Dicarbonat l. — getrennt werden kann u. dann bei 124° schm. Außerdem hält es hartnäckig $^1/_2$ H_2O zurück. Die wasserfreie Substanz besitzt die Zus. $C_8H_8O_3$, womit das bei Hesse fehlende C-Atom aufgefunden ist. B. eines *Semicarbazons* u. *Oxims* zeigt, daß 1 O einer CO-Gruppe angehört. Da die Verb. ferner ein *Tetraacetat* liefert, aus dem sie regenerierbar ist, so muß sie ein Dioxyaldehyd sein, was auch durch die Löslichkeit in Bisulfit, B. eines *Anils* u. den Nachweis von 2 OH nach Zerewitinow bestätigt wird. Weitere Aufklärung liefert die Red. zu *β-Orcin,* so daß für den Aldehyd nur noch Formel I. oder II. in Frage kommt, u. da er mit synthet. dargestelltem I. nicht ident. ist, verbleibt nur Formel II. des *p-Orsellinaldehyds.* Bestätigt wird dieser Schluß durch Oxydation (nach Carbäthoxylierung der OH-Gruppen) zur *p-Orsellinsäure,* Vergleich mit einem aus Orcin dargestellten Präparat u. die Identität der beiden *Methylester.* — Ersetzt man ferner nach Dakin die CHO-Gruppe des Atranols durch OH, methyliert die OH-Gruppen u. oxydiert schließlich das CH_3 zu CO_2H, so erhält man die bekannte *Trimethyläthergallussäure* (III.), womit die Richtigkeit der Formel II. abermals bewiesen ist. — Daß II. wie eine e i n b a s. Säure reagiert, obwohl scheinbar zwischen beiden OH-Gruppen kein Unterschied besteht, ist damit zu erklären, daß bei Annahme oszillierender Doppelbindungen im Kern sich immer nur e i n OH an einem C-Atom mit zur CO-Gruppe konjugierter Doppelbindung befindet, welche Lage die saure Natur bedingt. — Daß in der hypothet. *Hämatommsäure* die *Atranolcarbonsäure* (IV.) vorliegt, folgt ohne weiteres daraus, daß ihr *Äthylester* bei der Verseifung II. u. CO_2 liefert. Die Schwerverseifbarkeit des Esters ist eine Folge ster. Hinderung. Die Säure selbst ist infolge Beladung mit negativen Gruppen ebensowenig existenzfähig wie die β-Orcincarbonsäure. — Das Atranorin schließlich ist nach seinem ganzen



Verh. wie die meisten Flechtensäuren ein Depsid. Da mit verschiedenen Alkoholen verschiedene Hämatommsäureester, aber immer β-Orcincarbonsäure m e t h y l e s t e r entstehen, u. da bei allen Flechtensäuren das p-ständige OH die Verknüpfung bewirkt, so ist Formel V. gesichert. Die beiden Hälften unterscheiden sich durch den Ersatz

eines CH_3 durch CHO. Es ist dies der erste bekannte Fall einer Flechtensäure mit CHO-Gruppe.

Versuche. *Atranorin* (V.). 1 kg Flechte zehnmal mit je 2 kg Ä. auskochen, Ä.-Rückstand zweimal mit je 200 g Chlf. auskochen, mit Eis kühlen. Evernsäure bleibt ungel. Chlf.-Rückstand auf erwärmten Tontellern trocknen, festes Prod. aus Chlf. + A., dann Chlf. umkrystallisieren, Mutterlauge mit A. fällen. Ausbeute 2,8 g. Blaßgelbe Prismen, F. 194—195° (bloc). Aus den Mutterlaugen wird d-Usninsäure gewonnen. — Aufspaltung von V. am besten mit der 10-fachen Menge sd. Eg. (10 Stdn.), Rohprod. in Ä. mit 10%ig. Sodalsg. behandeln. Der in Soda unl. Anteil ist *β-Orcincarbonsäuremethylester*, Stäbchen aus W., D. 142,5—143,5°. Mit $FeCl_3$ in wenig A. violettschwarz, mit mehr A. olivbraun, mit W. violett. Verseifung mit 10%ig. NaOH liefert *β-Orcin*, $C_8H_{10}O_2$, Nadeln aus W. u. Bzl., F. 158—159,5°. — Der in Soda l. Anteil ist *Atranol*, $C_8H_8O_3 + {}^1/_2\,H_2O$ (II.), hellgelbe Nadeln aus W., ferner aus Bzl. oder Lg., F. 124°, im Vakuum sublimierbar, mit Dampf etwas flüchtig, von schwachem, charakterist. Geruch, ll. in Alkalien (gelb), Bisulfit (farblos). H_2SO_4-Lsg. goldgelb. Beim Erwärmen mit Chlf. u. NaOH blutrote Färbung. $FeCl_3$-Rk. in konz. Lsg. grünlichschwarz, in verd. olivgrün. Gegen Phenolphthalein scharf einbas. — *Semicarbazon*, $C_9H_{11}O_3N_3$, aus A., feinkrystallin., F. 273—275° (Zers., bloc), ll. in verd. NaOH (gelb). Mit $FeCl_3$ in wenig A. violettschwarz, mit mehr A. oder W. violett. — *Oxim*, $C_8H_9O_3N$, bräunliche Schuppen aus Bzl. + PAe., F. 188—190° (Zers., bloc), ll. in verd. NaOH (gelb). Mit $FeCl_3$ in A. dunkelbraunviolett, mit W. rotviolett. — *Tetraacetat*, $C_{16}H_{18}O_8$. Mit sd. Acetanhydrid u. Na-Acetat. Rötliche, farnartige Krystalle aus 20%ig. Essigsäure, F. 137°. Keine $FeCl_3$-Rk. — *Anil*, $C_{14}H_{13}O_2N$, braunrote Nadeln aus verd. A., F. ca. 207—209° (bloc), unl. in Soda, ll. in NaOH (gelb). Mit $FeCl_3$ in A. olivschwarz, mit W. olivbraun. — Red. von II. nach CLEMMENSEN liefert *β-Orcin*, identifiziert als *Dibromderiv.*, Nadeln aus PAe., dann verd. A., F. 151—152°, u. *Dibenzoat*, $C_{22}H_{18}O_4$, schwach rötliche Nadeln aus A., F. 113°. — Bei der Hydrierung von II. in A. (+ Ni) wird scheinbar nur die CHO-Gruppe zu CH_2OH reduziert u. der gebildete Alkohol polymerisiert. — *4-Methyl-3,5-dinitrobenzaldehyd.* p-Toluylaldehyd wird mit PCl_5 in PAe. in das *Dichlorid* ($Kp._{10}$ 98—99°) übergeführt, dieses erst unter Eiskühlung, dann ${}^1/_4$ Stde. auf dem Wasserbad nitriert u. das *Dinitrodichlorid* (aus A., F. 88—89°) mit konz. + rauchender H_2SO_4 (1 : 1) 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. F. 108—109°. — *4-Methyl-3,5-dioxybenzaldehyd* (I.). Das vorige wird mit Acetanhydrid u. etwas $FeCl_3$-Eg.-Lsg. (Wasserbad) in das *Diacetat* (bräunliche Nadeln aus A., F. 103,5—104°) übergeführt, dieses in Essigester-A. (+ Ni) hydriert, das Diamin mit verd. H_2SO_4 ausgeschüttelt, diazotiert u. verkocht. Erhalten äußerst wenig einer gelben Substanz, F. 130—135°, ll. in Alkalien, unl. in Dicarbonat. Mit $FeCl_3$ in A. rotbraun. — *p-Orsellinsäure.* II. wird mit $Cl\cdot CO_2C_2H_5$ u. 4%ig. NaOH in Aceton in die *Dicarbäthoxyverb.* übergeführt, diese roh (ölig) mit $KMnO_4$ in Aceton oxydiert, mit W. verd., mit SO_2 gesätt., ausgeäthert, Prod. mit 3%ig. NaOH verseift. Gelbliche Nadeln aus Bzl. u. W., F. 178—179° (bloc) unter CO_2-Abspaltung. Mit $FeCl_3$ in wenig A. schwarzgrün, mit mehr A. graugrün, in wenig W. dunkelviolett, mit mehr W. kornblumenblau. Zum Vergleich wurde die Säure aus Orcin in 10%ig. NaOH u. CO_2 (Autoklav, 120—130°, 6 Stdn.) dargestellt. — *Methylester*, $C_9H_{10}O_4$. Mit $(CH_3)_2SO_4$ u. 10%ig. Sodalsg. Nadeln aus CH_3OH, F. 97°, von anisartigem Geruch, mit Dampf flüchtig. $FeCl_3$-Rk. wie bei der Säure. — *5-Methylpyrogallol.* Aus II. in 4%ig. NaOH mit 3,6%ig. H_2O_2-Lsg., mit $(NH_4)_2SO_4$ sättigen, ausäthern, mit Dicarbonatlsg. reinigen. Bräunliche Nadeln aus Bzl., F. 125—126°, von süßem Geschmack. Mit $FeCl_3$ in A. olivbraun, mit W. bräunlich. — *Trimethyläthergallussäure* (III.). Das vorige mit $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH methylieren, Rohprod. mit h. wss. $KMnO_4$-Lsg. oxydieren. Aus W., F. 169—169,5°. — *Hämatommsäureäthylester*, $C_{11}H_{12}O_5$ (nach IV.). Aus V. mit sd. absol. A. bis zur Lsg., mit Dampf dest.,

Destillat ausäthern (Gemisch mit β-Orcincarbonsäuremethylester). Hellgelbe Nadeln aus A., F. 111—112°, ll. in Soda, unl. in Dicarbonat, l. in w. Bisulfit, gegen Phenolphthalein scharf einbas. Mit $FeCl_3$ in wenig A. purpurviolet, mit mehr A. oder W. rotbraun. Liefert mit sd. 10%ig. NaOH II. (Helv. chim. Acta **9**. 650—69. Genf-Vernier, Lab. d. Fa. GIVAUDAN & Co.) LINDENBAUM.

Angelo Angeli, *Über die Beziehungen zwischen Azoxyverbindungen und Diazohydraten.* Vf. will zeigen, daß sich die Unterschiede im Verh. von *n-* u. *i-Diazotaten* durch die Annahme einer Strukturisomerie im Gegensatz zu einer Konfigurationsverschiedenheit gut erklären lassen würden. Er nimmt in den normalen Diazohydraten ein System von Zwillingsdoppelbindungen R·N(O):NH oder R·N:NH:O an u. betrachtet sie als die Übergangsform von den Diazoniumhydraten zu den Isodiazohydraten. Als Beweis für seine Ansicht führt Vf. das Verh. des *Benzolazoxycarbonsäureamids*, F. 151° unter Zers., gegen Alkalien an, das er folgendermaßen formuliert:

$$C_6H_5\cdot N(:O):N\cdot CO\cdot NH_2 \longrightarrow C_6H_5\cdot N(:O):N\cdot COOH \longrightarrow C_6H_5\cdot N(:O):NH.$$

Auch das verschiedene Verh. der n- u. i-Diazotate gegen Reduktionsmittel spricht zu Gunsten der vorgeschlagenen Formulierung. Am Schluß vergleicht Vf. diese Verbb. hinsichtlich ihrer Konfiguration mit den Zimtsäuren u. den beiden Formen des Benzaldoxims. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1400—03. Florenz.) RAECKE.

Roger Adams, **E. K. Rideal**, **W. B. Burnett**, **R. L. Jenkins** und **E. E. Dreger**, *Chemische Konstitution, physiologische Wirkung und physikalische Eigenschaften einer Reihe von Alkyl-p-Aminobenzoaten.* Vff. stellten Alkylester der p-Aminobenzoesäure her u. bestimmten die physiol. Wirkung dieser Anästhetika auf Goldfische, die Oberflächenspannung u. den Verteilungskoeffizienten zwischen Amylacetat u. W. Die Ester der p-Aminobenzoesäure wurden durch Kondensation von p-Nitrobenzoylchlorid mit Alkoholen u. Red. der Nitroester mit Fe oder durch katalyt. Red. in Ggw. von Pt hergestellt u. analysiert. *p-Nitrobenzoesäureisopropylester*, Kp. 108,5°. — *p-Nitrobenzoesäure-sek.-butylester.* F. 25°, $Kp._{2-3}$ 136—139°, n_D^{26} 1,5170, $D.^{30}_{25}$ 1,1502. — *p-Nitrobenzoesäure-tert.-butylester.* Kp. 115,5°. — *p-Nitrobenzoesäure-n-amylester.* $Kp._4$ 159—161°, n_D^{22} 1,5188, $D.^{20}_{20}$ 1,1410. — *p-Nitrobenzoesäureallylester.* F. 28,5°, $Kp._{1-2}$ 127—128°, $Kp._{13}$ 165—168°, n_D^{29} 1,5459, $D.^{30}_{20}$ 1,2283. — *p-Aminobenzoesäuremethylester*, F. 112°; *-äthylester*, F. 89°; *-n-propylester*, F. 73°; *-isopropylester*, F. 84°; *-n-butylester*, F. 57°; *-isobutylester*, F. 64°; *-sek.-butylester*, F. 55°; *-tert.-butylester*, F. 109,5°; *-n-amylester*, F. 53°; *-allylester*, F. 52,5°. Die physiol. Wrkg. dieser Ester wurde in folgender Weise festgestellt: Abgewogene Mengen der Ester wurden in bekanntem Volumen zweimal aus Glasgefäßen dest. W. gel., das, wie Verss. ergaben, auf Goldfische nicht tox. wirkt. In die auf 20° gebrachten Lsgg. wurden 3 Fische im Gewichte von 1,5—4,5 g eingesetzt. Die erste Wrkg. dieses Typus der Anästhetika machte sich in einer starken Anregung der Atmung bemerkbar, so daß die Geschwindigkeit der Kiemenbewegung mehr als verdoppelt wurde. Nach einigen Minuten beruhigten sich die Fische u. nach einiger Zeit legten sie sich unter Verlust des Gleichgewichtssinnes auf die Seite. Kurz darauf wurden sie vollständig bewegungslos u. ruhten auf dem Boden des Gefäßes. Der Verlust des Gefühls wurde geprüft, indem die Schwänze oder Flossen mit einem Glasstab gedrückt wurden. War die Anästhesie noch nicht vollständig, so verursachte der Druck eine kräftige Bewegung der Fische oder ein Körperzucken, während bei vollständiger Anästhesie keinerlei Bewegung zu beobachten war. War letzteres eingetreten, so wurde die dafür erforderliche Zeit als anästhetischer Zeitwert festgestellt. Das Gewicht der Fische schien ohne Einfluß zu sein. Die Konzentrationen der Lsgg. wurden so gewählt, daß die Zeitwerte zwischen 5 u. 40 Min. lagen. Weiterhin wurde versucht, die nach vollständiger Anästhesie erforderliche Erholungszeit der Fische sowie die Toxizität der Ester festzustellen; die Verss. führten aber nicht zu klaren Ergebnissen. Es konnte festgestellt werden, daß mit zunehmender Länge der C-Kette der Alkylgruppe die anästhesierende Wrkg.

bis zum n-Butyl ansteigt, von da an ist der Einfluß wahrscheinlich infolge der Schwerlöslichkeit der Ester mit wachsendem Mol.-Gew. nicht mehr so groß. Die n. Alkylgruppen sind wirksamer, als die mit verzweigter C-Kette. Die Wirksamkeit des Allylesters lag zwischen der des Äthyl- u. n-Propylesters. Die Oberflächenspannung wss. Lsgg. der Ester wurde nach der Tropfenzahlmethode festgestellt. Ein Vergleich der Indizes der Anästhesie, der Oberflächenspannung u. der Verteilungskoeffizienten zwischen Amylacetat u. W. (vgl. die Tabelle) zeigt einen überraschenden Parallelismus.

p-Aminobenzoesäureester	Goldfisch	Oberflächenspannung	Verteilungskoeffizient
Methyl	10	10	10
Äthyl	9	9	9
Allyl	8	8	8
Isopropyl	7	7 (6)	7
tert. Butyl	6	5 (4)	6
sek. Butyl	5	4 (5)	5
n-Propyl	4	6 (7)	4
Isobutyl	3	3 (2)	3
n-Butyl	2	2 (3)	2
n-Amyl	1	1	1

(Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1758—70. Urbana, Illinois-Univ.) KINDSCHER.

R. Schönheimer, *Ein Beitrag zur Bereitung von Peptiden.* Die Toluolsulfoverbb. von Dipeptiden lassen sich bequem nach CURTIUS (Journ. f. prakt. Ch. **70**. 73; C. **1904**. II. 1032) durch Umsetzung von Toluolsulfoaminosäureaziden mit einer Aminosäure in alkal. wss. Lsg. herstellen, worauf die Toluolsulfogruppe mit HJ + PH_4J reduziert u. abgespalten wird (vgl. E. FISCHER u. LIPSCHITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 360; C. **1915**. I. 985). Toluolsulfonierte Dipeptide erhält man auch aus Toluolsulfosäurechloriden u. Aminosäuren nach E. FISCHER u. VON MECHEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1355; C. **1916**. II. 378). Die Abspaltung der Toluolsulfogruppe erfolgt mit JH vom D. 1,96 bei 50—65°, wobei die Peptidbindung nicht gelöst wird. Auch eine B. von Diketopiperazinen findet nicht statt. Zur Isolierung der freien Dipeptide wurde die HJ durch Dest. bei 50° oder mit PbO entfernt. Die letzten Spuren von H_3PO_4 u. HJ wurden mit Ag_2O entfernt u. gelöstes Ag mit H_2S abgeschieden. — *Toluolsulfoglykokollhydrazid*, $C_9H_{13}O_3N_3S$ (I), aus Toluolsulfoglykokolläthylester in alkoh. Lsg. u. NH_2NH_2 bei 100°. Lange Nadeln aus A., F. 155,5°. Ausbeute 91%. Ll. in W., A. — *Toluolsulfoglykokollazid* (**II**) aus dem Hydrazid mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lsg. Ausbeute 96%. Feine weiße Blättchen. — *Toluolsulfoglycylglycin*, $C_{11}H_{14}O_5N_2S$, aus I u. Glykokoll in alkal. Lsg. Ausbeute 90%. Nadeln aus W. F. 178,5°. Ll. in h., wl. in k. W., ll. in A., wl. in Ä. — *Toluolsulfoglycyl-d,l-alanin*, $C_{12}H_{16}O_5N_2S$, aus I u. d,l-Alanin. Ausbeute 87%. Prismen aus W., F. 167°. — *Toluolsulfoglycyl-d,l-leucin*, $C_{15}H_{22}O_5N_2S$, 1 H_2O, Nadeln aus W., F. 87°. Wasserfrei bei 81—82°, leicht hygroskop. Ll. in Ä., Chlf., Bzl., A., unl. in Lg., wl. in h. W. — *Toluolsulfo-d,l-alaninäthylester*, $C_{12}H_{17}O_4NS$, Nadeln aus Bzl., F. 68°. — *Toluolsulfo-d,l-alaninhydrazid*, $C_{10}H_{15}O_3N_3S$, Ausbeute 92%, F. 171°. Prismen aus A. — *Toluolsulfo-d,l-alaninazid*, Ausbeute fast theoret. — *Toluolsulfo-d,l-alanylglycin*, $C_{12}H_{16}O_5N_2S$. Ausbeute 81,5%. Prismen aus W. F. 147°. — *Toluolsulfo-d,l-leucinäthylester*, $C_{12}H_{17}O_4NS$, Prismen aus Bzl., F. 83,5°. Sll. in CH_3OH, weniger l. in A., wl. in W. — *Toluolsulfo-d,l-leucinhydrazid*, $C_{13}H_{21}O_3N_3S$, Ausbeute 87%. F. 146°. — *Toluolsulfo-d,l-leucinazid*, Ausbeute 38%. Krystalle, zersetzlich. — *Toluolsulfo-d,l-leucylglycin*, $C_{15}H_{22}O_5N_2S$, Ausbeute 86%. Krystalle aus Essigester. F. 92°. Nach dem Trocknen im Vakuum F. 121,5°.

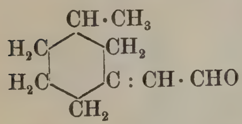
Ident. mit dem oben beschriebenen Toluolsulfoglycylglycin u. Toluolsulfo-d,l-leucylglycin waren die Dipeptide, welche nach E. FISCHER aus Toluolsulfoglycylchlorid u. Toluolsulfoleucylchlorid u. Glykokoll in alkal. Lsg. dargestellt worden

waren. — *Toluolsulfoglycyl-d,l-phenylalanin*, $C_{18}H_{19}O_5N_2S$, beim Schütteln einer benzol. Lsg. von Toluolsulfoglycylchlorid mit einer alkal. Lsg. von Phenylalanin. Nadeln aus A. + W. Ausbeute 87%. Sll. in A., Essigester, Bzn., wl. in W. — *Toluolsulfo-d-alanyl-l-leucin*, $C_{16}H_{24}O_5N_2S$. Prismen, F. 186°. $[\alpha]_D^{20}$ in absol. alkoh. Lsg. = —30,52°. — *Toluolsulfosarkosyl-d-alanin*, $C_{13}H_{18}O_5N_2S$, aus 10%ig. A. flache Nadeln, F. 157°. $[\alpha]_D^{18}$ in alkoh. Lsg. = —7,06°. — *Glycylglycin*, $C_4H_8O_3N_2$, Ausbeute an reinem Dipeptid 94%. — *Glycyl-d,l-alanin*, $C_5H_{10}O_3N_2$, Ausbeute 90%. — *Glycyl-d,l-leucin*, $C_8H_{16}O_3N_2$, Ausbeute 87%. — *d,l-Alanylglycin*, $C_5H_{10}O_3N_2$, Ausbeute 91%. — *d,l-Leucylglycin*, $C_8H_{16}O_3N$, Ausbeute 91%. — *d-Alanyl-l-leucin*, $C_9H_{18}O_3N_2$, Ausbeute 84%. Aus A. feine Nadeln. $[\alpha]_D^{20}$ = —17,32°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 203—24. Leipzig, Univ.) Guggenheim.

H. Rupe und **E. Kambli**, *Ungesättigte Aldehyde aus Acetylenalkoholen.* Vff. haben gefunden, daß *tertiäre Acetylenalkohole* (Äthinylcarbinole) durch h. Säuren (am besten HCO_2H) glatt zu *ungesätt. Aldehyden* umgelagert werden:

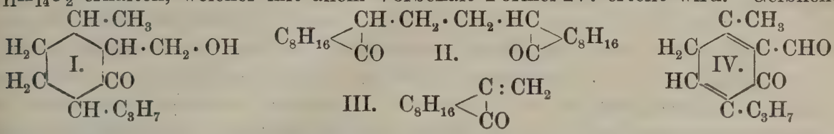
$$RR'C(OH) \cdot C \vdots CH \longrightarrow RR'C : CH \cdot CHO.$$

Die Formulierung wird mit Vorbehalt gegeben, da die Konst. der neuen Aldehyde noch bewiesen werden muß. — Das opt.-akt. *3-Methylcyclohexanolacetylen* liefert den *Aldehyd* $C_9H_{14}O$ (nebenst.), stark riechendes Öl, $Kp._{10}$ 85°, $D.^{20}{}_4$ 0,9433, $[\alpha]_D$ = +133°. *Semicarbazon*, F. 205°. *Oxim*, F. 81°. — Ebenso wurden umgelagert: *Dimethyläthinylcarbinol* (aus Aceton), *Methyläthyläthinylcarbinol*, *Cyclohexanolacetylen* u. *2-Methyl-5-isopropylcyclohexanolacetylen* (aus Tetrahydrocarvon). (Helv. chim. Acta **9**. 672. Basel, Univ.) Lindenbaum.



H. Rupe und **A. W. Gubler**, *Über einige Methylenderivate des Menthons.* Hydrierung von 60 g *Pulegon* ($Kp._{11}$ 98°, $D.^{20}$ 0,9324, $[\alpha]_D$ = +21,13°) in verd. A. + 100 g Ni-Katalysator liefert *Menthon*, nach Reinigung über das Semicarbazon (F. 181°) $Kp._{11}$ 89°, $[\alpha]_D$ = +6,0° bis +13,8° (wegen leichter Invertierung oder Racemisierung). — *Oxymethylenmenthon.* Zu unter Bzl. zerriebenem NH_2Na gibt man unter Rühren langsam Menthon, erhitzt 8 Stdn., dekantiert, fügt unter Eiskühlung allmählich Isoamylformiat zu, löst am anderen Tag in Eiswasser, äthert die wss. Lsg. aus, säuert an u. nimmt in Ä. auf. $Kp._{11}$ 119—120°. *Semicarbazon*, $C_{12}H_{21}O_2N_3$, Nadeln aus verd. A., F. 167—168°. — *α-Isopropyl-α'-methyladipinsäure*, $CO_2H \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO_2H$. Durch Ozonisierung des vorigen in CCl_4 (Eiskühlung), mit W. zerlegen. Aus Bzn., F. 104°. — *Menthylcarbinol*, $C_{11}H_{20}O_2$ (I.). Durch Hydrierung von Oxymethylenmenthon in A.-Essigester-W.-Gemisch + Ni, mit Dampf dest., Rückstand ausäthern, äth. Lsg. mit verd. H_2SO_4, dann verd. NaOH waschen. Schwach nach Menthon riechende, bitter-brennend schmeckende Fl. von Glycerinkonsistenz, $Kp._{11}$ 129—130°, $D.^{20}$ 0,9875, ll., auch in ca. 80 Teilen W. von Zimmertemp. — *Dimenthyläthan*, $C_{22}H_{38}O_2$ (II.). Bei der Dest. von unreinem I. tritt (wahrscheinlich durch Spuren Ni verursacht) manchmal bei ca. 130° W.-Abspaltung ein. Weitere Dest. ergibt Gemisch von Methylenmenthon (III.) u. Methylmenthon, dann II. Dickes, gelbliches Öl, $Kp._{11}$ 197°. B. aus I. über III., Hydrierung von III. zu Methylmenthon, Addition des letzteren an III.; oder Addition von 2 Moll. III. u. Hydrierung. — Nach Übergang von II. folgt noch eine mit II. isomere *Verb.* $C_{22}H_{38}O_2$, dickes, intensiv gelbes Öl, Kp. 224°. — Beide Isomere entstehen auch, wenn man I. mit Na in wss. Bzl. erst auf dem Wasserbad erwärmt, dann kocht, schließlich in W. gießt u. ausäthert. Hauptprod. ist II. — Menthylcarbinolester: *Acetat*, $C_{13}H_{22}O_3$. Mit h. Acetanhydrid. Dickliche Fl., schwach nach Menthon riechend, $Kp._{11}$ 147—148°. Außerdem entsteht reichlich III., ebenso bei der Verseifung des Esters. — *Formiat*, $C_{12}H_{20}O_3$. Mit h. techn. HCO_2H. Bewegliches, menthonartig riechendes Öl, $Kp._{11}$ 141 bis 142°. — *Benzoat*, $C_{18}H_{24}O_3$. Mit C_6H_5COCl in Pyridin. Dickliche, schwach menthon-

artig riechende Fl., Kp. im Hochvakuum 118°. — *p-Nitrobenzoat*, Nadeln, F. 102 bis 103°, ll. — Halogenide können nicht erhalten werden, da sie bei der Dest. H Hal abspalten. — *Methylenmenthon*, $C_{11}H_{18}O$ (III.). Bildet sich schon aus I. u. $CaCl_2$, besser mit 75%ig. H_2SO_4 (Wasserbad), mit W. verdünnen, ausäthern. Bewegliche, stark menthonartig riechende Fl., Kp.$_{11}$ 98°, D.^{20} 0,9226, ll. Färbt sich bald gelb. Gibt kein Semicarbazon. — *α-Isopropyl-γ-acetyl-n-buttersäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO_2H$. Aus III. durch Ozonisierung (wie oben). Kp.$_{11}$ 158—160° (Zers.). *Semicarbazon*, Nadeln aus verd. A., F. 154—155°. — Bei dem Vers., III. mit CrO_3 in Eg. zu Diosphenol zu oxydieren, wurde mit sehr geringer Ausbeute eine *Verb.* $C_{11}H_{14}O_2$ erhalten, welcher mit allem Vorbehalt Formel IV. erteilt wird. Gelbliches,



stark süßlich nach Isonitrosoketonen riechendes Öl, Kp.$_{11}$ 114—115°, D.^{20} 1,032, unl. in Alkali. Gibt keine $FeCl_3$-Rk. *Oxim*, $C_{11}H_{15}O_2N$, gelbe Tafeln aus verd. A., F. 146°. *Semicarbazon*, $C_{12}H_{17}O_2N_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 221—222°. — Bei der Oxydation von III. mit wss. $KMnO_4$-Lsg. entsteht obige α-Isopropyl-γ-acetyl-n-buttersäure. (Helv. chim. Acta **9**. 582—91. Basel, Univ.) LINDENBAUM.

K. Taipale, *Katalytische Hydrierung der Azine. IV. Einfluß der Größe und Struktur des Moleküls, des Lösungsmittels und anderer Bedingungen auf die Geschwindigkeit und Richtung der katalytischen Wasserstoffanlagerung an Azine.* (III. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**. 81; C. **1926**. I. 871.) Um vergleichbare Bedingungen zu schaffen, wurden verschiedene Azine paarweise in derselben Schüttelmaschine, mit Katalysatoren aus derselben Probe, mit H_2 aus demselben Gasometer usw. reduziert; die Hydrierungsgeschwindigkeit wurde durch die Geschwindigkeit der H_2-Absorption gegeben. 1. Das Azin wird verändert. Es wurden *Diäthylidenazin* (*Aldazin des Acetaldehyds*), $CH_3 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot CH_3$, *Dipropylidenazin*, *Diisopropylidenazin*, $(CH_3)_2C : N \cdot N : C(CH_3)_2$, *Di-n-butylidenazin*, *Diisobutylidenazin*, *Diisoamylidenazin*, *Dibenzalazin*, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, *Methylphenylketazin*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : N \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$, u. *Diphenylketazin*, $(C_6H_5)_2C : N \cdot N : C(C_6H_5)_2$, benutzt. Ergebnis: die H_2-Anlagerungsgeschwindigkeit an $R_1 \cdot R_2 \cdot C : N \cdot N : C \cdot R_1 \cdot R_2$ fällt mit steigendem Mol.-Gew. von R_1 u. R_2 u. mit deren Verzweigung; die Reihe ist also H- > CH_3- > C_2H_5- > Propyl- > Isopropyl- > Isobutyl- > Phenyl. Da man die Acidität der : C : N-Bindung zum Wasserstoff als ein Maß der Ungesättigtkeit des > C durch seine Substituenten betrachten kann, weil ja die Bindung mit N stets dieselbe bleibt, so folgt, daß die *Valenzbeanspruchung* von C am stärksten im Falle des Phenyls, am geringsten im Falle des Wasserstoffs ist. Die Abnahme der Hydrierungsgeschwindigkeit mit steigendem Mol.-Gew. der Substituenten nur durch ster. Hinderung zu erklären (vgl. VAVON u. IWANOW, C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 453; C. **1923**. III. 1149), hält Vf. für unstatthaft. — 2. Die Vorbereitung des Katalysators wird geändert. Als Katalysator diente stets das nach LOEB-WILLSTÄTTER gewonnene *Pt-Schwarz*. Es ergab sich nun, daß seine Wirksamkeit nur gering ist, wenn man es ohne vorherige Benetzung mit der Reaktionsfl. (alkoh. Lsg. des Azins) vermischt, aber gesteigert werden kann, wenn man es vorher mit W., Eg. oder Ä. befeuchtet. Die vorherige Befeuchtung ist nicht nötig, bisweilen sogar schädlich, wenn man statt einer alkoh. eine Eg.-Lsg. des Azins benutzt. — 3. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit der Katalysatormenge langsamer als diese letztere an (0,1—0,5 g Pt auf 0,025 Mol Azin). — 4. Das Lösungsm. wird geändert. Das wirksamste Lösungsm. ist der *Eisessig*, ihm folgen *Alkohole*, *Äthylacetat*, *Ä*. Im Eg. wird ziemlich rasch auch das *Camphanazin*, $C_{10}H_{16} : N \cdot N : C_{10}H_{16}$, hydriert, das in Alkoholen gegen H_2 beständig ist. — 5. Die Konz. wird geändert. In Alkoholen, Äthylacetat, Ä.

nimmt die Geschwindigkeitskonstante mit fortschreitender Verdünnung ab (1,5-n. bis $^1/_8$-n. Lsgg.). In Eg. ist die Geschwindigkeitskonstante bei einer mittleren Konz. ($^1/_4$-n. Lsg.) am größten. — 6. Die „Geschwindigkeitskonstante" wurde nach der monomolekularen Gleichung berechnet. Sie bleibt aber im allgemeinen auch im Laufe eines u. desselben Vers. nicht konstant. Sie nimmt ab, wenn die Hydrierung langsam, zu, wenn die Hydrierung sehr schnell verläuft. Dementsprechend fällt sie im Falle der höheren Azine (dabei wurde auch *Methyläthylketazin*, $C_2H_5 \cdot C(CH_3):N \cdot N:C(CH_3) \cdot C_2H_5$, untersucht), der unwirksamen Lösungsmm. usw., steigt dagegen bei Verwendung des Eg. Die Abweichungen können zum Teil dadurch erklärt werden, daß bei der Hydrierung gleichzeitig zwei Rkk. stattfinden: B. der Azo- u. der Hydrazoverbb.

$$>C:N \cdot N:C< \longrightarrow >CH \cdot N:N \cdot HC< \longrightarrow >CH \cdot NH \cdot NH \cdot CH<$$

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 487—548. St. Petersburg, Univ.) BIKERMAN.

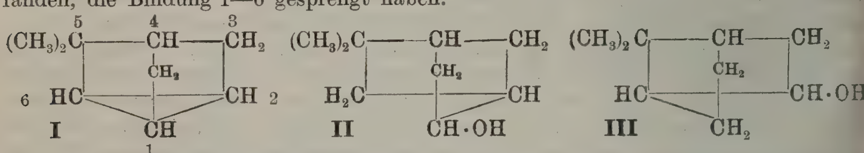
S. Nametkin und **L. Brüssowa**, *Über die quantitative Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von gesättigten und dreigliedrigen im Zusammenhang mit der Frage nach der Richtung der Dehydratation der Alkohole.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 372—78. — C. **1926**. I. 2457.) BIKERMAN.

S. Nametkin und **A. Sabrodina**, *Über das wahre Camphenon.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 379—81. — C. **1926**. I. 2579.) BIKERMAN.

S. Nametkin und **O. Madajewa-Ssytschjewa**, *Über die Nitrierung des Dekalins.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 382—89. — C. **1926**. I. 2583.) BIKERMAN.

S. Nametkin und **D. Kurssanow**, *Versuch einer Anwendung der Xanthogenatmethode auf die Dehydratation des Benzylalkohols.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 390—94. — C. **1926**. I. 2457.) BIKERMAN.

S. Nametkin und **S. Alexandrowa**, *Über das Apocyclen.* (Vorl. Mitt.) Das Apocyclen (**I**) wurde von KOMPPA u. ROSCHIER (LIEBIGs Ann. **429**. 175; C. **1923**. III. 42) aus Camphenilylxanthogenat dargestellt u. lieferte bei Hydratation α-Isocamphenilol (**II**). Vff. synthetisierten den KW-stoff aus *Camphenilonhydrazon* u. fanden bei seiner Hydratation den dem *Apocampher* entsprechenden Alkohol (**III**) neben einem anderen, nicht isolierten Prod., das wohl das Camphenilol enthielt. Die Hydratation muß also die Bindung 2—6 (? Ref.), nicht, wie KOMPPA u. ROSCHIER fanden, die Bindung 1—6 gesprengt haben.

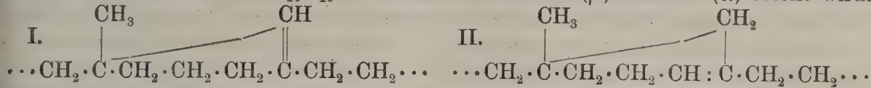


V e r s u c h e: Camphenilon wurde ins Hydrazon (Kp.$_{22}$ 123—124°) übergeführt, welches bei Einw. von gelbem HgO in A. **I** lieferte. F. des Apocyclens 39—40°, Kp.$_{748}$: 136,5—137°. — 3 g **I** wurden mit 30 g Eg. u. etwas H_2SO_4 nicht über 60° erwärmt, das Reaktionsprod. wurde gewaschen, getrocknet u. im Vakuum dest. Ausbeute: 9 g *Ester* vom Kp.$_{21}$ 104—105°. Der Essigsäureester wurde mit alkoh. KOH verseift. Der befreite Alkohol krystallisierte bei Verdünnung des Reaktionsprod. mit W. Sein F. 51—60°, Kp.$_{19}$ 100,5—101°, die elementare Zus. stimmte, obwohl die Substanz offenbar nicht einheitlich war, auf die Formel $C_9H_{16}O$. Bei Oxydation durch CrO_3 in Eg. entstand ein Gemisch von Ketonen, dessen Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. u. a. *Apocamphersäure* ergab (Identität durch Mischprobe erwiesen). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 395—98. Moskau, 2. Univ.) BIKERMAN.

H. Staudinger und **W. Widmer**, *Über Isopren und Kautschuk.* IX. *Über die Bildung von Cyclokautschuk aus Kautschukhydrohalogeniden.* (VIII. vgl. STAUDINGER, Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 226; C. **1925**. I. 1986.) Vorliegende Unters. ist

in der 8. Mitt. kurz angedeutet. — Es war beabsichtigt, *Kautschukhydrohalogenide* zu Hydrokautschuk zu reduzieren. Statt des letzteren wurden jedoch *Umlagerungsprodd. des Kautschuks* erhalten. Arbeitet man mit Zn-Staub in einem indifferenten Medium o h n e HCl, so geht durch Ringschluß die Hälfte der Doppelbindungen des Kautschuks verloren. Das Prod., welches *Monocyclokautschuk* genannt wird, besteht also aus Grundelementen $C_{10}H_{16}$, welchen die Konst. I. (β) oder II. (α) erteilt wird.

I. II.



Leitet man aber gleichzeitig HCl ein, so wird das Prod. immer gesättigter, u. man erhält schließlich einen *Polycyclokautschuk* (**III**), in dem auf ein Grundelement $C_{20}H_{32}$ von 4 Isoprenmoll. nur noch ca. eine Doppelbindung kommt. Eine Formel für dasselbe kann vorläufig nicht gegeben werden. Auch gelang es nicht, ein völlig gesätt. Prod. zu erhalten. — Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurden den Kautschukhydrohalogeniden analog gebaute Halogenide derselben Einw. unterworfen. *2,6-Dimethyl-2,6-dihalogenheptan* liefert ebenfalls kein Red.-Prod., sondern *Cyclogeraniolen* (8. Mitt.), wahrscheinlich Gemisch der α- u. β-Form. Dagegen erhält man aus *3-Äthyl-3-chlornonan*, $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CCl(C_2H_5)_2$, kein cycl. Prod., sondern ein *Undecen*, $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C(C_2H_5):CH\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH:C(C_2H_5)_2$. Für die Cyclisierung ist also eine zweite Doppelbindung bezw. ein Halogen in Stellung 5 zum ersten erforderlich. Komplizierter verläuft die Rk. bei den *Dipentendihydrohalogeniden* (vgl. Versuchsteil). — D. u. n von **III** sind gegenüber Kautschuk erhöht (Anzeichen für Ringschluß), die Verbrennungswärme etwas geringer. Die Cyclisierung verläuft, wie zu erwarten, exotherm. — Hydrierung von **III** führt zu einem Prod. $(C_{20}H_{34})_x$, das gegen Br gesätt. ist, im übrigen dieselben physikal. Eigenschaften wie **III** besitzt. Auffallenderweise liefert der Monocyclokautschuk bei der Hydrierung dasselbe Prod. u. nicht das erwartete $(C_{10}H_{18})_x$. Die Cyclisierung verläuft demnach rascher als die Red. — Bei milder Oxydation von **III** erhält man *Kautschukmonoxyd*, $(C_5H_8O)_x$ (vgl. PUMMERER u. BURKARD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 3462; C. **1923**. I. 521). Konz. HNO_3 wirkt weniger energ. auf **III** ein wie auf Kautschuk u. liefert ähnliche Prodd.; mit sd. verd. HNO_3 entstehen in W. l. N-haltige Säuren, ferner HCN u. Oxalsäure. — Während der α-Hydrokautschuk von HARRIES u. EVERS im Hochvakuum unzers. dest. soll, zerfällt **III** bei höhe er Temp. sowohl unter at-Druck wie im Hochvakuum weitgehend. Die Zers. beginnt erst bei ca. 350° u. ist bei 400—450° beendet. Die Spaltprodd. (Kp.$_{13}$ 20—260° bezw. Kp.$_{0,1}$ 60—220°) haben die Zus. des Isoprens, aber weder dieses noch Dipenten werden mehr als spurenweise erhalten, während Kautschuk ziemlich glatt in Dipenten zerfällt (nachst. Ref.). Zerlegung in Einzelindividuen war unmöglich. — **III** stellt ein Gemisch dar aus leichter l., tiefer schm., niedermolekularen u. schwerer l., höher schm., hochmolekularen Prodd. Bei der Darst. in tiefsd. Lösungsmm. erhält man mehr letztere, in hochsd. Lösungsmm. mehr erstere. Die Mol.-Gew.-Bestst. in sd. Chlf. u. Bzl. ergaben Moll. von ca. $(C_5H_8)_{30}$ bis über $(C_5H_8)_{150}$. Die Bromtitration in CCl_4 zeigte, daß die niedermolekularen Prodd. (mit ca. 1 ⸗ pro $C_{20}H_{32}$) stärker cyclisiert sind als die hochmolekularen (mit 1,5—1,7 ⸗ pro $C_{20}H_{32}$), daß mit fortschreitender Cyclisierung also auch ein Abbau des Mol. eintritt. — Die B. von **III** stellen sich Vff. so vor, daß die lange Kette der Isoprenmoll. im Kautschuk in einzelne Bruchstücke zerfällt, die der Cyclisierung unterliegen. Je höher die Temp., um so kleiner die Bruchstücke. Bei tiefer Temp. entsteht also ein Cyclokautschuk von höherem Mol.-Gew. als bei hoher Temp. — Derartige hochmolekulare Substanzen, die noch nicht eigentliche Kolloide sind, sollen als „Hemikolloide“ bezeichnet werden.

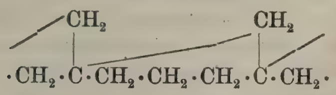
V e r s u c h e. Bei der Red. von Kautschukhydrohalogeniden in alkal. Lsg. entsteht *Isokautschuk*. — Die Hydrohalogenide bilden in Bzl. in Ggw. von Dimethylanilin

keine Grignardverbb. — *Polycyclokautschuk*, $(C_{20}H_{32})_X$ (**III**). Man bringt 100 g Plantagenkautschuk in 2 l Bzl. zum Quellen u. leitet HCl ein, wobei die Viscosität abnimmt u. Lsg. eintritt. Nun gibt man 200 g Zn-Staub u. 100 ccm Eg. zu, kocht unter Durchleiten von HCl 8 Stdn., filtriert u. rührt in die 4-fache Menge A. ein, wobei sich **III** als feste, weiße M. ausscheidet. Reinigung aus Bzl. + A. Gleiche Erfolge werden mit Toluol, Xylol, Chlorbenzol u. Tetralin erhalten. Die Cyclisierung erfolgt auch in der Kälte (5 Tage); es entsteht dann nur wenig ätherl. Prod. Das durch mehrfaches Umfällen gereinigte **III** ist eine asbestartige, flockige, der umgefällten Guttapercha u. käuflichen Acetylcellulose ähnliche M., ll. in Bzl., Toluol, Tetralin, Chlf., CCl_4, CS_2, PAe. (langsam), teilweise l. in Ä. (je nach Darst.), unl. in A., Aceton. Die Lsgg. sind dünnviscos u. hinterlassen beim Abdampfen klare, zähe, nicht elast. Filme. Die ätherl. Anteile sintern u. schm. zwischen ca. 110 u. 120°, die benzoll. zwischen ca. 130 u. 160°. $D.^{17}{}_4$ 0,992, $n_D{}^{17} = 1,5387$, $M_D = 31,56$ (ber. 31,36 für $C_{20}H_{32}$ mit 1 $\overline{|}$). Verbrennungswärme = 10500 cal. — *Hydropolycyclokautschuk*, $(C_{20}H_{34})_X$. 5 g ätherl. **III** mit 0,5 g Pt-Mohr verreiben u. im Rotierautoklaven bei 50 at Anfangsdruck u. 270—280° 48 Stdn. hydrieren, dann in Ä. lösen. Weißes Pulver, F. 125—130°. Lsg. in Bzl. farblos. — *Kautschukmonoxyd*, $(C_5H_8O)_X$. Aus **III** in CCl_4 entweder mit ca. 5%ig. Ozon (24 Stdn.) oder mit $KMnO_4$ u. der berechneten Menge 2-n. H_2SO_4 (2 Tage schütteln, SO_2 einleiten). Gelbliches, unl. Pulver, F. ca. 160° bezw. 180° (Zers.), ohne Ozonidcharakter. — Mit S_2Cl_2 in Bzl. lieferte **III** ein durch A. fällbares Prod. mit nur 5,62% Cl, während $C_{40}H_{64}S_2Cl_2$ 10,44% verlangt. Die Anlagerung ist wie bei Kautschuk unvollständig. — *Terpen* $C_{10}H_{16}$. Wurde aus dem Prod. der pyrogenen Zers. von **III** unter at-Druck herausfraktioniert. Kp. 174—176°, $D.^{20}{}_4$ 0,855, $n_D{}^{20} = 1,4816$, $[\alpha]_D{}^{20} = 41^\circ 6'$, verschieden von Dipenten. — *Monocyclokautschuk*, $(C_{10}H_{16})_X$. Durch Eintragen von 80 g Zn-Staub in die sd. Lsg. von 20 g Kautschukhydrobromid in 600 ccm Bzl. (8 Stdn.), mit A. fällen, aus PAe. umfällen. Sieht aus wie **III**, l. in Bzl., PAe., unl. in A., Ä., sintert u. schm. bei ca. 120—130°. Hat ungefähr die Mol.-Größe des ätherl. **III**. Bromtitration ergibt 1 $\overline{|}$ pro $C_{10}H_{16}$. Hydrierung unter Druck bei 280° (+ Ni) liefert Prodd. von der Zus. u. fast denselben Eigenschaften des Hydropolycyclokautschuks. Davon ca. 1/4 in Ä. l., der Rest in Bzl.

Anhang. *3-Äthyl-3-chlornonan*. Heptylsäureester wird mit C_2H_5MgBr in 3-Äthylnonanol-(3) ($Kp._{0,5}$ 130—135°) übergeführt u. dieses mit PCl_5 behandelt. — *Undecen*, $C_{11}H_{22}$. Aus dem vorigen in Bzl. mit Zn-Staub u. HCl wie oben. $Kp._{15}$ 76—78°, $D.^{16}{}_4$ 0,7633, $n_D{}^{16} = 1,4344$. — *1-Äthyl-1-brom-4-methylcyclohexan*. Aus 4-Methylcyclohexanon u. C_2H_5MgBr wird 1-Äthyl-4-methylcyclohexanol-(1) dargestellt u. dieses mit HBr in Eg. behandelt. Bei der Red. spaltet nur HBr ab, Cyclisierung tritt nicht ein. — *Cyclogeraniolen*, C_9H_{16}. Durch Red. von 2,6-Dimethyl-2,6-dichlor(brom)heptan. $Kp._{15}$ 33 bis 35°, $Kp._{725}$ 137—140°, $D.^{16}{}_4$ 0,7948, $n_D{}^{16} = 1,4415$, $[\alpha]_D{}^{16} = 47^\circ 50'$. Daraus das *Nitrosat der α-Form*, F. 102—103°. — *Dipentenhydrochlorid* u. *-bromid* liefern bei der Red. als Hauptprod. ein Diterpen, außerdem ein Gemisch eines einfachen Terpens mit seinem Red.-Prod, schließlich hochsd. harzige Prodd. *Monoterpen*, $C_{10}H_{16} + C_{10}H_{18}$, Kp. 163—166° bezw. 166—169°, $D.^{17}{}_4$ 0,8313 bezw. 0,8312, $n_D{}^{17} = 1,4632$ bezw. 1,4637. *Hydrierungsprod.*, Kp. 135—140°, gibt Analysenwerte zwischen $C_{10}H_{18}$ u. $C_{10}H_{20}$, woraus in Verb. mit der Bromtitration folgt, daß die ursprünglichen Gemische aus einem ungesätt. Terpen $C_{10}H_{18}$ u. aus einem bicycl. Terpen $C_{10}H_{16}$ mit 1 $\overline{|}$ bestehen. *Diterpen*, $C_{20}H_{32}$, $Kp._{14}$ 178—180° bezw. $Kp._{15}$ 174—177°, $D.^{16}{}_4$ 0,9325 bezw. 0,9200, $n_D{}^{16} = 1,5165$ bezw. 1,50684. Danach liegen Gemische von bi- u. tricycl. Terpenen vor. — Auch *Bornylchlorid* liefert bei der Red. ein Gemisch von Mono- u. Diterpen. (Helv. chim. Acta **9**. 529—49.) Lindenbaum.

H. Staudinger und **E. Geiger**, *Über Isopren und Kautschuk. X. Verhalten des Kautschuks beim Erhitzen.* (IX. vgl. vorst. Ref.) Vorliegende Unters. ist in der 8. Mitt. kurz angedeutet. — Die Verflüssigung des *Kautschuks* hängt außer von seiner

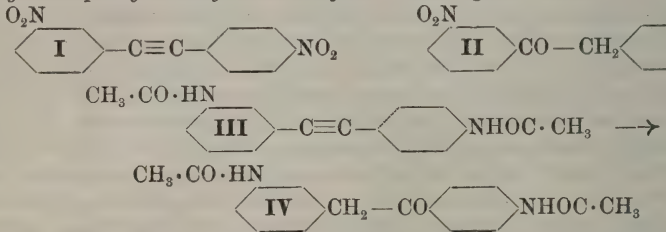
Reinheit u. Vorbehandlung auch stark von der Erhitzungsdauer ab u. wird durch Autoxydation sehr begünstigt. So verflüssigen sich gute Sorten, in Luft erhitzt, bei 130—140°, im Vakuum dagegen erst bei 210—220°. Eine tiefgreifende Umwandlung findet dabei nicht statt, denn die Zahl der Doppelbindungen wird kaum geändert; allerdings läßt die geringere Viscosität der Lsgg. auf Abbau schließen. Bei über 200° beginnen jedoch, wie durch Bromtitration verfolgt wurde, infolge Cyclisierung die Doppelbindungen zu verschwinden, ähnlich wie bei aliphat. Terpenen. Vielleicht bilden sich Moll. von nebenst. Konst. So erhält man einen *Polycyclokautschuk* durch



mehrstd. Erhitzen in indifferenter at oder im Vakuum auf 300—320°. Etwa die Hälfte dest. in Form niedermolekularer Prodd. über, der Rückstand löst sich fast ganz in Ä. u. wird durch A. oder Aceton als bräunliches Pulver gefällt. Dasselbe Prod. erhält man fast quantitativ durch zweitägiges Erhitzen von Kautschuk in Ggw. von Ä. im Autoklaven auf 250°. Es ist etwas gesättigter als der nach vorst. Ref. in der Kälte dargestellte Polycyclokautschuk u. enthält auf ca. 5 Isoprenreste eine Doppelbindung, besteht also aus Grundelementen $C_{25}H_{40}$. Die Mol.-Gew.-Best. führt etwa zu dem Mol. $(C_5H_8)_{35}$. Hierin u. auch sonst entspricht das Prod. dem ätherl. Polycyclokautschuk des vorst. Ref. Schwach bräunliches Pulver, sintert u. schm. zwischen ca. 90 u. 125°, ll. in KW-stoffen, Ä., Chlf., CS_2, unl. in A., Aceton, Eg. Die dünnviscosen Lsgg. hinterlassen spröde Filme. $D.^{16}{}_4$ 0,992. Zers. sich erst bei 335—345°. An die Doppelbindung kann außer Br auch S_2Cl_2, Ozon u. HBr angelagert werden. Wird von h. konz. HNO_3 u. $KMnO_4$ angegriffen. — Hydrierung (+ Ni) dieses Prod. unter 85 at bei 290—295° liefert einen *Hydropolycyclokautschuk* mit den Grundelementen $C_{25}H_{42}$, weißes Pulver aus Ä. + A. u. Ä. + Aceton, l. in KW-stoffen, Ä., Chlf., CS_2, unl. in A., Aceton, gesätt. gegen Br, beständig gegen h. HNO_3 u. $KMnO_4$. $D.^{16}{}_4$ 0,986, $n_D{}^{16} = 1{,}5263$, Mol.-Gew. ca. 2050. Es ist also bei der Red. trotz der hohen Temp. kein Abbau eingetreten, ein Beweis, daß in diesen Prodd. keine Assoziationsverbb., sondern polymere Moll. (Hemikolloide) vorliegen.

Sodann wurde die pyrogene Zers. des Kautschuks eingehend untersucht. Bei rascher Dest. unter at-Druck im CO_2-Strom wurden 93% Destillat, 4% Rückstand u. 3% Gase (nachgewiesen: CH_4, C_2H_4, C_3H_8) erhalten. Im Destillat wurden durch Fraktionierung festgestellt: *Isopren*, ein KW-stoff vom Kp. 72—73° (vielleicht Cyclohexadien), ein solcher vom Kp. 103—105° (vielleicht Tetrahydrotoluol), als Hauptfraktion ein Gemisch von *Dipenten*, einem dreifach ungesätt. aliphat. Terpen u. anderen monocycl. Terpenen. — Anders verläuft die stufenweise pyrogene Zers. Dest. man Kautschuk im CO_2-Strom unter at-Druck langsam bei 300—320°, so erhält man ca. 30% Destillat, bestehend aus ca. 9% *Isopren*, ca. 40% reinem *Dipenten* ($Kp._{10}$ 54,5—55,5°, $D.^{20}{}_4$ 0,8448, $n_D{}^{20} = 1{,}47285$), Sesquiterpenen u. höheren Terpenen. Aus dem Rückstand lassen sich im Hochvakuum noch ca. 20% hochsd. KW-stoffe abdest., dann bleibt Polycyclokautschuk zurück. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man von Anfang an im Vakuum dest. Die pyrogene Zers. des Polycyclokautschuks vollzieht sich (wie im vorst. Ref.) erst bei 350—400° u. liefert hauptsächlich hochsd. cycl. KW-stoffe, in denen Dipenten nicht nachgewiesen werden kann. — Die pyrogene Zers. des Kautschuks ergibt demnach bei jeder Arbeitsweise, wenn man die Dest. zu Ende führt, 90—95% Destillat, zusammengesetzt aus den Spaltprodd. des Kautschuks u. Cyclokautschuks. Man hat sich vorzustellen, daß die Makromolekeln des Kautschuks gespalten werden, große Bruchstücke mit 20—50 Moll. Isopren in den beständigen Polycyclokautschuk übergehen, kleinere Stücke zu Isopren, Dipenten, Sesquiterpenen zerfallen. Die reichliche B. von Dipenten kann noch nicht hinreichend erklärt werden. (Helv. chim. Acta 9. 549—57. Zürich, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

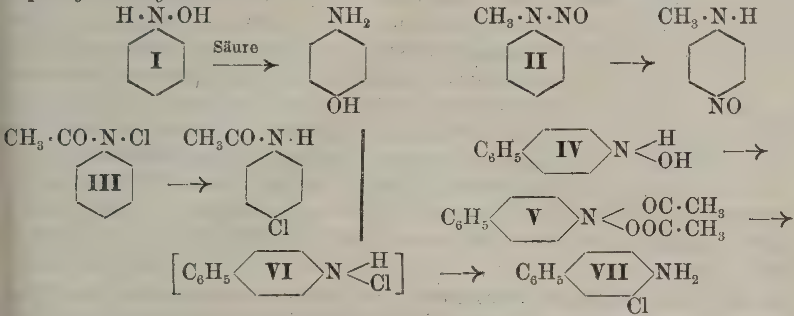
Harold Ainsworth Harrison, *Unsymmetrisch substituierte Dinitro- und Diaminoderivate in der Stilben- und Tolanreihe. II. Die Art der Wasseraddition an 3,4'-Dinitro- und -Diaminotolan.* (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London **1926**. 577; C. **1926**. I. 3227.) Ähnlich wie a. substituierte Nitrogruppen im Stilben einen bestimmten Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit der Cl-Atome in der Seitenkette ausüben (l. c.), wirken auch a. substituierte Nitro- u. Aminogruppen in der Tolanreihe auf die Art der H_2O-Addition an die dreifache Bindung. *3,4'-Dinitrotolan* (**I**) (aus dem Dibromid oder Chlorid des 3,4'-Dinitrostilbens oder aus α-Chlor-4,3'-dinitrostilben mit alkoh. KOH) nimmt nur mit Schwierigkeiten H_2O auf u. bildet in schlechten Ausbeuten *3-Nitrophenyl-4-nitrobenzylketon* (**II**). Ebenso ist *3,4'-Diaminotolan* gegen H_2O träge u. nur bei einem Reduktionsvers. mit Zn u. HCl entstanden geringe Mengen *4-Aminophenyl-3-aminobenzylketon.* Hingegen liefert das Diacetylderiv. **III** mit konz. H_2SO_4 das Diacetylderiv. des Ketons **IV**, dessen Konstitution aus der Verschiedenheit von *3-Acetylaminophenyl-4-acetylaminobenzylketon* hervorgeht.



Versuche. 3,4'-Dinitrostilben liefert in Chlf. bromiert *3,4'-Dinitrostilbendibromid,* $C_{14}H_{10}O_4N_2Br_2$, α-Form aus Eg., F. 234°, β-Form F. 214°. Das Gemisch der Dibromide gibt in A. mit KOH erhitzt *3,4'-Dinitrotolan,* $C_{14}H_8O_4N_2$, aus Eg. u. A., F. 173—174°, ll. in h. Bzl., Nitrobzl., Aceton u. Essigester, wl. in Eg. u. Chlf., swl. in Ä. u. PAe.; in konz. H_2SO_4 dunkelrote Lsg. Mit W. entsteht 3-Nitrophenyl-4-nitrobenzylketon vom F. 101°. Dinitrostilben gibt mit Zn u. HCl reduziert *3,4'-Diaminostilben,* $C_{14}H_{14}N_2$, aus A., F. 156°, *Hydrochlorid,* ll. in Essigester u. Aceton, wl. in A., Ä. u. Bzl., swl. in Chlf. u. PAe. *Diacetylderiv.,* $C_{18}H_{18}O_2N_2$, aus Methylalkohol, F. 226—227°. Die Red. des Diaminostilbens mit Na in A. führt zu *3,4'-Diaminodibenzyl,* aus verd. A., F. 73—75°, *Hydrochlorid, Diacetylderiv.,* $C_{18}H_{20}O_2N_2$, aus verd. A., F. 177°. 3,4'-Dinitrotolan liefert sehr vorsichtig mit Zn u. HCl reduziert *3,4'-Diaminotolan,* $C_{14}H_{12}N_2$, aus verd. A., F. 124—125°, ll. in A., Ä. u. Aceton, wl. in Bzl. u. Chlf., *Diacetylderiv.,* $C_{18}H_{16}O_2N_2$, aus Methylalkohol, F. 226°. Diacetyldiaminotolan (**III**) gibt in konz. H_2SO_4 $^1/_2$ Stde. bei 15° gehalten *4-Acetylaminophenyl-3-acetylaminobenzylketon,* $C_{18}H_{18}O_3N_2$ (**IV**), aus A., F. 204°, l. in A., verd. Eg. u. Essigester, swl. in Ä. Bei einem Reduktionsvers. des 3,4-Dinitrotolans mit Zn u. HCl entstand als Nebenprod. *4-Aminophenyl-3-aminobenzylketon,* $C_{14}H_{14}ON_2$, aus verd. A., F. 156°. Ferner aus dem entsprechenden Dinitroketon durch Red. bei 10° mit Zn u. HCl u. nachfolgender Acetylierung *3-Acetylaminophenyl-4-acetylaminobenzylketon,* $C_{18}H_{18}O_3N_2$, aus A., F. 184—186°. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1232—39. Manchester, Univ.) TAUBE.

Frank Bell, Joseph Kenyon und **Percy Harry Robinson**, *Untersuchungen in der Diphenylreihe. I. Wanderungsreaktionen.* Vff. versuchen, durch Wanderungsreaktionen die räumliche Anordnung der zwei Phenylkerne im Diphenyl zu bestimmen. Unter der Annahme, daß die 4- u. 4'-Stellungen räumlich benachbart sind, sollte bei solchen Rkk., welche in einfachen Benzolderivv. p-Wanderung auslösen, eine Verschiebung von 4- nach 4'- erfolgen. Im Falle der Rkk. **I, II** u. **III** tritt jedoch in der Diphenylreihe bei **II** Zers. ,bei **I** u. **III** Wanderung nach der 3-Stellung ein. *4-Hydroxylaminodiphenyl* gibt in 10% H_2SO_4 bei 100° geringe Mengen einer Verb., welche wahr-

scheinlich als *4-Diphenyl-[4-amino-3-diphenyl]-amin*, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3 : (C_6H_5) \cdot (NH_2)$, anzusprechen ist. Trockene äther. Lsgg. von 4-Hydroxylaminodiphenyl geben mit HCl zunächst das *Hydrochlorid* u. beim Erwärmen 4-Azoxydiphenyl. In alkoh. Lsg. entsteht mit HCl fast quantitativ 4-Azoxydiphenyl neben einer sehr geringen Menge einer Cl-haltigen Verb. vom F. 69°. Mit Acetylchlorid entsteht *Diacetyl-4-hydroxylaminodiphenyl*, ebenso beim Erwärmen in Essigsäureanhydrid. Mit konz. HCl entsteht eine Chlorobase, welche ihrerseits ein Monoacetylderiv. vom F. 146° liefert. Die Verhältnisse lassen sich durch **IV—VII** veranschaulichen. Ferner *4-Methylaminodiphenyl, 4-Nitrosomethylaminodiphenyl, 4-Diazomethylaminodiphenyl* u. *Diphenyl-4-acetylchloramin.*



V e r s u c h e. 4-Nitrodiphenyl gibt in Ä. mit amalgamiertem Al reduziert *4-Hydroxylaminodiphenyl*, $C_{12}H_{11}ON$ (**IV**), aus Bzl., F. 152—154°, Wiedererstarren u. F. 188—190°; in konz. H_2SO_4 pflaumenrote Färbung. *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{11}ON \cdot HCl$; 30 Min. zum Schmelzen erhitzt entstehen 4-Azodiphenyl, 4-Azoxydiphenyl u. 4-Aminodiphenyl. Mit 10% H_2SO_4 entsteht eine *Verb.* $C_{24}H_{20}N_2$ vom F. 156° (s. o.). 4-Hydroxylaminodiphenyl gibt in Essigsäureanhydrid gel. *Diacetyl-4-hydroxylaminodiphenyl*, $C_{16}H_{15}O_3N$ (**V**), aus A., F. 119°. Mit konz. HCl die *Chlorobase* $C_{12}H_{10}NCl$, aus verd. A., F. 69°, *Acetylderiv.*, $C_{14}H_{12}ONCl$, aus A., F. 146°. Aus 4-Nitrodiphenyl durch Red. *4-Aminodiphenyl*, F. 52—53°. *4-Hydrazodiphenyl*, F. 167—169°, u. *4-Azoxydiphenyl*, F. 212°. Aus letzterem durch Dest. mit Fe-Feile *4-Azodiphenyl*, F. 249°. 4-Acetylaminodiphenyl gibt in Xylol mit Na u. CH_3J erhitzt u. die Acetylgruppe durch KOH verseift *4-Methylaminodiphenyl*, F. 38°, $Kp._{20}$ 198—202°, *Nitrosamin*, $C_{13}H_{12}ON_2$, aus A., F. 116°. Durch Kochen der Nitrosamins mit HCl das *Hydrochlorid* der *sek. Base* $C_{13}H_{13}N \cdot HCl$, *Acetylderiv.*, F. 118—119°, *p-Toluolsulfonylderiv.*, $C_{20}H_{19}O_2NS$, aus A., F. 128°. Ferner *Toluolsulfonyl-4-aminodiphenyl*, $C_{19}H_{17} \cdot O_2NS$, aus A., F. 160°. Als Nebenprod. der Herst des Nitrosamins (s. o.) entsteht *4-Diazomethylaminodiphenyl*, $C_{25}H_{21}N_3$, aus Bzl., Zers. bei 187°. 4-Acetylaminodiphenyl liefert fein verteilt mit K-Bicarbonat u. Na-Hypochlorit *Diphenyl-4-acetylchloramin*, $C_{14}H_{12}ONCl$, aus Chlf. + PAe., F. 127°, bei 160° Umlagerung zu 3-Chlor-4-acetylaminodiphenyl. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1239—47. Battersea, Polytechn.) TAUBE.

Alexander Schönberg und **Helgo Krüll**, *Über die Einwirkung von Triäthylphosphin und Triäthylphosphinperoxyd auf Thioketone.* IV. Mitt. *Über organische Schwefelverbindungen.* (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 1793; C. **1925**. II. 2154.) Thioketone setzen sich mit Triäthylphosphin selbst bei seinem Kp. (128°) unter Luftabschluß nicht um, in Ggw. von Luft-O, beim Durchleiten von trockner Luft durch die blaue bezw. grüne Lsg. der Thioketone in sd. Toluol + Triäthylphosphin tritt Entfärbung ein u. B. des entsprechenden O-Ketons neben *Triäthylphosphinsulfid* u. *Triäthylphosphinoxyd* nach Gleichung **I**. Der Mechanismus der Einw. von Triäthylphosphin u. Luft-O auf Thioketone vollzieht sich anscheinend so, daß sich das nach

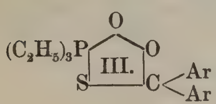
Gleichung **II** gebildete *Triäthylphosphinperoxyd* mit dem Thioketon unter B. eines Additionsprod. **III** umsetzt, das in Triäthylphosphinsulfid, das entsprechende O-Keton

$$\text{I.}\quad {Ar \atop Ar}\!\!>C:S + 2(C_2H_5)_3P + O_2 \longrightarrow {Ar \atop Ar}\!\!>C:O + (C_2H_5)_3P:O + (C_2H_5)_3P:S;$$

$$\text{II.}\quad (C_2H_5)_3P + O_2 \longrightarrow (C_2H_5)_3P\!<\!{O \atop O};\quad (C_2H_5)_3P\!<\!{O \atop O} + (C_2H_5)_3P \longrightarrow (C_2H_5)_3P:O.$$

u. O zerfällt; letzterer reagiert als O_2 nach **II** mit Triäthylphosphin unter Neubildung von Triäthylphosphinperoxyd. — Triäthylphosphinoxyd, das aus dem Peroxyd mit überschüssigem Triäthylphosphin in der Wärme entsteht (vgl. **II**), wirkt auf Thioketone nicht ein, auch nicht in Ggw. von Luft-O.

Versuche: *Di-p-anisylthioketon* gibt so *Di-p-anisylketon*, $C_{15}H_{14}O_3$, *4,4'-Diäthoxythiobenzophenon* gibt *4,4'-Diäthoxybenzophenon*, $C_{17}H_{18}O_3$, *4,4'-Dimethoxy-3,3'-dimethylthiobenzophenon* gibt *4,4'-Dimethoxy-3,3'-dimethylbenzophenon*, $C_{17}H_{18}O_3$, *4,4'-Diäthoxy-3,3'-dimethylthiobenzophenon* gibt *4,4'-Diäthoxy-3,3'-dimethylbenzophenon*, $C_{19}H_{22}O_3$; dagegen ist das *4,4'-Bisdimethyldiaminothiobenzophenon*, $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:S$ recht beständig gegen Triäthylphosphin u. Luft-O; O-Keton wurde nicht nachgewiesen. — Aus *Xanthion* wurde *Xanthon*, $C_{13}H_8O_2$, erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1403—07. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) BUSCH.



S. Danilow und **E. Venus-Danilowa**, *Über die Isomerisation des Di-p-tolylacetaldehyds in p-Desoxytoluoin.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 428—38. — C. **1926**. II. 201.) BIKERMAN.

Alexander St. Pfau und **Alfred Ofner**, *Über den Einfluß der Lösungsmittel auf die Bildung der Methylnaphthylketone.* Nach CHOPIN (F. P. 536 257; C. **1922**. IV. 1139, ferner Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 610; C. **1924**. II. 625) sollen aus Naphthalin, CH_3COCl u. $AlCl_3$ in Lg. *Methyl-α- u. -β-naphthylketon* in etwa gleichen Mengen, in $C_6H_5NO_2$ hauptsächlich β-, in C_6H_5Br hauptsächlich α-, in C_6H_5Cl u. CS_2 nur α-Keton entstehen. Aber einmal ist die von CHOPIN vorgenommene Trennung der Ketone durch Dest. wegen des geringen Kp.-Unterschieds unzulässig, u. dann widersprechen die Angaben über den Geruch der Tatsache, daß α-Derivv. des Naphthalins meist geruchlos sind. Eine Nachprüfung, bei welcher die Trennung mittels der Pikrate — das des fl. α-Ketons ist wl. — bewirkt wurde, ergab denn auch, daß das β-Keton immer in erheblicher Menge gebildet wird, in CS_2 35, C_6H_5Cl 57—59, $C_6H_5NO_2$ 88—90%. — Als Beispiel wird ein Vers. in C_6H_5Cl angegeben. Das durch Vakuumdest. gewonnene Rohprod. wird in A. mit Pikrinsäure versetzt. Das α-Pikrat (F. 118°) fällt fast rein aus, die Mutterlauge gibt nach Einengen β-Pikrat (F. 82°). Die Salze werden mit Soda zerlegt. α-Keton riecht ganz schwach, β-Keton (aus Xylol, F. 54°) sehr stark. — Vff. haben schließlich noch die Oxime beider Ketone der BECKMANNSCHEN Umlagerung unterworfen, welche sehr glatt verläuft. (Helv. chim. Acta **9**. 669—71. Genf-Vernier, Lab. d. Fa. GIVAUDAN & Co.) LINDENBAUM.

Georg Weißenberger, **Richard Henke** und **Eugen Sperling**, *Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. XVII. Das Verhalten des Dekahydronaphthalins.* (XVI. vgl. Monatshefte f. Chemie **46**. 471; C. **1926**. I. 2792.) *Naphthalin* vermag gegenüber einer Anzahl organ. Verbb. ein Restfeld geltend zu machen, desgl. das einseitig hydrierte *Tetrahydronaphthalin*; der Sitz dieses Restfeldes ist vermutlich in dem unhydrierten Anteil des Naphthalinkernes zu suchen. Um diese Anschauung zu prüfen, wurden Systeme mit *Dekahydronaphthalin* der Unters. unterworfen, u. zwar mit *n-Hexan, Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol, Äthylalkohol, Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, Äthyläther, Aceton, Essigsäuremethylester, Essigsäureäthylester, Essigsäureisopropylester, Essigsäure-*

isobutylester. — Die Best.-Methoden wurden unverändert beibehalten, die Arbeitstemp. war 20°. Dampfdruck des reinen Dekahydronaphthalins bei 20° = 0,6 mm Hg. Da in einem binären System der Partialdruck jeder der beiden Komponenten herabgedrückt ist, mußte der Dampfdruck des Dekahydronaphthalins in allen zu untersuchenden Systemen kleiner sein als diese Zahl u. war daher gegenüber dem Dampfdruck der zweiten Komponente zu vernachlässigen. Neu bestimmt wurde der Dampfdruck von Isopropylalkohol (bei 20° 41,2 mm Hg) u. für Essigsäureisopropylester (62,4 mm Hg). — Zur Berechnung der Dampfdruckkurven nach VAN LAAR ist die Kenntnis der van der Waalsschen Konstanten notwendig, die für Dekahydronaphthalin neu bestimmt wurden; $D.^{20}{}_4$ 0,8865; $D.^{30}{}_4$ 0,8772; daraus ergibt sich $a = 19{,}96$ l-Atmosphären u. $b = 0{,}1265$ l; die spezif. Wärme ergab zwischen 20 u. 50° 0,3879. Die Ergebnisse der Messungen sind aus den Tabellen im Original zu ersehen; aus ihnen geht hervor, daß das Dekahydronaphthalin kein oder höchstens nur ein ganz schwaches Restfeld besitzt; durch die Aufhebung aller Doppelbindungen im Naphthalin ist also das Restfeld fast vollständig zum Verschwinden gebracht; nur gegenüber dem Chlf. bleibt noch eine geringe Affinitätsäußerung bestehen, die jedoch kaum meßbar ist. Die gebildete Verb. ist unter den Versuchsbedingungen schon bei Molbruch 0,4 zu 99,43% dissoziiert. Den negativen Abweichungen von der van Laarschen Kurve, nach denen auch in anderen Systemen noch schwache Restfeldäußerungen vorhanden wären, ist keine Bedeutung beizulegen, da gegen die Heranziehung der van Laarschen Kurve in diesen Fällen Bedenken bestehen. — Um zu prüfen, ob die negativen Abweichungen gegen die van Laarsche Kurve den Äußerungen eines Restfeldes zuzuschreiben sind oder nicht, wurden ternäre Systeme untersucht, als deren dritte Komponente eine Substanz gewählt war, die mit der Gegenkomponente des Dekahydronaphthalins ihrerseits eine Mol.-Verb. eingeht. Zunächst wurde das binäre System der beiden anderen Komponenten bei 20° neu bestimmt, u. zwar von *Methylalkohol, Phenol, Äthylalkohol-Phenol, Isopropylalkohol-Phenol, Isobutylalkohol-Phenol, Aceton-Phenol,* sodann die ternären Systeme (mit Dekahydronaphthalin). Durch dieses wurde die Verbindungsbildung der anderen beiden Komponenten nicht gestört, es tritt nur als neutrales Verdünnungsmittel in Erscheinung u. macht somit kein Restfeld geltend. Die Bezugnahme auf die Raoult-van't Hoff-Formel liefert hier richtigere Ergebnisse als die Zugrundelegung der van Laarschen Kurve. Im allgemeinen weicht diese recht wenig von jener ab; in einigen Fällen aber, wo diese Abweichungen groß werden, nimmt sie einen unmöglichen Verlauf, besonders bei den Systemen mit CH_3OH. Es wurden 10 weitere Systeme mit CH_3OH nach VAN LAAR berechnet, u. dabei offensichtlich unzutreffende Resultate erhalten. Eine der Hauptursachen ist zweifellos die Assoziation des CH_3OH. Die einfache Formel von RAOULT-VAN'T HOFF führt in keinem Fall zu einem mit dem Experiment unvereinbaren Resultat. — Das von Vff. festgestellte allgemeine Verh. des Dekahydronaphthalins stimmt mit der Angabe von LEROUX (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 674 [1904]) überein. (Monatshefte f. Chemie **46**. 483—97. Wien, Univ.) BUSCH.

Edward de Barry Barnett und **Marcus Aurelius Matthews**, *Über Alkylanthracene und „Transannulartautomerie“.* Die bekannte Tautomerie des Anthranols u. Anthrons sowie des Anthramins u. seiner Iminform, welche auf der Wanderung eines H quer über den Ring hinweg beruht, bezeichnen Vff. als „*Transannulartautomerie*“. Es war nicht unwahrscheinlich, daß sich ein ähnlicher Vorgang auch bei den *meso-Alkylanthracenen* wiederfinden würde, z. B. beim 9-Methylanthracen im Sinne der Formeln I u. II. ($X = C_6H_4$). Diese Annahme hat sich in der Tat als zutreffend erwiesen. Alle meso-Alkylanthracene reagieren sehr leicht mit Br. Im ersten Stadium entstehen immer *9-Alkyl-10-bromanthracene,* erkenntlich an der Unfähigkeit zur B. quartärer Salze mit Pyridin. Das 9-Methylderiv. liefert bei weiterer Bromierung Verb. V., deren Konst. aus der Oxydation zu Anthrachinon, der B. eines M o n o pyri-

diniumsalzes u. der Überführung in VI. folgt. Da direkte Bromierung im CH_3 als ausgeschlossen gelten darf, bleibt nur der Weg über III. (transannulare Tautomerisierung) u. IV. übrig. Bei noch energischerer Bromierung bildet sich das *Tetrabromid* VII., dessen Konst. sich daraus ergibt, daß das durch Einw. von sd. alkoh. KOH entstehende braune Prod. (wahrscheinlich VIII., nicht zu reinigen) von CrO_3 in Eg. zu 2,3-Dibromanthrachinon oxydiert wird. — Die anderen untersuchten 9-Alkylanthracene lieferten keine Anhaltspunkte für das Eintreten transannularer Tautomerisierung, indem sie bei energ. Bromierung in die *Tetrabromide* IX. übergehen. Letztere werden von sd. alkoh. KOH in *9-Alkyl-2,3,10-tribromanthracene* übergeführt u. diese wieder zu 2,3-Dibromanthrachinon oxydiert. — Sodann wird durch Synthese bewiesen, daß der von Anschütz (Liebigs Ann. **235**. 305 [1886]) als *9,10-Dimethyl-9,10-dihydroanthracen* beschriebene KW-stoff in Wirklichkeit *9,10-Dimethylanthracen* ist, was auch dem hohen F., der B. eines Pikrats u. der von Scholl u. Seer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 330; C. **1922**. I. 1404) erwiesenen leichten Dehydrierbarkeit des Dihydroanthracens durch $AlCl_3$ durchaus entspricht. Das Dibromsubstitutionsprod., von Anschütz als *9,10-Dimethyl-9,10-dibromdihydroanthracen* aufgefaßt, ist jetzt nach X. zu formulieren, da es zu Anthrachinon oxydiert wird u. ein Dipyridiniumsalz liefert. X. bildet sich wieder — analog V. — infolge transannularer Tautomerisierung, welche in diesem Falle zweimal eintritt. X. ist stabil gegen Br u. gibt auch bei energ. Einw. kein Tetrabromid. — Das *9-Methyl-10-phenylanthracen* schließt sich dem vorigen Beispiel an, indem es zu XI. bromiert wird. Mehr Br bewirkt Verharzung. — *9,10-Diphenylanthracen* schließlich liefert ein *Tetrabromid*, wahrscheinlich XII. — Auch die Halogenierung des Toluols u. ähnlicher Verbb. im CH_3 dürfte auf einem der transannularen Tautomerisierung entsprechenden Vorgange beruhen.

I. X<|>X mit C·CH_3 oben, CH unten; II. X<>X mit C:CH_2 oben, CH_2 unten; III. X<>X mit C:CH_2 oben, H·C·Br unten; IV. X<>X mit Br·C·CH_2Br oben, H·C·Br unten

V. X<|>X mit C·CH_2Br oben, C·Br unten; VI. X<|>X mit C·CH_2(OH) oben, C·Br unten; VII. X<|>$C_6H_4Br_4$ mit C·CH_2Br oben, C·Br unten; VIII. X<|>$C_6H_2Br_2$ mit C·CH_2Br oben, C·Br unten

IX. X<|>$C_6H_4Br_4$ mit C·R oben, C·Br unten; X. X<|>X mit C·CH_2Br oben, C·CH_2Br unten; XI. X<|>X mit C·CH_2Br oben, C·C_6H_5 unten; XII. X<|>$C_6H_4Br_4$ mit C·C_6H_5 oben, C·C_6H_5 unten

Versuche. *9-Methyl-10-bromanthracen*, $C_{15}H_{11}Br$. Aus 9-Methylanthracen u knapp 1 Br_2 in CS_2 (Kältemischung). Gelbe Nadeln aus A., dann Bzl., F. 173°. — *ω,10-Dibrom-9-methylanthracen*, $C_{15}H_{10}Br_2$ (V.). Ebenso mit der doppelten Menge B Gelbe Nadeln aus CS_2, F. 200°. *Pyridiniumsalz*, $C_{20}H_{15}NBr_2$, F. 232° (Zers.). — *ω-Acetoxy-9-methyl-10-bromanthracen*, $C_{17}H_{13}O_2Br$. Aus V. mit Na-Acetat in sd. E Gelbe Nadeln aus Eg., F. 167°. — *ω-Oxy-9-methyl-10-bromanthracen*, $C_{15}H_{11}OBr$ (VI Aus dem vorigen mit sd. alkoh. KOH. Gelbliche Nadeln aus Bzl., F. 229° nach Dunke färbung bei 200°. — *ω,10-Dibrom-9-methylanthracentetrabromid*, $C_{15}H_{10}Br_6$ (VII.). A 9-Methylanthracen u. 4Br_2 in CS_2. Nadeln aus Bzl.-Leichtbzn., F. 140° (Zers.). — *9-Äthyl-10-bromanthracen*, $C_{16}H_{13}Br$. Darst. analog. Gelbe Nadeln aus A., F. 104°. — *Tetrabromid*, $C_{16}H_{13}Br_5$ (nach IX.), Nadeln aus Bzl.-Leichtbzn., F. 177° unter Gasentw. — *9-Äthyl-2,3,10-tribromanthracen*, $C_{16}H_{11}Br_3$, gelbe Nadeln aus Pyridin, dann Eg., F. 169 — *9-Isopropylanthracen*, $C_{17}H_{16}$. Aus Anthron u. i-C_3H_7MgBr in Ä. Aus CH_3OH F. 76°, blau fluorescierend. — *10-Bromderiv.*, $C_{17}H_{15}Br$, gelbliche Nadeln aus A., F. 97°. — *Tetrabromid*, $C_{17}H_{15}Br_5$ (nach IX.), Nadeln, F. 163° (Zers.). — *9-Isopropyl-2,3,10-tribromanthracen*, $C_{17}H_{13}Br_3$, gelbe Nadeln aus Pyridin oder Eg., F. 210°. — *9-Isoamyl-10-bromanthracentetrabromid*, $C_{19}H_{19}Br_5$ (nach IX.), Nadeln aus Bzl.-Leichtbzn., F. 16 (Zers.). — *9-Isoamyl-2,3,10-tribromanthracen*, $C_{19}H_{17}Br_3$, seidige Nadeln aus Eg. od Pyridin, F. 121°. — *9,10-Dimethylanthracen*, $C_{16}H_{14}$. Aus 9-Methylanthron u. CH_3Mg

in sd. Ä. Gelbe Nadeln aus Pyridin, F. 181°. *Pikrat*, violettrot, F. 175—176° (Zers.). — *ω,ω'-Dibromderiv.*, $C_{16}H_{12}Br_2$ (X.), gelbe Nadeln aus Bzl., bei 315° Dunkelfärbung, kein F. *Dipyridiniumsalz*, $C_{26}H_{22}N_2Br_2$, gelbliche Nadeln aus A.-Ä., beim Erhitzen Zers. *Pikrat*, $C_{38}H_{26}O_{14}N_8$, aus W., F. 247° (Zers.), swl. in W. — *9-Methyl-10-phenylanthracen*, $C_{21}H_{16}$. Aus 9-Methylanthron u. C_6H_5MgBr oder (weniger gut) aus 9-Phenylanthron u. CH_3MgJ. Blaßgelbe Tafeln aus Eg. (+ etwas Acetanhydrid), dann A.-Methyläthylketon, F. 112°. — *ω-Bromderiv.*, $C_{21}H_{15}Br$ (XI.), gelbe Nadeln aus Bzl.-Leichtbzn., F. 177°. — *9,10-Diphenylanthracen.* Aus 9-Phenylanthron u. C_6H_5MgBr. Krystalle aus Pyridin-Acetanhydrid, dann Bzl., F. 241—243°. — *Tetrabromid*, $C_{26}H_{18}Br_4$ (XII.), Krystalle aus Bzl.-Leichtbzn., F. 160° unter Gasentw. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1429—38. London, Sir John Cass Techn. Inst.) Lindenbaum.

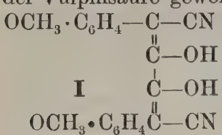
A. Schaarschmidt und **H. Lewyeff**, *Über Schwefelungs- und Oxydationsprodukte von Methylanthrachinonen.* Vff. versuchten, die Konst. des S-haltigen Küpenfarbstoffs „*Cibanon-Orange R*“ (D. R. P. 209 232) aufzuklären. Die Analyse ergab, daß auf 1 Mol. *2-Methylanthrachinon* 1 Atom S kommt. Red.- u. Oxydationsverss. ergaben kein positives Ergebnis. Die Oxydation des 2-Methylanthrachinons mit Persulfat in schwefelsaurer Lsg. lieferte 2 alkaliunl. *Verbb.* $C_{15}H_8O_2$, F. 172° u. 164°. Letztere kann durch Umkrystallisieren aus Eg. in das höher schmelzende Prod. verwandelt werden. Nach dem Verh. beider Körper kann Dimorphie angenommen werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 48. Berlin, Techn. Hochsch.) Kindscher.

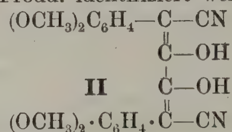
R. Eder und **O. Manoukian**, *Untersuchungen über Derivate des β-Methylanthrachinons.* VIII. *Bromierung des 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinons.* (VII. vgl. Helv. chim. Acta **9**. 51; C. **1926**. I. 2470.) Während sich beim Methyl- u. 1-Chlormethylanthrachinon leicht 2Br in das CH_3 einführen lassen, nimmt das CH_3 im *1,8-Dinitro-2-methylanthrachinon* ebenso wie im 1-Nitro-2-methylanthrachinon (Locher, Dissert. Zürich [1925]) auch bei großem Br-Überschuß nur 1 Br auf. Das NO_2 stellt offenbar ein Hindernis dar. Die Konst. wurde durch Oxydation der CH_2Br-Gruppe zu CO_2H festgestellt. Verss., die NO_2-Gruppen zu reduzieren oder das Br gegen OH auszutauschen, gaben keine befriedigenden Resultate. — *1,8-Dinitro-2-[brommethyl]-anthrachinon*, $C_{15}H_7O_6N_2Br$. Dinitromethylanthrachinon wird in sd. Nitrobenzol gel., auf 170° abgekühlt, sehr langsam Lsg. von Br in Nitrobenzol zugetropft (Temp. nie über 180°!), noch einige Stdn. bei dieser Temp. belassen, mit A. gefällt. Mkr. schwach gelbliche Prismen aus Eg., Xylol, Nitrobenzol, F. 249—250°. Wird beim Kochen mit Ag_2O nicht verändert, während alkoh. NaOH schon das Br-freie Ausgangsmaterial angreift. Mit K-Acetat in sd. Eg. entstehen sehr wenig rote Kryställchen. Toluolsulfamid greift auch die NO_2-Gruppen an. Red. vor der Verseifung führt zu Br-freien, nicht krystallisierenden Prodd. Mit konz. H_2SO_4 entstehen dunkelviolette, in Soda tiefviolett l. Prodd., vielleicht eine 1-Amino-3-brom-8-nitroanthrachinon-2-carbonsäure (vgl. Locher l. c.). — *1,8-Dinitroanthrachinon-2-carbonsäure.* Nach D. R. P. 229394 in die Lsg. des vorigen in sd. 70%ig. HNO_3 langsam CrO_3 eintragen, längere Zeit kochen, mit W. fällen. F. 291—292°. Wurde zum Vergleich aus 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinon nach demselben Verf. dargestellt. (Helv. chim. Acta **9**. 676—78.) Lindenbaum.

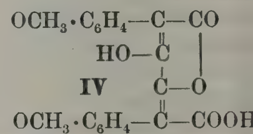
R. Eder und **O. Manoukian**, *Untersuchungen über Derivate des β-Methylanthrachinons.* IX. *Über die Einwirkung von Sulfit auf 1,5- und 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinon.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Da nach Fierz-David (D. R. P. 399741; C. **1924**. II. 1514) 1-Nitro-2-methylanthrachinon von Sulfit nicht in die entsprechende Sulfonsäure übergeführt, das NO_2 also durch das benachbarte CH_3 geschützt wird, haben Vff. das Verh. des *1,5-* u. *1,8-Dinitro-2-methylanthrachinons* gegen sd. Sulfitlsg. untersucht. Während das 1,8-Deriv. in einigen Stdn. gel. wird, bleibt das 1,5-Deriv. auffallenderweise unangegriffen. Man kann dies Verh. vorteilhaft benutzen, um aus dem Dinitrierungsgemisch (vgl. 4. Mitt.) das 1,5-Deriv. rein zu isolieren. So lieferten 4 g Gemisch nach 8—10-std. Kochen mit 20%ig. Sulfitlsg. 3 g 1,5-Deriv. vom F. über 325°. Aus

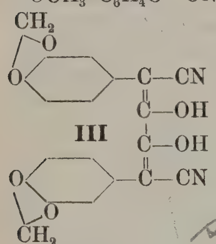
Eg., F. 330—345° (Zers., je nach Schnelligkeit des Erhitzens). (Helv. chim. Acta 9. 679. Zürich, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

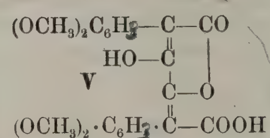
Arnaldo Piutti und **F. P. Mazza**, *Synthesen einiger Oxyalkylderivate der Vulpinsäure.* Für die Herst. von Oxyalkylderivv. der *Vulpinsäure* benutzten Vff. die Synthese von Volhard (Liebigs Ann. **282**. 1), indem sie statt vom Benzylcyanid vom *Methoxybenzyl-*, *Veratryl-* u. *Piperonylcyanid* ausgingen u. diese Verbb. mit *Diäthyloxalat* bei Ggw. von Na-Äthylat in Rk. brachten. Die dabei entstandenen Dinitrile **I, II, III** gaben bei Verseifung mit verd. H_2SO_4 oder HCl die Pulvinsäuren **IV, V** u. **VI** u. die drei Lactone, die mit methylalkoh. KOH die entsprechenden Methylester bildeten. Die substituierten Pulvin- u. *Vulpinsäuren* sind gut krystallisierte, gelbe, sehr stabile Verbb. von eigentümlichem, reizendem Geruch, l. in A., Ä., Bzl., ll. in Chlf., Essigester, wl. in W. Von den substituierten Vulpinsäuren wurden die Benzoyl- u. Acetylderivv. sowie die Piperidinsalze hergestellt. Doch konnte keine dieser Verbb. mit den von Vff. früher bei Unters. der Flechte Lepraria Chlorina (Sand in Taufers) gleichzeitig mit der Vulpinsäure gewonnenen Prodd. identifiziert werden.

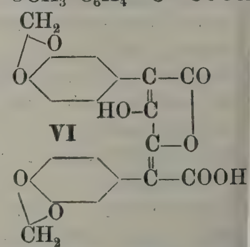

I


II

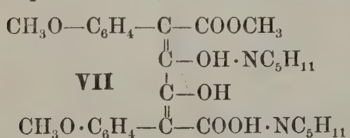

IV


III


V


VI

see errata p. 3440


VII

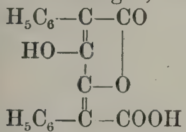
Methoxybenzylcyanid, aus dem Chlorid mit KCN, Tafeln, F. 68°. — *Dimethoxydiphenylketipinsäuredinitril*, **I**, aus vorstehender Verb., Na-Äthylat u. wasserfreiem Diäthyloxalat, aus Nitrobenzol gelbes Krystallpulver, bei 190° Bräunung, F. 250° unter Zers., unl. in W., wl. in Essigsäure. — *Dimethoxypulvinsäuredilacton* aus vorst. Verb. mit 50%ig. H_2SO_4, gelbe Substanz. — *Dimethoxypulvinsäure* (**IV**), aus vorst. Verb. mit 5%ig. Na_2CO_3, aus A. gelbe Tafeln, F. 195°. — *Dimethoxypulvinsäuremethylester* (*Dimethoxyvulpinsäure*) aus Dimethoxypulvinsäuredilacton mit methylalkoh. KOH aus A. + Essigester gelbe Blättchen, F. 121°, l. in A., Bzl., ll. in Aceton, Chlf. — *Piperidinsalz* (**VII**), gelbe Nädelchen, F. 98°. — *Acetylderiv.* mit $(CH_3COO)_2$, aus Essigsäure schwach gelbe Krystalle, F. 111°. — *Benzoylderiv.*, gelblichweiße Krystalle aus Essigsäure u. darauf aus A., F. 151°.

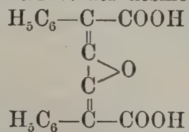
Veratrylcyanid, $Kp._{15}$ 232—235°. — **II**, aus vorst. Verb. wie bei der entsprechenden Dimethoxyverb., aus Essigsäure u. Amylalkohol mikrokrystall. Pulver, F. 204°. — *Tetramethoxypulvinsäuredilacton.* — *Tetramethoxypulvinsäure* (**V**), dunkelgelbe Tafeln aus CH_3OH, F. 160°, l. in den gewöhnlichen Lösungsmm., wl. in Ä. u. PAe. — *Methylester* (*Tetramethoxyvulpinsäure*), citronengelbe Schuppen, F. 97°, l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmm. — *Piperidinsalz* aus A. durch Fällung mit Ä., F. 93°. — *Acetylderiv.*, gelbliche Nadeln aus A., F. 103°. — *Benzoylderiv.*, seidenglänzende Nadeln aus Essigsäure, F. 134°.

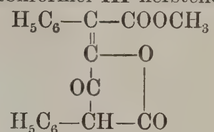
Piperonylcyanid, aus dem *Chlorid* in absol. alkoh. Lsg. mit reinem, trocknem KCN

Kp. (im Kathodenvakuum) 180—190°. — **III**, kleine gelbe Krystalle aus Anilin, F. 225° unter Zers. — *Dimethylentetroxypulvinsäuredilacton* aus vorst. Verb. mit 30°/₀ig. HCl. — *Dimethylentetroxypulvinsäure* (**VI**), gelbbraune Tafeln abwechselnd aus A. u. Essigester, F. 167°. — *Methylester* (*Dimethylentetroxyvulpinsäure*), glänzende gelbe Blättchen aus Essigsäure, F. 103°, l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmm. — *Piperidinsalz*, gelbliche Nädelchen, F. 101°. — *Acetylderiv.*, F. 122°. — *Benzoylderiv.* (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. [Napoli] [3] **31**. 148—55. 1925. Neapel, Univ.) LEHMANN.

Franc. Paolo Mazza, *Konstitution und physikalische Eigenschaften der Vulpinsäure.* Die Konst. der *Vulpinsäure* ist durch die Synthese von VOLHARD (vgl. voriges Ref.) nicht geklärt, da der Austritt von 1 Mol. H_2O sowohl zwischen einer Carboxyl- u. Hydroxyl-, als auch zwischen 2 Hydroxylgruppen vor sich gehen kann. Im ersten Falle ergibt sich die von SPIEGEL angenommene Struktur (I) einer Hydroxylactocarbonsäure, im zweiten Falle die von VOLHARD vertretene Glycidformel **II**. Eine endgültige Entscheidung für eine der beiden Formeln war noch nicht getroffen. Mit sehr reinen, aus Lepraria Chlorina gewonnenen Präparaten von Vulpinsäure wurden die Konst.-Bestst. vom Vf. fortgesetzt. Falls die sauren Eigenschaften von einem enol. OH abhängen, müßte man Derivv. der desmotropen Ketonformel **III** herstellen

I 

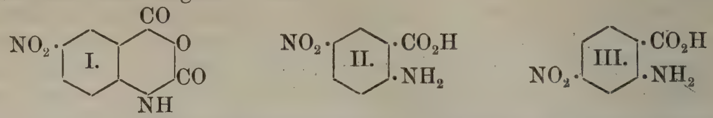
II 

III 

können. Kryoskop. Mol.-Gew.-Bestst. in Bzl. ergaben den Wert 319,9 (berechnet 322), der zugunsten der Lacton- u. Ketonformel spricht, da die Hydroxylverbb. in Bzl. leicht polymerisieren. In Lsg. von CH_3OH ist die Vulpinsäure nicht dissoziiert; in wss. Lsg. verhält sie sich wie eine sehr schwache Säure, $K. = 49{,}4 \cdot 10^{-7}$ bei 25°. Für das Na-Salz ergibt sich die Differenz der Leitfähigkeiten $\Delta_{1024-32} = 18{,}6$. — *Monobenzoylderiv. der Vulpinsäure*, schwach gelbliche, seidenglänzende Nadeln aus CH_3OH, F. 171°. — *Phenylurethanderiv.*, mit Phenylisocyanat bei 165°, seidige, gelbe Nädelchen aus A., F. 237°. — Die B. dieser Verbb. beweist die Unmöglichkeit der Formel **II**. Das OH erleidet jedoch durch Einw. acylierender Reagenzien oder in alkal. Lsg. bei bestimmten Tempp. eine enol. Umwandlung, was durch B. des *Semicarbazons*, gelbe, mikrokrystallin. Verb., F. 175°, bestätigt wird. Die Best. der Mol.-Refr. in Lsgg. von A., Chlf., Bzl. ergab zwar etwas erhöhte Werte, die aber immer noch niedriger als die für die Enolform berechneten waren, während die Brühlsche Differentialmethode in alkoh. Lsg. von Na-Äthylat zu Werten führte, die mit der Enolform in Einklang zu bringen sind. In wss. Lsg. zeigte sich mit anwachsender Verdünnung ein Steigen der Mol.-Refr. Das Absorptionsspektrum in Chlf.-Lsg. (Ketoform) besteht aus zwei Banden, in Lsgg. von Na-Äthylat (Enolform) aus drei. In wss. Lsgg. zeigt sich mit steigender Verdünnung ein Anwachsen der Enolisierung; hier liegt ein allelotropes Gemisch beider Formen vor. Die DE. wurde nach der Drudeschen Methode bei einer Frequenz von $400 \cdot 10^6$ pro Sek. u. $\lambda = 73{,}8$ cm zu 3,79 bestimmt. Die Vulpinsäure zeigt keine anomale Absorption elektr. Wellen, enthält also in festem Zustand kein freies OH. Eine schwache Absorption zeigte sich nach Erwärmen auf eine Temp. 50° über den F. hinaus. Der Vulpinsäure ist also Formel **I** zuzuschreiben. Nur unter bestimmten physikal. Bedingungen (Temp.) oder bei Einw. OH-haltiger Lösungsmm. tritt teilweise Enolisierung ein. (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. [Napoli] [3] **31**. 182—90. 1925. Neapel, Univ.) LEHMANN.

H. Rupe und **Leo Kersten**, *Über 5- und 6-Nitroisatin.* Für das schon von BAEYER dargestellte u. allgemein als *5-Nitroisatin* angesehene Nitrierungsprod. des Isatins vom F. 226—230° fehlt bisher der Konst.-Beweis. Vff. haben diese Lücke ausgefüllt, ebenso für das von RUPE u. STÖCKLIN (Helv. chim. Acta **7**. 566; C. **1924**. II.

39) dargestellte Isomere vom F. 244°. Die Auffassung des letzteren als *6-Nitroisatin* hat sich als richtig erwiesen. Vff. haben dasselbe Verf. benutzt, mit dem Kolbe das Isatin zur Isatosäure abgebaut hat.



V e r s u c h e. *5-Nitroisatosäureanhydrid*, $C_8H_4O_5N_2$ (I.). Aus Baeyerschem Nitroisatin u. CrO_3 in Eg. bei 50—70°, dunkelgrüne Lsg. mit W. verdünnen. Hellgelbe Schüppchen aus A., Nadelrosetten aus Eg., F. 244°. Liefert mit sd. konz. HCl (20 Stdn.) *5-Nitroanthranilsäure* (II.), gelbe Nädelchen aus A., F. 263°, womit die Konst. der Baeyerschen Verb. als *5-Nitroisatin* bewiesen ist. Bei dem Vers., II. durch Diazork. in die 5-Nitrosalicylsäure überzuführen, wurde CO_2 abgespalten u. *p-Nitrophenol* erhalten, ein weiterer Beweis für die Konst. des Nitroisatins. — *4-Nitroisatosäureanhydrid*, $C_8H_4O_5N_2$. Aus dem Nitroisatin von Rupe u. Stöcklin. Krystalle aus A., F. 245°. Wird von sd. konz. HCl noch langsamer zers. als obiges Isomere. Daher wurde mit konz. HCl u. Eg. $^1/_4$ Stde. gekocht. Erhalten *4-Nitroanthranilsäure* (III.), F. 264°. Diese liefert mit sd. Acetanhydrid *4-Nitroacetylanthranilsäure*, $C_9H_8O_5N_2$, blaßgelbe Nadeln aus Eg. + etwa W., F. 188°, ident. mit der von Seidel (Monatshefte f. Chemie **23**. 415 [1903]) dargestellten Verb. Diese wird direkt u. sehr glatt erhalten, wenn man bei der CrO_3-Oxydation des Nitroisatins Acetanhydrid zufügt. 5-Nitroisatin zeigt dieses Verh. nicht. — *4-Nitrosalicylsäure.* 4-Nitroanthranilsäure in 75%ig. H_2SO_4 diazotieren, dann kurz kochen. Aus verd. A., F. 235°. Wurde auch nach Seidel (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 4351 [1901]) dargestellt. Das Nitroisatin vom F. 244° ist also *6-Nitroisatin.* — Vff. teilen nebenbei mit, daß ihnen ebensowenig wie Borsche, Weussmann u. Fritzsche (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1149; C. **1924**. II. 967) die Überführung der *Nitroisonitrosoacetanilide*, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$ (*p-Deriv.*, F. 184°; *m-Deriv.*, F. 172°) in Nitroisatine nach dem Verf. von Sandmeyer gelungen ist. (Helv. chim. Acta **9**. 578—82. Basel, Univ.) Lindenbaum.

Stephen Hellicar Oakeshott und **Sydney Glenn Preston Plant**, *Einige Reaktionen der 1-p-Toluidin-cyclo-pentan-1-carbonsäure. Eine neue Carbazolsynthese.* Die Carbazolsynthese von Plant u. Facer (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2037; C. **1926**. I. 386), nach welcher aus 1-Anilino-cyclo-pentan-1-carbonsäure mit $NaOC_2H_5$ u. KOH Carbazol entsteht, kann entweder unter Öffnung des Cyclopentanringes u. B. des zweiten Benzolkernes des Carbazols mit Hilfe des Carboxyls verlaufen, oder das Carbazol entsteht ausschließlich aus der Anilinogruppe. Die Frage läßt sich am Beispiel der *1-p-Toluidin-cyclo-pentan-1-carbonsäure* (I) entscheiden, indem entweder *3-Methylcarbazol* oder *3,6-Dimethylcarbazol* entstehen muß. p-Toluidin u. Cyclopentanoncyanhydrin geben kondensiert *1-p-Toluidin-1-cyan-cyclo-pentan*, welches über das *Amid* **I** liefert. Hieraus entsteht mit KOH u. $NaOC_2H_5$ *3-Methylcarbazol.* **I** verliert über den F. erhitzt p-Toluidin u. H_2O u. gibt das *Lacton* der *1,1'-Oxycyclopentan-1'-carboxylyl-p-toluidin-cyclo-pentan-1-carbonsäure* (II).

$$\text{I}\quad \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ | \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} COOH \\ NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix} \qquad \text{II}\quad \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ | \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} CO\cdot O \\ N\cdot CO \\ | \\ C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ | \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$$

V e r s u c h e. Aus Cyclopentanon u. p-Toluidin in Eg. mit KCN *1-p-Toluidin-1-cyan-cyclo-pentan*, $C_{13}H_{16}N_2$, aus PAe., F. 55°, *Nitrosamin*, aus Methylalkohol, F. 58°. Mit k. konz. H_2SO_4 entsteht bei 2-tägigem Stehen das *Amid*, aus verd. Methylalkohol, F. 120°. *Nitrosamin*, aus verd. Methylalkohol, F. 132°. Aus dem Amid durch Kochen mit konz. HCl *1-p-Toluidin-cyclo-pentan-1-carbonsäure*, $C_{13}H_{17}O_2N$ (I), aus Bzl. + PAe., F. 144°, *Nitrosamin*, F. 114° (Zers.). Beim Erhitzen über den F.

entsteht aus I das *Lacton* der *1,1'-Oxy-cyclo-pentan-1'-carboxylyl-p-toluidin-cyclo-pentan-1-carbonsäure*, $C_{19}H_{23}O_3N$ (II), aus PAe., F. 151°. Aus I mit KOH u. $NaOC_2H_5$ *3-Methylcarbazol* vom F. 207°, *Pikrat*, F. 179°. 3-Methylcarbazol entsteht ebenfalls durch Erhitzen einer Lsg. von 6-Methyltetrahydrocarbazol (aus p-Tolylhydrazin u. Cyclohexanon) mit S in reinem Chinolin. Ferner aus 4-Methyl-cyclo-hexanon u. p-Tolylhydrazin *4-Methyl-cyclo-hexanon-p-tolylhydrazon* u. hieraus mit verd. H_2SO_4 *3,6-Dimethyltetrahydrocarbazol*, $C_{14}H_{17}N$, aus PAe., F. 112°. Hieraus wie oben *3,6-Dimethylcarbazol*, F. 219°, *Pikrat*, F. 192°. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1210 bis 1213. Oxford, Dyson Perrins Lab.) TAUBE.

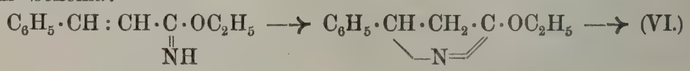
P. Pfeiffer und **O. Angern**, *Über eine Verbindung von Veronal mit Pyramidon.* II. (I. vgl. PFEIFFER, Ztschr. f. physiol. Ch. **146**. 98; C. **1925**. II. 1966.) Bei der B. der Molekülverb. aus *Pyramidon* u. *Veronal* (l. c.) spielt die $(CH_3)_2N$-Gruppe keine Rolle. Auch Acetylaminoantipyrin u. Antipyrin geben Molekularverbb. mit Veronal. Die Schmelzpunktskurve der Acetylaminoantipyrin-Veronal-Gemische zeigt ein Maximum bei den Molekulargemischen 1 : 1. Die Schmelzpunktskurve von Antipyrin u. Veronal besitzt auf dem vom reinen Veronal ausgehenden Ast einen Knick, der in Kombination mit der Lage der Auftaukurve die Existenz einer homogen schmelzenden Verb. 1 : 1 erkennen läßt. Die durch Zusammenschmelzen erhaltene Verb. aus 1 Mol. Acetylaminoantipyrin + 1 Mol. Veronal krystallisiert aus A. in Nädelchen vom F. 169—169,5°. Veronal krystallisiert aus Dimethylanilin unverändert wieder aus u. vereinigt sich nicht mit Michlerschem Keton. *Sarkosinanhydrid* bildet mit Veronal eine Verb. (I) . Plattenförmige Krystalle, beginnen bei 130—131° zu

$$\text{I}\quad CH_3\cdot N{<}{\substack{CO-CH_2\\ CH_2-CO}}{>}N\cdot CH_3,\qquad 2\,(C_2H_5)_2C{<}{\substack{CO-NH\\ CO-NH}}{>}CO$$

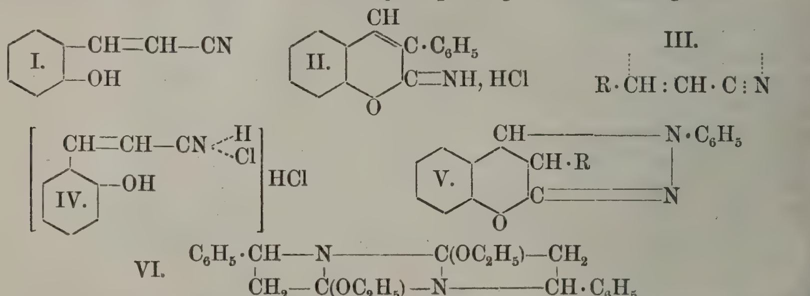
schmelzen, bei 151° durchgeschmolzen. Benzanilid gibt ein negatives Resultat, ebenso Cinnamylidenbenzalaceton u. Tetramethyldiaminobenzophenon. Beim Veronal gehen die Restaffinitäten von den H-Atomen der NH-Gruppen aus, die sich wahrscheinlich koordinativ an die Säureamidgruppen des Pyramidons, Antipyrins u. Sarkosinanhydrids binden. Das N,N'-Diäthylveronal u. $(C_6H_5)_2NCH_3$ geben keine Molekülverbb. mit Sarkosinanhydrid u. Antipyrin, dagegen *Diphenylamin*. Die Verb. aus 1 Mol. Sarkosinanhydrid u. 1 Mol. $(C_6H_5)_2NH$ krystallisiert aus wenig A. in Nadeln. F. 92—93°. Verb. aus $1^1/_2$ Mol. Sarkosinanhydrid u. 1 Mol. $(C_6H_5)_2NH$, Prismen. F. 92—93°. Verb., aus 1 Mol. Sarkosinanhydrid u. $1^1/_2$ Mol. $(C_6H_5)_2NH$, Nadeln vom F. 92—93°. *Phenole* vereinigen sich mit Glycinanhydrid u. Antipyrin ebenfalls zu Mol.-Verbb., dagegen nicht die Phenoläther (Anisol, Naphthylmethyläther), Menthol, $(C_6H_5)_3CH$, $(NO_2\cdot C_6H_4)_3CH$, Carbazol, β-Naphthylamin u. o-Phenylendiamin. Pyramidon ist indifferent gegen Benzimidazol. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 276—89. Bonn, Univ.) GUGGENHEIM.

J. Houben und **E. Pfankuch**, *Über Iminolactone und Salze ungesättigter Nitrile.* Die Rk. von OH- u. CN-Gruppen unter dem Einfluß von Halogenwasserstoff, die bei primären u. sekundären Alkoholen u. Phenolen zur B. von Iminoäthern führt, findet auch statt, wenn beide Gruppen dem gleichen Mol. angehören u. das Hydroxyl in δ-Stellung zur CN-Gruppe steht. Unter intramolekularer Anlagerung u. Ringbildung entstehen *Imino-δ-lactone.* So führt die Einw. von HCl auf Ä.-Lsgg. von *Melilotsäurenitril*, *Cumarsäurenitril* (I) u. *α-Phenylcumarsäurenitril* zur B. der Chlorhydrate des *Iminomelilotins*, *Cumarimins* u. des *3-Phenylcumarimins* (II). Während sich das Iminomelilotinchlorhydrat mit W. äußerst leicht zersetzt, kommt dem Cumariminchlorhydrat, wohl infolge der Anwesenheit der Doppelbindung, eine auffallende Beständigkeit gegenüber W. u. Säuren selbst in der Wärme zu. Cumarsäurenitril zeigt ausgesprochene Halochromie. Das mit HCl entstehende Salz ist intensiv gelb gefärbt u. enthält 2 Moll. HCl auf 1 Mol. Nitril. Ähnliche Prodd. bilden sich mit HBr u. H_2SO_4. Ebenso reagieren *Methyläthercumarsäurenitril*, *p-Methoxy-*

zimtsäurenitril u. *Zimtsäurenitril*; letzteres bildet ein farbloses Monochlorhydrat. Nicht dagegen reagieren unter gleichen Bedingungen *Crotonnitril, Cinnamenylacrylsäurenitril, o-Chlor-* u. *o-Nitrozimtsäurenitril* u. *α-Phenylzimtsäurenitril.* Daraus läßt sich schließen, daß in dem System **III** das N-Atom dann über Restaffinitäten verfügt, die es zur Säureaddition befähigen, wenn R durch einen valenzbeanspruchenden Rest (Phenyl) ersetzt ist, der einen Teil der Restvalenzen des benachbarten C-Atoms bindet. Negative Substituenten in R verhindern die Salzbildung infolge Absättigung aller Restaffinitäten innerhalb des Moleküls, während Gruppen mit eigenen Restvalenzen (OH, OCH_3) dem Komplex als solchem die Möglichkeit zur Bindung eines weiteren Mols Säure geben (**IV**). Die Phenylhydrazone des Cumarins u. 3-Phenylcumarins geben mit Oxydationsmitteln die Knorrsche Pyrazolinrk., was zur Annahme der Formel **V** u. zur Bezeichnung als *Cumar-* bezw. *3-Phenylcumarpyrazolin* berechtigt. Das Cumarpyrazolin (Cumarinphenylhydrazon von Tiemann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 1666 [1886]) existiert in zwei durch Farbe u. Krystallform verschiedenen Formen. — Die Einw. von HCl u. A. auf *Zimtsäurenitril* ergibt das Chlorhydrat des *Äthyl-α-iminocinnamyläthers.* Der freie Iminoäther dimerisiert sich zu einem isolierbaren Prod., dem Vf. die Konst. **VI** beilegt. Es entsteht durch intramolekulare Anlagerung der Iminogruppe an die Doppelbindung der Seitenkette, entsprechend der Pyrazolinumlagerung, u. nachfolgende Dimerisation oder Assoziation nach folgendem Schema:



Mit Mineralsäuren entstehen daraus die Salze des *β-Phenyl-β-aminopropionsäureesters,* die beim Kochen mit W. unter NH_3-Abspaltung *Zimtsäureester* geben.

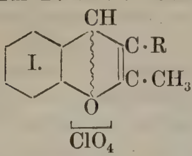
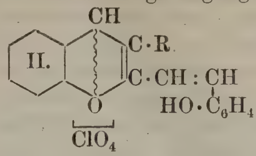
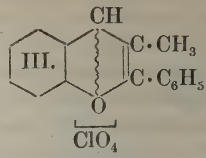
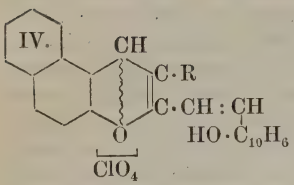
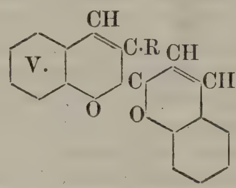
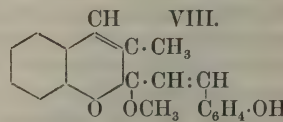
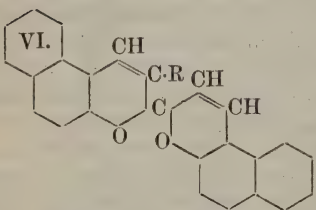
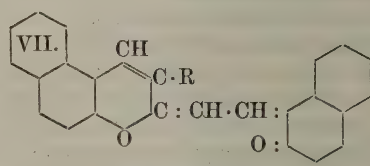


V e r s u c h e. *Acetyl-o-cumarsäurechlorid,* $C_{11}H_9O_3Cl$, aus Lg., F. 54°, aus Acetyl-o-cumarsäure u. Thionylchlorid unter Erwärmen. — *Amid,* $C_{11}H_{11}O_3N$, aus W., F. 123—125°. — *Nitril,* $C_{11}H_9O_2N$, aus verd. A. oder CCl_4, F. 68—69°. — *o-Cumarsäurenitril,* C_9H_7O N(**I**), aus vorigem mit 2-n. NaOH, meist schwach gelbe Nadeln aus W. oder A., F. 125—126°. Mit $FeCl_3$ in wss. Lsg. blaugrüne Färbung; in konz. H_2SO_4 mit rotgelber Farbe u. grüner Fluorescenz l. — *Acetylmelilotsäureamid,* $C_{11}H_{13}O_3N$, aus Melilotsäureamid, Acetanhydrid u. Pyridin in der Kälte, aus W. oder Bzl., F. 68 bis 70°. — *Nitril,* $C_{11}H_{11}O_2N$, $Kp._{1,3}$ 144°, erstarrt beim Stehen oder Impfen zu Krystallen, F. 60—61°. — *Melilotsäurenitril,* C_9H_9ON, $Kp._1$ 147—149°. — *m-Nitrobenzoylderiv.* $C_{16}H_{12}O_4N_2$, aus Eg., F. 164—165°. — *2-Imino-3-phenylcumarin,* $C_{15}H_{11}ON$ (**II**), F. 105—106°, aus α-Phenyl-o-cumarsäurenitril. — *Chlorhydrat,* beständig gegen W., beim Kochen Abscheidung von 3-Phenylcumarin vom F. 140—141°, mit wenig Alkali entsteht das freie Imin, Überschuß führt unter Isomerisierung zu Phenylcumarsäurenitril. — *Oxim,* $C_{15}H_{11}O_2N$, Zers. bei 195—200°, aus verd. A. gelbliche Nadeln. — *Phenylhydrazon* (*3-Phenylcumarpyrazolin*), $C_{21}H_{16}ON_2$, F. 146—147°, aus A. gelbe Krystalle, nicht acetylierbar, mit Oxydationsmitteln blauviolett-blau-Färbung. —

Hydrazon, $C_{15}H_{12}ON_2$, F. 108—110°. — *Semicarbazon*, $C_{16}H_{13}O_2N_3$, Zers.bei 210—213°, aus A. gelbes, krystallin. Pulver. — *Anthranilsäurederivat*, aus A., F. 180—185° unscharf, l. in Na_2CO_3-Lsg. — *Phenylcumarinsäurehydrazidin*, $C_{15}H_{15}ON_3$, aus A. gelbes Krystallpulver, F. 105—107°, beim Kochen mit Alkalien u. Säuren Spaltung zu Phenylcumarin. — *Cumarsäurenitrildichlorhydrat*, C_9H_7ON, 2 HCl (IV), gelbe Krystalle, mit W., Eg., u. Alkalien Entfärbung u. Dissoziation zu Nitril u. Säure. — *Cumarimindichlorhydrat*, C_9H_7ON, 2 HCl, aus vorigem bei Stehen, lange farblose Nadeln. — *Monochlorhydrat*, C_9H_7ON,HCl, beständig gegen W., beim Kochen mit Säuren langsame B. von Cumarin. Die freie Base läßt sich nicht rein darstellen. — *Cumarinphenylhydrazon* (*Cumarpyrazolin*), $C_{15}H_{12}ON_2$, F. 143—144°, tritt in einer goldgelben u. hellcitronengelben Form auf. Beide Formen geben die Pyrazolinrk. u. zeigen keine Schmelzpunktsdepression. — *Cumarinsemicarbazon*, $C_{10}H_9O_2N_3$, F. 218—220° (Zers.), gelbes, mikrokrystallin. Pulver. — *Iminomelilotinchlorhydrat*, C_9H_9ON, HCl, zähes Öl, leicht zersetzlich, mit W. B. von Melilotin. — *Verb.* $(C_9H_{11}O_2N)_x$, F. 164°, aus vorigem durch Lösen in Alkali u. Fällen mit Säure, halbfestes Öl, aus A. Krystalle; die Verb. zeigt den F. u. die prozentuale Zus. des Melilotsäureamids, ist aber wahrscheinlich dimolekular. — *o-Methoxyzimtsäurenitril*, $C_{10}H_9ON$, Kp. $_{0,7}$ 133—135°. — *Dichlorhydrat*, $C_{10}H_9ON$, 2 HCl, citronengelbes, hygroskop. Pulver, in W., A. u. Eg. unter Entfärbung l. — *p-Methoxyzimtsäurenitrildichlorhydrat*, $C_{10}H_9ON$, 2 HCl, orangegelb. — *Zimtsäurenitrilchlorhydrat*, C_9H_7N, HCl, farbloses, hygroskop. Pulver. Daraus bei mehrwöchigem Stehen *Äthyl-α-iminocinnamylätherchlorhydrat*, $C_{11}H_{13}ON$,HCl, beständig gegen W., beim Erwärmen Abscheidung von Zimtsäureester, mit Alkalien erfolgt Umlagerung in β-Phenyl-β-aminopropionsäureester. — *Verb.* $C_{22}H_{26}O_2N_2$ (VI), Nadeln, F. unscharf zwischen 100 u. 110°, aus dem Chlorhydrat durch Schütteln mit einer äther. K_2CO_3-Suspension. — *β-Phenyl-β-aminopropionsäureäthylester*, $C_{11}H_{15}O_2N$, $C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, Kp.$_{13}$ 155°, aus vorigem mit Mineralsäuren. — *Chlorhydrat*, l. in W., gibt beim Kochen mit Säure Zimtsäureester. — *Nitrat*, F. 163—165°. — *Pikrat*, F. 180—182°. — *m-Oxy-α-cyanzimtsäure*, $C_{10}H_7O_3N$, Zers. bei 230—235°, aus einer alkal. Lsg. von cyanessigsaurem K u. m-Oxybenzaldehyd in A., aus W. rhombische Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1594—1605. Berlin-Dahlem, Biolog. Reichsanstalt.) SIEBERT.

A. Löwenbein und **W. Katz**, *Über substituierte Spirodibenzopyrane.* Vff. haben gefunden, daß sich *α-Alkyl-β-ketonsäureester*, obwohl sie in α nur noch ein bewegliches H enthalten, unter der Einw. von HCl mit o-Oxyaldehyden zu *Benzopyryliumsalzen* kondensieren, indem die CO_2R-Gruppe des Esters abgespalten wird. Die Salze wurden durchweg als Perchlorate isoliert. Z. B. bilden sich aus Salicylaldehyd u. α-Alkylacetessigester Salze der Formel II., indem sich das zweifellos primär entstandene Salz I. infolge der Reaktionsfähigkeit des CH_3 mit einem zweiten Mol. Aldehyd kondensiert. Die Richtigkeit dieser Auffassung ergibt sich aus folgenden Tatsachen: 1. α-Alkylacetessigester erleiden unter gleichen Bedingungen für sich keine Ketonspaltung. 2. α-Alkylacetessigsäuremethyl- u. -äthylester geben mit Salicylaldehyd dasselbe Prod. 3. α-Methylbenzoylessigester liefert mit Salicylaldehyd das Salz III., indem die sekundäre Kondensation hier wegfällt. III. ist ident. mit dem nach DECKER aus Salicylaldehyd u. Propiophenon synthetisierten Prod. — Aus dem träger reagierenden β-Naphthol-α-aldehyd erhält man analog Salze der Formel IV. — Die aus der hydrolyt. Spaltung der Salze II. u. IV. hervorgehenden Pseudobasen sind nicht existenzfähig, sondern gehen unter innerer H_2O-Abspaltung in die *Spirodibenzopyrane* V. u. *Spirodinaphthopyrane* VI. über, welche von Säuren wieder zu den Salzen II. u. IV. aufgespalten werden. — Die Verbb. VI. sind dadurch ausgezeichnet, daß ihre farblosen Lsgg. in KW-stoffen beim Erwärmen von ca. 80° ab blauviolett werden. Die Färbung nimmt mit steigender Konz. u. Temp. zu, verschwindet beim Erkalten wieder, u. die Verbb. VI. werden nun unverändert zurückgewonnen. Vff. führen die

Erscheinung, die bei R = Benzyl am stärksten auftritt, auf eine Umlagerung zu den *β-naphthochinoiden Verbb.* VII. zurück. Die Verbb. V. zeigen diese Rk. nicht, offenbar weil zur B. von o-Benzochinonderivv. wenig Neigung besteht.

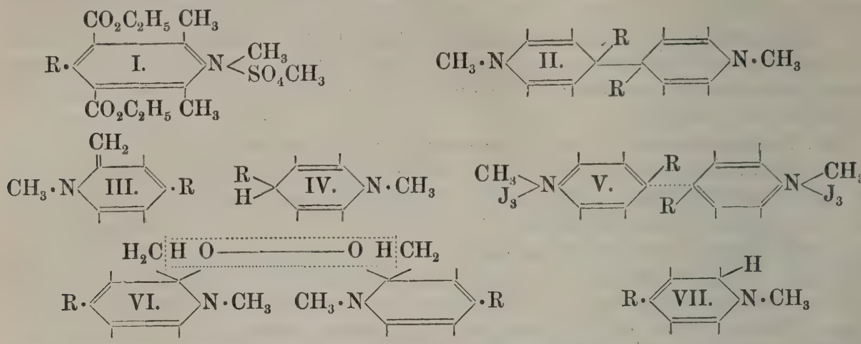
Versuche. *3-Methyl-2-[o-oxystyryl]-benzopyryliumperchlorat*, $C_{18}H_{15}O_6Cl$ (II., R = CH_3). Äther. Lsg. von 1 Mol. α-Methylacetessigester, 2 Moll. Salicylaldehyd u. 70%ig. $HClO_4$ mit HCl sättigen. Dunkle, lebhaft glänzende Krystalle aus Nitrobenzol oder HCO_2H, F. 243°. — *3-Methylspirodibenzopyran*, $C_{18}H_{14}O_2$ (V., R = CH_3). Voriges mit wasserfreiem Na_2SO_4 u. Ä. überschichten, vorsichtig konz. NH_4OH zugeben, bis zur Entfärbung schütteln. Weiße Nadeln aus PAe., F. 81°, ll. in A., Ä., Bzl., CS_2, wl. in Bzn., PAe. Lsg. in Eg. dunkelrot, in konz. H_2SO_4 orangefarbig. Mit A. + Spur HCl erfolgt Ringöffnung, mit $HClO_4$ fällt sodann voriges Salz aus. — *3-Methyl-2-methoxy-2-[o-oxystyryl]-α-chromen*, $C_{19}H_{18}O_3$ (VIII.). Aus dem vorigen mit einigen Tropfen konz. HCl in sd. CH_3OH. Krystalle aus Bzl.-Lg., F. 233°, ll. in Bzl., wl. in A., Lg. — *3-Benzyl-2-[o-oxystyryl]-benzopyryliumperchlorat*, $C_{24}H_{19}O_6Cl$ (II., R = $CH_2 \cdot C_6H_5$). Aus α-Benzylacetessigester. Aus Nitrobenzol oder HCO_2H, F. 234°. — *3-Benzylspirodibenzopyran*, $C_{24}H_{18}O_2$ (V., R = $CH_2 \cdot C_6H_5$), Krystalle aus Lg., F. 121°, ll. in A., Ä., Bzl., h. Lg., wl. in PAe. — *2-Phenyl-3-methylbenzopyryliumperchlorat*, $C_{16}H_{13}O_5Cl$ (III.). Aus α-Methylbenzoylessigester oder Propiophenon. Orangefarbige, violettglänzende Nadeln aus Eg., F. 177°. — *3-Methyl-2-[o-oxy-α-benzostyryl]-β-naphthopyryliumperchlorat*, $C_{26}H_{19}O_6Cl$ (IV., R = CH_3). Lsg. von β-Naphthol-α-aldehyd, α-Methylacetessigester u. $HClO_4$ in konz. HCO_2H in Druckflasche unter Kühlung mit HCl sättigen, verschlossen 2 Tage auf 50—60° erhitzen. Dunkle, lebhaft glänzende Krystalle aus HCO_2H, F. unscharf 320° (Zers.). — *3-Methyl-2,2'-spirodi-[5,6-β-naphtho-1,2-pyran]*, $C_{26}H_{18}O_2$ (VI. R = CH_3). Darst. wie bei V., aber in Bzl. Nach Kochen mit Tierkohle unter Zusatz von hochsd. Bzn. das Bzl. verjagen. Krystalle, F. 203° unter Blaufärbung, unl. in Lg., PAe., Ä., l. in h. Bzl., Toluol, Xylol unter Blauviolettfärbung. — *3-Benzyl-2-[o-oxy-α-benzostyryl]-β-naphthopyryliumperchlorat*, $C_{32}H_{23}O_6Cl$ (IV., R = $CH_2 \cdot C_6H_5$). Aus α-Benzylacetessigester. Grüne Krystalle aus HCO_2H, F. 257° (Zers.). — *3-Benzyl-2,2'-spirodi-[5,6-β-naphtho-1,2-pyran]*, $C_{32}H_{22}O_2$ (VI., R = $CH_2 \cdot C_6H_5$). Durch Lösen des vorigen in w. Pyridin, mit W. fällen. Nadeldrusen aus Bzl.-Lg., F. 207°, sonst dem Methylderiv. ähnlich. In h. hochsd. Lösungsmm. geben schon kleine Mengen

tiefe Färbungen. Sowohl kryoskop. in Bzl. wie ebullioskop. in Toluol wurde das richtige Mol.-Gew. gefunden, so daß keine Radikaldissoziation in Frage kommt. — *3-Phenyl-2-[o-oxy-α-benzostyryl]-β-naphthopyryliumperchlorat* (IV., $R = C_6H_5$). Aus α-Phenylacetessigsäurenitril in Ä. unter Druck. Dunkle, metallglänzende Krystalle, wl. in Eg., zl. in h. HCO_2H. — *3-Phenyl-2,2'-spirodi-[5,6-β-naphtho-1,2-pyran]*, $C_{31}H_{20}O_2$ (VI., $R = C_6H_5$). Aus dem vorigen mit NH_4OH u. Bzl. Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 240° unter vorübergehender Blaufärbung, sonst obigen Verbb. ähnlich. In h. Xylol schwache, in sd. Naphthalin dunkelviolette Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1377—83. Berlin, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

A. Tschitschibabin, *Über die Tautomerie des α-Aminopyridins.* 2., 3. u. 4. Mitt. Ist bereits referiert worden nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1168. 2092; **58**. 1704 (C. **1924**. II. 983; **1925**. I. 384; II. 2317). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**. 399 bis 425. Moskau, Techn. Hochsch.) Bikerman.

Otto Mumm und **Hans Ludwig**, *Zur Kenntnis der N,N'-Dialkyltetrahydrodipyridyle.* (Vgl. Mumm, Roder u. Ludwig, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 865; C. **1924**. II. 46.) In Fortsetzung der l. c. begonnenen Unters. haben Vff. den Einfluß verschiedener γ-Substituenten auf die Festigkeit der Bindung zwischen den beiden Kernen der *N,N'-Dialkyltetrahydrodipyridyle* u. auf den Verlauf der B. dieser Verbb. (Hofmannsche Rk.) geprüft. Als Ausgangsmaterialien dienten die leicht zugänglichen *γ-substituierten Lutidindicarbonsäureester* bezw. ihre Dimethylsulfatverbb. (I.), u. zwar die mit $R = C_2H_5$, i-C_4H_9, C_6H_5 u. Furyl. Außerdem wurde der *2,6-Dimethylcinchomeronsäureester* mit herangezogen. — Die beiden aliphat. substituierten Verbb. I. liefern, wie zu erwarten, bei der Red. die Tetrahydrodipyridyle II., welche beide das „Triphenylmethylphänomen" nicht zeigen, aber bzgl. der Leichtigkeit, mit der die Bindung zwischen den beiden Kernen gesprengt wird, alle bisher untersuchten Vertreter dieser Körperklasse übertreffen. In der Reihenfolge $R = H, CH_3, C_2H_5$, i-C_4H_9, d. h. mit wachsender Größe des γ-Substituenten, nimmt die Haftfestigkeit der Kerne aneinander ab. Die beiden neuen Verbb. — besonders eingehend wurde die Isobutylverb. untersucht — verhalten sich durchaus wie die CH_3-Verb. (l. c.), so daß auf das dort Gesagte, auch bzgl. der theoret. Begründung, verwiesen werden kann. Sie sind nur noch reaktionsfähiger, weil der Ersatz des CH_3 durch die schwereren Radikale eine weitere Schwächung des am γ-C verbleibenden Valenzbetrages u. eine Stärkung der Partialvalenzen am N u. α-C zur Folge hat. Ausgeführt wurden folgende Rkk.: 1. Selbstzerfall in Lsg. u. trocken in III. u. IV. 2. Spaltung durch J in das Jodmethylat des Ausgangsesters. Mit mehr J entsteht das dimolekulare Perjodid V., bei dem der Valenzbetrag am γ-C gerade noch zur Verknüpfung der Kerne ausreicht. Wird das perjodidartige J weggenommen, so tritt sofort Spaltung ein. 3. Spaltung durch O über das Peroxyd VI. (l. c. fehlt die Bindung zwischen den O-Atomen) zu III. 4. Spaltung mit H zu VII. (isomer mit IV.). — Es war damit zu rechnen, daß in den Fällen $R = C_6H_5$ u. Furyl der Zusammenhang zwischen den beiden Kernen noch lockerer sein oder der Zusammenschluß zweier Moll. gar nicht mehr stattfinden würde. Dies hat sich bestätigt, aber die Erwartung, daß Radikale auftreten würden (vgl. Ziegler u. Fries, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 242; C. **1926**. I. 2353), hat sich nicht erfüllt. Vielmehr entstehen bei der Red. von I. gleich die Verbb. IV. Denselben Verlauf nimmt die Rk. beim 2,6-Dimethylcinchomeronsäureester. — Die Verbb. IV., die auch beim Selbstzerfall von II. entstehen (vgl. oben), sind isomer mit den Hydrierungsprodd. der entsprechenden Pyridonmethide (Mumm, Liebigs Ann. **443**. 272; C. **1925**. II. 819), welche unter sich zweifellos die gleiche Konst. besitzen. Da nun einerseits nur α- u. γ-Dihydroverbb. in Frage kommen, andererseits die γ-Phenyl- u. γ-Furylpyridonmethide nur α-Methide sein können, so sind die Hydrierungsprodd. aller Pyridonmethide zweifellos die α- u. ihre Isomeren die γ-Dihydroverbb. Damit steht auch die leichte weitere Aufnahme von 2 H seitens der eine Konjugation aufweisenden α-Di-

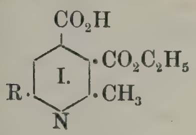
hydroverbb. im Einklang, während die Isomeren nicht weiter hydrierbar sind. — Die B. von IV. u. wohl auch die von II. aus I. führt jedenfalls über die freien Radikale, u. es hängt von der Natur des γ-Substituenten ab, ob dieselben Red. erleiden, sich zusammenschließen oder erhalten bleiben.

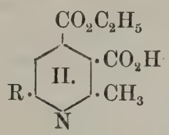


Versuche. *Hexamethyldiisobutyltetrahydrodipyridyltetracarbonsäureester*, $C_{36}H_{56}O_8N_2$ (II., R = i-C_4H_9). Aus I. (R = i-C_4H_9) mit 3%ig. Na-Amalgam in verd. Essigsäure in CO_2-at (Eiskühlung, Rühren, Rk. stets sauer). Gelbliche Nadeln aus Aceton + W., F. 75°, sehr luftempfindlich. Kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Bzl. ergab nach 2 Min. 493, nach 20 Min. 328. Aus der Bzl.-Lsg. wurden die Spaltstücke III. u. IV. (vgl. unten) mit 0,5-n. HCl u. Ä. wie l. c. isoliert. — *Hexamethyldiäthyltetrahydrodipyridyltetracarbonsäureester*, $C_{32}H_{48}O_8N_2$ (II., R = C_2H_5), F. 72° (Zers.), ll. außer in W., PAe., nicht bas. — Läßt man die äth. Lsg. von II. (R = i-C_4H_9) in CO_2-at 10 Tage bei Zimmertemp. stehen u. schüttelt mit verd. Essigsäure aus, so erhält man aus der eingeengten sauren Lsg. mit $HClO_4$ das *γ-Isobutylpyridonmethidperchlorat* (nach III.), aus A., F. 140—141° (Mumm, l. c.). Die äth. Lsg. liefert *N-Methyl-γ-isobutyl-γ-dihydrolutidindicarbonsäureester*, $C_{18}H_{29}O_4N$ (IV.), Prismen aus 50%ig. A., F. 78—79°, l. außer in W., verd. Säuren u. Laugen. Infolge Luftoxydation entsteht verhältnismäßig etwas mehr III. als IV. Dieselbe Spaltung tritt in Bzl. u. A. sowie beim Schütteln der äth. Lsg. mit HCl, ferner auch beim Erhitzen von trockenem II. im CO_2-Strom auf 85—90° ein. — Selbstspaltung von II. (R = C_2H_5) im CO_2-Strom bei 100° u. Trennung mit 2-n. HCl ergibt *N-Methyl-γ-dihydroparvolindicarbonsäureester*, $C_{16}H_{25}O_4N$ (IV.), Rhomboeder aus Hexan, dann A., F. 89°, l. außer in W. u. verd. Säuren, u. das *γ-Äthylpyridonmethid* (III.), charakterisiert als Phenylsenfölverb. (Mumm, l. c.). — Spaltung von II. (R = i-C_4H_9) durch J wie l. c. liefert 96% *Isobutyllutidindicarbonsäureesterjodmethylat*, $C_{18}H_{28}O_4NJ$, aus A.-Ä., F. 148—150° (Zers.) nach Sinterung bei 140°. Mit $HClO_4$ geht es in obiges Perchlorat, F. 140—141°, über. Mit 4 Atomen J erhält man außerdem das *dimolekulare Perjodid*, $(C_{18}H_{28}O_4NJ_3)_2$ (V.), braunrote Tafeln aus A., F. 99—100°, unl. in W., Ä., Lg., l. in A., Essigester, Aceton, Eg. — Die Spaltung von II. (R = i-C_4H_9) durch O wurde wie l. c. ausgeführt, jedoch in Ggw. von 2-n. Essigsäure. Aus der sauren Lsg. wird III. als Perchlorat mit 92% Ausbeute isoliert u. im Destillat H_2O_2 nachgewiesen. Die Bzl.-Lsg. enthält etwas IV. — Bei der Hydrierung von II. (R = i-C_4H_9) wie l. c. entsteht *N-Methyl-γ-isobutyl-α-dihydrolutidindicarbonsäureester*, $C_{18}H_{29}O_4N$ (VII.), gelbes, oxydables Öl, Kp.$_{0,1}$ 140°, l. außer in W., etwas l. in k., l. in h. verd. HCl, ident. mit dem Hydrierungsprod. des γ-Isobutylpyridonmethids (Mumm, l. c.). Nimmt in Eg. (+ Pt) noch 2 H auf zur *Tetrahydroverb.*, $C_{18}H_{31}O_4N$, hellcitronengelbes, oxydables Öl, Kp.$_{0,2}$ 130—135°, l. außer in W.; *Styphnat*, gelbe Nadeldrusen aus A., F. 122—123°. — *N-Methyl-γ-phenyl-γ-dihydrolutidindicarbonsäureester*, $C_{20}H_{25}O_4N$ (IV., R = C_6H_5). Aus I. (R = C_6H_5) mit Na-Amalgam wie oben, gelbes, klebriges Rohprod. in CO_2-at bei 0° mit CH_3OH verreiben. Weiße,

blau fluorescierende Täfelchen aus verd. A., dann A., F. 132°, unl. in sd. verd. HCl u. NaOH. — *N-Methyl-γ-dihydro-2,6-dimethylcinchomeronsäureäthylester*, $C_{14}H_{21}O_4N$. Ebenso aus Dimethylcinchomeronsäureesterdimethylsulfat. Rotbraunes Öl (Dampf citronengelb), Kp.$_{17}$ 184—186°. Färbt sich schnell dunkel. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1605—16.) LINDENBAUM.

Otto Mumm und **Rudolf Neumann**, *Über zwei Homologe der Cinchomeronsäure und ihren Abbau.* Vorliegende Unters. betrifft den Abbau der nach MUMM u. BÖHME (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 726; C. **1921**. I. 870) leicht zugänglichen *2-Methyl-6-tert.-butyl-* u. *2-Methyl-6-phenylcinchomeronsäure* zu den entsprechenden Monocarbonsäuren u. Pyridinhomologen. Halbverseifung der Diäthylester führt zu den *β-Halbestern* (I.), während die *γ-Halbester* (II.) durch Anlagerung von A. an die Säureanhydride entstehen.



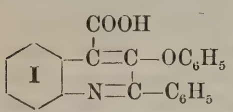


Daß diese Auffassung auf der Grundlage ster. Hinderung richtig ist, war zwar nach den Unterss. von MUMM u. GOTTSCHALDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2064; C. **1922**. III. 778) nicht zweifelhaft. Eine davon unabhängige Bestätigung war aber um so erwünschter, als der Halbester II. ($R = C_6H_5$) 40° höher schm. als der isomere Ester I., während sonst immer die γ-Halbester ca. 10° niedriger schm. als die β-Halbester. Diese Bestätigung folgt nun einwandfrei daraus, daß sämtliche *β-Monocarbonsäuren* (Nicotinsäuren) rund 80° niedriger schm. als die *γ-Monocarbonsäuren* (Isonicotinsäuren). — Die Tatsache der Anhydridbildung beweist zugleich die Konst. der substituierten Cinchomeronsäuren u. den Verlauf der Synthese ihrer Ester. — Auch das Anhydrid der Methylphenylcinchomeronsäure fällt mit seinem nur 20° unter dem der Säure liegenden F. aus der Reihe heraus, da sonst alle Anhydride 130—180° tiefer schm. als die Säuren. — Der Abbau der Säuren zu den Pyridinhomologen bietet keine Schwierigkeiten.

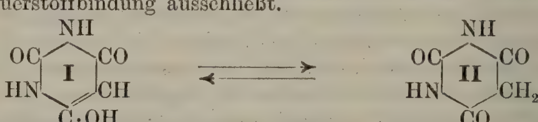
V e r s u c h e. *2-Methyl-6-phenylcinchomeronsäureanhydrid*, $C_{14}H_9O_3N$. Aus der Säure (Verseifung des Esters gelingt auch mit sd. konz. HCl) u. sd. Acetanhydrid (15 Min.), letzteres im Vakuum abdest. Nadeln aus Bzl., F. 196°, ll. in Ä., Essigester, Bzl., PAe. — *γ-Halbamid*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$. Aus dem vorigen mit k. gesätt. alkoh. NH_3, im Vakuum verdampfen, NH_4-Salz mit der berechneten Menge alkoh. HCl zerlegen. Aus A., F. 199°. — *Imid*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$. Anhydrid mit konz. NH_4OH eindampfen, Rückstand bei 240° sublimieren. Nadeln aus Aceton, F. 249°. — *γ-Halbester*, $C_{16}H_{15}O_4N$ (nach II.). Aus dem Anhydrid mit sd. absol. A. Nadeldrusen aus Essigester, F. 185°, ll. in HCl u. NaOH, wl. in W., zl. in Ä., Essigester, Bzl., PAe. — *β-Halbester*, $C_{16}H_{15}O_4N$ (nach I.). Diäthylester mit 1 Mol. absol. alkoh. KOH 12 Stdn. im Eisschrank stehen lassen, K-Salz mit 1 Mol. stark verd. HCl zerlegen, im Vakuum zur Trockne bringen. Nadeln aus A., dann PAe., F. 145°, ll. in HCl, NaOH, Aceton, Essigester, zl. in A., Ä., Bzl., PAe., swl. in W. — *2-Methyl-6-phenylnicotinsäureäthylester*, $C_{15}H_{15}O_2N$. Voriges K-Salz in W. mit $AgNO_3$ umsetzen, trockenes Ag-Salz im Vakuum dest. Dickes, stark lichtbrechendes Öl, Kp.$_{13}$ 185°, unl. in W., ll. in A., Ä. — *Freie Säure*, $C_{13}H_{11}O_2N$. Mit überschüssiger sd. 4-n. NaOH, mit der berechneten Menge HCl fällen. Dicke Stäbchen aus A., F. 190—191°, wl. in W., Ä., Bzl., PAe., zl. in Aceton, Essigester, ll. in NaOH u. HCl. — *2-Methyl-6-phenylisonicotinsäureäthylester*, $C_{15}H_{15}O_2N$. Analog aus dem Ag-Salz von II. Zu Nadeln erstarrendes Öl, Kp.$_{16}$ 194°, ll. — *Freie Säure*, $C_{13}H_{11}O_2N$, Stäbchen aus A., F. 272°, sonst der isomeren Säure ähnlich. — *2-Methyl-6-phenylpyridin*, $C_{12}H_{11}N$ (vgl. SCHOLTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 1726 [1895]). Durch Dest. des K-Salzes der Dicarbonsäure mit CaO. Aromat. riechendes, grünlich fluorescierendes Öl, Kp. 281—282° (korr.), D.^{0} 1,0731, unl. in W., ll. in A., Ä., mit Ä.-Dämpfen flüchtig. *Pikrat*, goldgelbe Tafeln, F. 135°. *Chloroaurat*, dunkel-

goldgelbe Nadeln aus HCl-haltigem W., F. 150,5°. *Chloroplatinat*, weinrote Nadeln, F. 200°. — Die folgenden tert.-Butylderivv. werden wie die Phenylderivv. dargestellt u. sind diesen sehr ähnlich. — *2-Methyl-6-tert.-butylcinchomeronsäureanhydrid*, $C_{12}H_{13}O_3N$, Prismen aus Bzl. oder PAe., F. 75°. — *γ-Halbester*, $C_{14}H_{19}O_4N$ (nach II.). Mit absol. A. im Eisschrank. Rhomb. Krystalle aus PAe., F. 105°. — *β-Halbester*, $C_{14}H_{19}O_4N$ (nach I.), Nädelchen aus PAe., F. 116°. — *2-Methyl-6-tert.-butylnicotinsäureäthylester*, $C_{13}H_{19}O_2N$, Kp.$_{17}$ 180°. — *Freie Säure*, $C_{11}H_{15}O_2N$, Tafeln mit 2 H_2O aus W., F. 137—138°. — *2-Methyl-6-tert.-butylisonicotinsäureäthylester*, Kp.$_{14}$ 170—180°. — *Freie Säure*, $C_{11}H_{15}O_2N$, Tafeln mit 1 H_2O aus W., F. 219°. — *2-Methyl-6-tert.-butylpyridin*, $C_{10}H_{15}N$, Kp. 179—180° (korr.), D.$_0$ 0,9158, von lutidinähnlichem Geruch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1616—24. Kiel, Univ.) Lindenbaum.

S. Berlingozzi und **A. Turco**, *Über β-substituierte Derivate des Atophans.* Im Anschluß an eine frühere Arbeit (Gazz. chim. ital. **33**. II. 91; C. **1924**. II. 2657) stellten Vff. durch Kondensation von *Isatinsäure* mit Acetophenonderivv. β-substituierte Atophanderivv. her. — *α-Phenyl-β-phenoxychinolin-γ-carbonsäure*, $C_{22}H_{15}O_3N$ (I), aus Isatinsäure in 33%ig. KOH u. alkoh. Lsg. von *ω-Phenoxyacetophenon*, aus A. schwach gelbe Nädelchen, F. 232°, l. in der Kälte in Alkalicarbonaten, fällt mit Säuren, unl. in W., Ä., wl. in A. in der Kälte, zl. in sd. A. Die wss. Lsg. des NH_4-Salzes gibt mit $CuSO_4$ hellgrünen, pulverigen Nd., mit $FeCl_3$ hellgelben Nd., mit $NiSO_4$ schwach grünen Nd., mit $Co(NO_3)_2$ schwache Aufhellung, mit $HgCl_2$ weiße Trübung, mit $BaCl_2$ keinen Nd., mit neutralem Pb-Acetat weißen flockigen Nd., mit $AgNO_3$ flockigen, in NH_4OH l. Nd. — *α-Phenyl-β-phenoxychinolin*, $C_{21}H_{15}ON$, aus vorst. Verb. beim Erhitzen auf 232—238° aus A. Prismen, F. 130—131°, unl. in W. u. Alkalien, ll. in verd. Mineralsäuren, aus deren Lsgg. die Verb. durch NH_4OH oder andere mineral. Basen gefällt wird. (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. [Napoli] [3] **31**. 191—93. 1925. Neapel, Univ.) Lehmann.



Alexander Killen Macbeth, Thomas Henry Nunan und **David Traill**, *Die labile Natur des Halogenatoms in organischen Verbindungen. XII. Halogenverbindungen der Barbitursäuren.* (XI. vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 1118; C. **1925**. II. 815.) Hydrazinhydrat reduziert *Dibrom-* u. *Dichlorbarbitursäuren* zu den Monohalogenderivv., die Rk. läßt sich durch Messung des gebildeten N_2 leicht verfolgen. Ebenso verlieren auch die Halogenderivv. der *1-Phenyl-* u. *1,3-Diphenylbarbitursäuren* bei der Behandlung mit Hydrazinhydrat nur ein Halogenatom. Die Stabilität der Monohalogenderivv. der Barbitursäuren läßt sich durch die Annahme einer enolischen Form (I u. II) erklären. Auch Unterss. der Absorptionsspektren der genannten Verbb. zeigen, daß die freie Barbitursäure in wss. Lsg. in der Enolform vorliegt, während sie in sauren Lsgg. sich hauptsächlich in die Ketoform umlagert. Die Dihalogenderivv. sind sämtlich vom C-Dihalogentypus, was die Reaktionsfähigkeit des einen Halogenatoms durch Sauerstoffbindung ausschließt.



Versuche. Dichlorbarbitursäure, F. 219—220°, reagiert bei 10,5° augenblicklich mit Hydrazinhydrat unter N_2-Entw. u. aus der Lsg. läßt sich *Monochlorbarbitursäurehydrazid*, $C_4H_7O_3N_4Cl$, isolieren, kein F. bis 300°. Analog mit Dibrombarbitursäure, F. 234°, *Monobrombarbitursäurehydrazid*, $C_4H_7O_3N_4Br$, kein F. bis 300°. Ferner aus 5,5-Dibrom-1,3-diphenylbarbitursäure *5-Brom-1,3-diphenylbarbitursäurehydrazid*, $C_{16}H_{15}O_3N_4Br$, aus A., F. 220°. Malonsäure, Phosphoroxychlorid u.

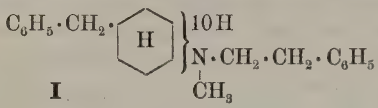
Phenylcarbamid geben in Chlf. 6 Stdn. rückfließend erhitzt *1-Phenylbarbitursäure*, $C_{10}H_8O_3N_2$, aus A., F. 262°. Mit Br in Eg. hieraus *3,3-Dibrom-1-phenylbarbitursäure*, $C_{10}H_6O_3N_2Br_2$, F. 204°. Mit Hydrazinhydrat wie oben *3-Brom-1-phenylbarbitursäurehydrazid*, $C_{10}H_{11}O_3N_4Br$, F. 146° (im Original 5-Brom-). Ferner durch Bromierung von 1-Phenylbarbitursäure mit der berechneten Menge Br *3-Brom-1-phenylbarbitursäure*, $C_{10}H_7O_3N_2Br$, aus A., F. 213°. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1248—53. Durham, Univ.) Taube.

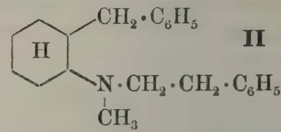
Clemens Schöpf und **Ernst Boettcher**, *Synthetische Versuche zur Konstitution der Lobeliaalkaloide.* (Vgl. Wieland, Schöpf u. Hermsen, Liebigs Ann. **444**. 40; C. **1925**. II. 1438.) Die früheren Unterss. ließen die Annahmen diskutabel erscheinen, daß das *Lobelan*, der O-freie Grundkörper des *Lobelins*, *Lobelanins* u. *Lobelanidins* ein *Benzylamino-cyclo-hexan* sei, an dessen N noch eine CH_3- u. eine Phenäthylgruppe steht. (Vgl. Formel **I**.) Vff. haben daher das *1-Benzyl-2-(β-phenäthylmethylamino)-cyclo-hexan* (**II**) in cis- u. trans-Form dargestellt. Das *Oxim des 1-Benzylcyclo-hexanon-2* liefert bei der Red. Gemische von *cis-* u. *trans-1-Benzyl-2-aminocyclo-hexan*. Mit Na u. A. entsteht vorwiegend die trans-Form, mit Na-Amalgam in A.-Eg. das Stereomere. Die *trans-Base* läßt sich über die Benzoylverb. rein darstellen. Durch Erwärmen mit β-Phenäthylbromid geht sie glatt in das Hydrobromid des *1-cis-Benzyl-2-trans-(β-phenäthylamino)-cyclo-hexans* (**III**) über. — Die Reinigung der *cis-Base* ist mit großen Verlusten verknüpft. Daher wurde in diesem Falle das Rohprod. mit β-Phenäthylbromid umgesetzt. Die beiden Hydrobromide der stereomeren *1-Benzyl-2-(β-phenäthylamino)-cyclo-hexane* lassen sich durch Krystallisation aus A. trennen, in dem die cis-Form schwerer l. ist. Die beiden Basen addieren glatt CH_3J. Bei der trans-Form entsteht zuerst das Hydrojodid der tertiären Base, die erst bei 100° in ihr Methyljodid übergeht. Die cis-Form liefert schon in der Kälte sofort das Methyljodid der tertiären Base. Beide Methyljodide sind verschieden von dem des Lobelans.

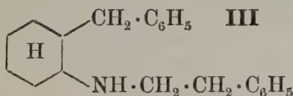
Weniger glatt verläuft die Synthese dieser Verbb. aus dem *1-Benzyl-cyclo-hexen-1*. Es addiert glatt 2 Atome Br zu einem zersetzlichen *Dibromid*, das bei der Behandlung mit Methylamin ein Brom als HBr abspaltet, das andere gegen $NH \cdot CH_3$ austauscht. Von den beiden Isomeren **IV** u. **V** entsteht *1-Benzyl-2-(methylamino)-cyclo-hexen-6* (**IV**) als Hauptprod. Seine Doppelbindung ist recht schwer zu hydrieren. Daher wird auch teilweise der Benzolring mit hydriert. Eine völlige Trennung der Red.-Prodd. gelang nicht. Diejenige Fraktion, die der Formel $C_{14}H_{21}N$ entsprach, lieferte mit Phenacylbromid das Hydrobromid des *1-cis-Benzyl-2-trans-(β-phenäthylmethylamino)-cyclo-hexans*. — Im Gegensatz zum Lobelan verhalten sich die beiden hier beschriebenen cyclo-Hexanderivv. beim Hofmannschen Abbau normal. Sie liefern als Endprodd. *1-Benzyl-2-dimethylamino-cyclo-hexan*, *Styrol* u. W. Das gleiche Verh. kann man auch für diejenigen Isomeren voraussagen, die den Benzylrest u. N in 1,3 u. 1,4-Stellung am cyclo-Hexanring tragen. Daraus folgt, daß im *Lobelan* k e i n cyclo-Hexanring enthalten sein kann. Der 3. Benzolkern der unter den Abbauprodd. des Lobelanins im Fluoren u. Benzhydrol auftritt, kann also nicht durch Aromatisierung eines hydrierten Benzolringes entstanden sein, sondern muß aus einem durch Abspaltung von Acetophenon u. Methylamin resultierenden, äußerst instabilen Komplex durch Umlagerung hervorgegangen sein.

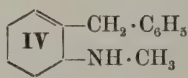
V e r s u c h e. *Oxim des 1-Benzyl-cyclo-hexanons-2*, $C_{13}H_{17}ON$, aus A. Nadeln vom F. 126—127°. — Zur Darst. von *1-cis-Benzyl-2-trans-amino-cyclo-hexan* $C_{13}H_{19}N$, wird dieses Oxim mit Na u. sd. A. reduziert. Rohprod. zeigt $Kp._{10}$ 148—150°. Zur Reindarst. wird es mit Benzoylchlorid in Pyridin zuletzt kurze Zeit bei 100°, behandelt. Mit W. fällt ein Sirup, der beim Anreiben mit Ä. erstarrt u. aus dem *Monobenzoylderiv.*, $C_{20}H_{23}ON$, besteht. Aus Essigester feine Nadeln vom F. 162—163°. Durch erschöpfendes Ausäthern der wss. Fl. erhält man die *Dibenzoylverb.*, $C_{27}H_{27}O_2N$, aus

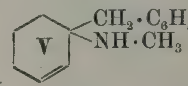
CH_3OH dicke, würfelförmige Krystalle vom F. 134—135°. Zur Spaltung der Benzoylverbb. werden sie im Einschlußrohr 6 Stdn. mit 20%ig. HCl auf 150—155° erhitzt. Die freie CO_2-empfindliche Base zeigt Kp.$_{10}$ 148°; *Hydrochlorid* aus konz. HCl anfangs Büschel sehr feiner Nadeln, die in derbe kleine Prismen übergehen. F. 236—237°. *Hydrobromid* verhält sich ebenso. F. 217—218°. *Pikrat*, aus W., F. 157—158°. *Acetat*, aus der äther. Lsg. der Base mit Eg., Nadeln vom F. 164°. *Jodmethylat*, $C_{16}H_{26}NJ$, aus A. kurze, dicke Nadeln vom F. 205° (Zers.). — *1-cis-Benzyl-2-trans-(β-phenäthylamino)-cyclo-hexan*, $C_{21}H_{27}N$, aus dem primären Amin mit β-Phenäthylbromid 5 Stdn.


I


II


III


IV


V

bei 80° neben dem Hydrobromid des Ausgangsmaterials. Farbloses, stark lichtbrechendes, sehr viscöses Öl vom Kp.$_1$ 170°. *Hydrobromid*, aus W. feine federförmige Krystalle vom F. 167—168°. *Hydrochlorid*, F. 177°, *Hydrojodid*, F. 185°. *Benzoylderiv.* aus PAe. Derbe Prismen vom F. 102°. — *1-cis-Benzyl-2-trans-(β-phenäthylmethylamino)-cyclo-hexan*, $C_{22}H_{29}N$, sehr dickflüssiges, stark lichtbrechendes Öl vom Kp.$_1$ 186°. *Hydrochlorid*, aus A. Nadeln vom F. 180—181°. *Methyljodid*, F. 178—179°, aus viel W. oder A. breite, schief abgeschnittene Nadeln. Die daraus mit Ag_2O bereitete Ammoniumbase zerfällt beim Eindampfen ihrer wss. Lsg. glatt in *1-cis-Benzyl-2-trans-(dimethylamino)-cyclo-hexan* vom Kp.$_{11}$ 160—170°, identifiziert als *Jodmethylat* vom F. 205°, u. *Styrol*, identifiziert als *Dibromid* vom F. 72—73°. — *1-cis-Benzyl-2-cis-amino-cyclo-hexan*, $C_{13}H_{19}N$, aus Benzyl-cyclo-hexanonoxim in A. mit Na-Amalgam u. Eg., die Rohbase hat Kp.$_{12}$ 150—154°. Bei der Benzoylierung mit 2,5 Moll. Benzoylchlorid in Pyridin liefert sie neben der in CH_3OH wl. Dibenzoylverb. des Stereomeren die ll. *Monobenzoylverb.* der cis-Base, $C_{20}H_{23}ON$, die durch abwechselndes Fraktionieren aus CH_3OH u. Bzl. u. schließlich durch kurzes Erhitzen mit alkoh. KOH gereinigt wird. Aus CH_3OH Nadeln vom F. 155°. — *Acetat* aus der äther. Lsg. der Rohbase mit Eg., aus A.-Ä., F. 170—171.° *Hydrochlorid*, F. 223—224°. *Hydrobromid*, F. 226 bis 227°. *Methyljodid*, F. 215—216°. — *1-cis-Benzyl-2-cis-(β-phenäthylamino)-cyclo-hexan*, $C_{21}H_{27}N$, sehr viscoses Öl vom Kp.$_1$ 195°. *Hydrochlorid*, F. 204°, *Hydrobromid*, aus A. blattartige breite Krystalle vom F. 214—215°. *Benzoylderiv.*, aus PAe. Derbe Prismen vom F. 103—104°. — *Methyljodid des 1-cis-Benzyl-2-cis-(β-phenäthylmethylamino)-cyclo-hexans*, $C_{23}H_{32}NJ$, aus A. oder W., F. 178°. Aus dem *Ammoniumhydroxyd* beim Eindampfen der wss. Lsg. *Styrol* u. *1-cis-Benzyl-2-cis-(dimethylamino)-cyclo-hexan*; *Hydrochlorid* aus W. 6-seitige Blättchen vom F. 229—230° (mit 1. H_2O); *Methyljodid* aus A., F. 214—215°. — *1-Benzyl-2-(methylamino)-cyclo-hexen*, $C_{14}H_{19}N$, aus dem Dibromid des Benzyl-cyclo-hexens mit Methylamin in Bzl. 9 Stdn. bei 115—120°. Nach Abtrennung von neutralen, diphenylmethanartig riechenden Nebenprodd. destilliert die Rohbase bei 142—148°/10 mm als gelbliches Öl von unangenehmem Geruch. Sie entfärbt in schwefelsaurer Lsg. $KMnO_4$ u. zers. sich beim Kochen mit W. oder Säuren teilweise. Die Zersetzlichkeit der Base wird durch Verunreinigungen bedingt. — *Hydrobromid*, aus W. Prismen vom F. 136—137°. — Die mit Dimethylamin in analoger Weise gewonnene *Base* $C_{15}H_{21}N$ hat Kp.$_{10}$ 137—139°. — Die *Hydrierung des 1-Benzyl-2-(methylamino)-cyclo-hexens-6* gelingt nur unter folgenden Bedingungen: 7,05 g reines Hydrobromid, 7 ccm Eg., 15 ccm W., 15 ccm A. u. 0,25 g Platinoxyd (nach Adams u. Shriner, (Journ. Amer. Chem. Soc. **45**. 2171; C. **1924**.

I. 281) werden bei 50° mit H_2 behandelt. Nach Aufnahme von 710 ccm H_2 wird abgebrochen. Beim Einengen der mit Ä. ausgeschüttelten wss. Lsg. scheidet sich das *Hydrobromid des 1-cis-Benzyl-2-trans-(methylamino)-cyclo-hexans* ab. Aus W. + Aceton lange Krystalle vom F. 162—163°. Die freie Base hat $Kp._{10,5}$ 149°. Sie setzt sich mit β-Phenäthylbromid viel schwerer um als die primäre Base. Die Rk. ist erst nach 5 Stdn. bei 110° u. 5 Stdn. bei 120—140° beendet. (LIEBIGS Ann. **448**. 1—19. Freiburg i. B., Univ.) OHLE.

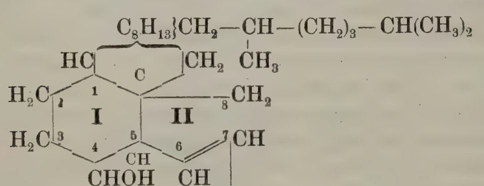
Walter A. Jacobs und **Alexander Hoffmann**, *Die Strukturverwandtschaft der Herzgifte.* Es scheint, daß die Aglucone des *Ouabains*, der *Digitalisglucoside* u. vielleicht auch anderer Substanzen dieser pharmakolog. Gruppe gleich dem *Strophanthidin* (vgl. JACOBS u. COLLINS, Journ. Biol. Chem. **65**. 491; C. **1926**. I. 953) eine ungesätt. Lactongruppe besitzen, die, vielleicht in Verb. mit anderen Struktureigentümlichkeiten, für die pharmakolog. Wrkg. dieser Stoffe wesentlich sein dürfte. Charakterist. für Strophanthidin u. alle seine Derivv., die noch die Doppelbindung der Muttersubstanz haben, ist ihre reduzierende Wrkg. gegenüber dem Reagens von TOLLENS in Pyridinlsg., ferner die intensive Rotfärbung mit Nitroprussidlsg. u. wenig Alkali in Pyridinlsg. Die ungesätt. Natur des *Ouabains* (g-Strophanthins) ist bei Unterss., über die demnächst ausführlichere Mitteilung erfolgen soll, bestätigt worden, seine Lactonnatur ist schon durch die Unterss. ARNAUDS bekannt. Hier ergaben sich gleiche Unterschiede zwischen Ouabain einerseits, seinem Dihydroprod. u. seinem Verseifungsprod. in den angegebenen Rkk. *Gitoxin* u. *Digitoxogenin* reagieren positiv, ihre Verseifungsprodd. negativ. *Bufagin* (vgl. ABEL u. MACHT, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **3**. 334 [1911—1912]) macht eine Ausnahme, indem es zwar mit Tollensschem Reagens, nicht aber mit Nitroprussid reagiert. (Journ. Biol. Chem. **67**. 333—39. New York, Rockefeller Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

O. Schumm, *Über das Porphyratin aus Hefe und Pflanzensamen.* Fortsetzung der Untersuchung. (Vgl. S. 440.) Die Verwandtschaft des Cytochroms bezw. seiner Umwandlungsprodd. mit dem α-Hämatin bezw. Hämochromogen u. α-Porphyroidin (Hämaterindicarbonsäure) (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **152**. 147; C. **1926**. I. 3057) konnte auch in weiteren Verss. an Hefecytochrom u. Cytochrom aus Hafer, Mandeln, Kakaobohnen, Malz, Weizen u. Roggen bestätigt werden. In frischen, ca. 8 g schweren Austern ergab sich ein etwa gleicher Porphyratingehalt wie in Brennereihefe. In vollkommen frischen Hühnereiern ließ sich dagegen kein Porphyratin nachweisen. Die Ähnlichkeit des aus Cytochrom dargestellten Porphyratins mit Hämatin zeigt sich im Verh. der Pyridin- u. Benzidinblutprobe, durch das Hämatinspektrum der Lsg. in Eg. oder Eg-haltigem Ä., bei der Behandlung mit $NH_2 \cdot H_2N$ + Eg. u. in den spektrochem. Rkk. des dabei entstehenden Porphyrins, im spektralanalyt. Verh. des mit HBr-Eg. bezw. 98%ig. H_2SO_4 erhaltenen Rk.-Prod. Das aus Cytochrom durch Fe-Abspaltung dargestellte Porphyrin wurde von Hämatoporphyrin-Nencki, Mesoporphyrin, Hämoporphyrin, Kopratoporphyrin, Uroporphyrin, Koproporphyrin, α-Phylloporphyrin, β-Phylloporphyrin u. Ätioporphyrin eindeutig unterschieden. Dagegen zeigen die spektrometr. Grundwerte der aus den verschiedenen Pflanzen gewonnenen Porphyrine eine sehr gute Übereinstimmung. Aus dem spektrochem. Verh. der Glycerinextrakte, Kali-Glycerin- u. Kaliextrakte der Hefe selbst, sowie des Saftes der autolysierten u. bei 100° verflüssigten Hefe ergibt sich der Schluß, daß frische Brennereihefe Blutfarbstoff in spektr. wahrnehmbaren u. identifizierbaren Mengen nicht enthält, während Cytochrom (mit dem Spektrum: I. 603—605, II. 563 bis 565, III. 549—551, IV. 520—522) regelmäßig nachgewiesen werden konnte. Von den Komplexverbb. der aus dem Cytochrom dargestellten Porphyrine mit Fe, Cu, Mn u. Zn geben nur die Fe-Verbb. die Rk. mit Benzidin u. H_2O_2. Die allen pflanzlichen Porphyratinen eigentümliche Peroxydasewrkg. des Hämatins spricht für eine

biolog. Bedeutung des Cytochroms. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 171—97. Eppendorfer Krankenh. d. Univ. Hamburg.) Guggenheim.

O. Schumm, *Enthält Hefe Blutfarbstoff?* Kurze Mitt. Die im Titel aufgeworfene Frage wird verneint bezw. unentschieden gelassen, da das in den Hefeauszügen nachweisbare Cytochrom ein vom Blutfarbstoff verschiedenes Spektrum aufweist. Das Spektrum des Cytochroms gleicht mehr dem Muskelfarbstoff. Das aus dem Cytochrom nach der Eg.-Methode abspaltbare Porphyratin zeigt ein ähnliches spektr. Verh. wie α-Hämatin. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 314—17. Hamburg, Allg. Krankenh. Eppendorf d. Univ.) Guggenheim.

Wilhelm Merz, *Über die Einwirkung von Mercuriacetat auf Cholesterin.* Auf Grund älterer, nicht veröffentlichter Verss. von Percy Brigl zur Dehydrierung des *Cholesterins* (I) stellte Vf. ein Mercurierungsprod. von I dar, dessen Konst. als *Cholesterinquecksilberchlorid* (II) festgelegt wurde. Bei der Mercurierung entsteht ein Gemisch, das eigentliche Oxydationsprod. konnte nicht gefaßt werden. Verb. II bildet charakterist. *Doppelverbb.* (III) mit I. Die Ergebnisse der pharmakolog. Prüfung von II u. III werden mitgeteilt. Daß II ein Substitutionsprod. von I ist, wird durch Rückverwandlung in I auf 2 Wegen bewiesen. — 1. mit Ä.-HCl erfolgt Spaltung in I u. $HgCl_2$, — 2. aus II wird ein *Monojodcholesterin* (IV) hergestellt, welches mit Al-Amalgam in I überführt wird. Durch Acetylierung wird die Ggw. der ursprünglichen OH-Gruppe, durch die Additionsfähigkeit für Br, die der Doppelbindung nachgewiesen. Was die Eintrittsstelle des Hg im Molekül betrifft, so spricht gegen die o-Stellung zur OH Gruppe die außerordentlich geringe Neigung zur HJ-Abspaltung bei Behandlung mit alkal. Mitteln, sowie die B. einer *Joddicarbonsäure* (beschrieben als *Silbersalz*) u. nicht einer Jodoxydicarbonsäure bei der Oxydation mit KOBr. Die Aufspaltung ist am C-Atom 3 u. 4 erfolgt (siehe Fig.). C-Atom 3 kommt daher als Ort für Hg nicht in Frage. Bei der Oxydation von II mit $KMnO_4$ wurde eine *Tetraoxydicarbonsäure* erhalten, bei etwas anderer Aufarbeitung eine *Tetraoxymonocarbonsäure*. Durch die wahrscheinliche Stellung der OH-Gruppen (eine die ursprüngliche OH-Gruppe von I, 2 an der Doppelbindung, eine an der Eintrittsstelle des Hg entstanden) sind auch die C-Atome 6 u. 7 als Angriffspunkte der Substitution auszuschließen. Die beiden Carboxylgruppen müssen in der Seitenkette gebildet worden sein. Bei Annahme dieser Deutung wäre es zum 1. Mal im Laboratorium geglückt, Cholesterin direkt in eine Substanz vom Typ der Gallensäuren zu überführen.



Versuche: *Cholesterinquecksilberchlorid*, $C_{27}H_{45}OHgCl$, durch Mercurierung von I mit $Hg(C_2H_3O_2)_2$ (Mol. Verhältnis 1 : 3) in sd. Eg., Rk.-Prod. in konz. NaCl-Lsg gegossen, mit Ä. aufgenommen, aus Aceton wiederholt umkrystallisiert. Farblose Nadeln, F. 206—208°, swl. in fast allen Lösungsm., ll. in Chlf. Aus den Acetonmutterlaugen krystallisiert in warzenförmigen Drusen *Doppelverb.* zwischen I u. II, F. 153 bis 154°, auch erhalten durch Zusammenlösen von 1,8 g I mit 1,2 g II. Zur Analyse von II werden besondere Vorschriften angegeben. Zur Überführung von II in I wird I (3 g) mit Ä.-HCl (10 ccm) stehen gelassen (15 Stdn.), aus Aceton umkrystallisiert. — *Monojodcholesterin*, $C_{25}H_{45}OJ$, aus II (15 g) mit 6,5 g J in Chlf. geschüttelt, mit KJ Lsg. gewaschen, aus Lg. umkrystallisiert. Lange, weiße Nadeln, F. 158°. — *Monojodcholesterylacetat*, $C_{29}H_{47}O_2J$, aus IV mit Essigsäureanhydrid-Pyridin (k. 24 Stdn.) farblose Nadeln, F. 116,5° aus A. umkrystallisiert. — *Joddicarbonsäure*, $C_{27}H_{43}O_4J$ aus IV mit KOBr nach Diels-Abderhalden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3179 C. **1903**. II. 935), Reaktionsprod. in Ä. aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Ä

wurde die Säure über das K-Salz gereinigt. Leicht gelbe, amorphe Substanz, F. 90 bis 95° unter Zers. — *Silbersalz*, $C_{27}H_{44}O_4JAg_2$, aus dem K-Salz mit $AgNO_3$-Lsg. ausgefällt, gelblichweiß, unl. in organ. Lösungsmm. u. in W. — *Tetraoxydicarbonsäure*, $C_{27}H_{44}O_8$, aus **II** (2 g) mit doppelter Gewichtsmenge $KMnO_4$ in Aceton gekocht (20 Min.). Reaktionsprod. im MnO_2-Nd. auf übliche Weise isoliert, aus Aceton umkrystallisiert. Farblose, schwer krystallisierende Substanz, F. 120°, ll. in A. u. Aceton, swl. in PAe. — *Tetraoxymonocarbonsäure*, $C_{27}H_{46}O_6$, Darst. wie vorherige Säure, nach längerer Behandlung mit Alkali u. mehrmonatigem Stehen erhalten. Farblose Nadeln, F. 172 bis 173°, l. in k. A. u. Eg. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 225—51. Tübingen, Univ., Hohenheim, Landw. Hochsch.) MERZ.

Shigeru Komatsu und **Chuichi Okinaka**, *Studien über Proteine. II. Die Einwirkung von überhitztem Wasser auf Proteine.* I. *Edestin*, *Gliadin* u. *Casein* werden in geschlossenen Flaschen mit W. auf 110 u. 120° erhitzt u. nach verschiedenen Zeiten Menge, Zus. u. N-Verteilung (Gesamt-N, Amid- u. Diamino-N) der l. u. unl. Bestandteile u. die p_H der Lsg. bestimmt. Die Menge der l. Prodd. nimmt mit der Dauer der Hydrolyse zu. Der unl. Rückstand ist bei Edestin an C u. H reicher, bei Gliadin an C ärmer u. an H reicher, bei Casein an H ärmer u. an C reicher als das Ausgangsmaterial. Bei Edestin wird zu Anfang hauptsächlich Amid-N, bei Casein Diamino-N abgespalten. Der Amid-N der gesamten Hydrolysate ist höher, der Diamino-N niedriger als der der ursprünglichen Substanz; d. h. es findet Umwandlung von Amid-N in Diamino-N statt. (Bull. Chem. Soc. Japan **1**. 102—08. Kyoto Imperial Univ.) KRÜGER.

E. Biochemie.

V. E. Hall, **F. de Eds** und **P. J. Hanzlik**, *Öl-Wasser-Modelle zur Veranschaulichung von Oberflächenkräften und -schichten bei biologischen Erscheinungen.* Vff. schildern einfache Vorlesungs- bezw. Praktikumsverss., durch die zahlreiche Zelloberflächenerscheinungen veranschaulicht werden können. Es gelingt z. B. leicht, Brownsche Bewegung, amöboide Bewegung, Pseudopodenbildung, Kontraktilität, Cytolyse, Chromatolyse, Phagocytose, Anästhesie u. selektive Schwellung nachzuahmen. (Science **63**. 572—75. Dep. of Pharmacology, Stanford Univ., San Francisco.) LESZYNSKI.

J. König, *Die Formgebilde der Zellmembran und ihr Verhalten bei der Zersetzung derselben.* Um die Frage, ob die Steinkohle aus der Cellulose oder dem Lignin des Holzes entstanden ist, aufzuklären, gibt der Vf. eine Darst. der Struktur der Zellmembran, wie ihre chem. Zus. Als Bestandteile werden erkannt: die Cellulose u. die Hexosane, Pentosane, Lignine u. Cutine. Das Cutin hat eine abweichende Konst. Es ähnelt in seinem Verh. dem eines Wachses. Die Zellmembranbestandteile sind zwar in der Struktur gleich aber nicht in dem chem Verh. z. B. in bezug auf die Löslichkeit. Es wird ferner berichtet von Verss. über die Verdaulichkeit der einzelnen Zellmembranbestandteile im Tiermagen; ebenso wie bei der Vermoderung wird das Lignin in viel geringerem Ausmaße angegriffen als die Cellulose. Aus Verss. über die Humusbildung im Boden, zusammen mit den vorhergehenden Verss., kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß die Steinkohle aus dem Lignin, die Wachse, die bituminösen Stoffe aus dem Cutin, wobei unter Umständen auch die Cellulose mitgeholfen hat, entstanden sind. (Biochem. Ztschr. **171**. 261—76. Münster i. Westf., Landw. Vers.-Stat.) HAASE.

E_2. Pflanzenchemie.

H. Prophète, *Beitrag zur Kenntnis der Blumenwachse*: *Rosenwachs.* I. Die Eigenschaften des Rosenwachses: olivengrüne, trübe, harte M., F. 55—58,5° (Maquennescher Block), F. 61° (im Capillarröhrchen), E. im Capillarröhrchen 58,5—59,5°.

L. in k. Chlf., CS_2, Bzn., teilweise l. in A., Ä., Eg., VZ. 29,8, JZ. 13, Reichert-Meisslsche Zahl 1,35, Hehnersche Zahl 97,4, Acetylzahl 31—32, SZ. 3,15, EZ. 26,55. Das Unverseifbare (80,2% des Wachses) hat F. 54°, JZ. 8,6, Acetylzahl 33,3 u. besteht zu 56,5% aus KW-stoffen, zu 20,2% aus Alkoholen u. zu 3,2% aus Oxysäuren. Die gesätt. Säuren konnten nicht rein isoliert werden; der F. des Rohprod. ist 56—57°. Der F. der ungesätt. Säuren 57—59°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1559—61.) Bkm.

H. O. Calvery, *Die Darstellung von Adeninnucleotid aus Teeblättern.* Nach der von Steudel u. Peiser bei der Hydrolyse von Hefenucleinsäure benutzten Methode wurde aus Teeblättern eine krystallin. Substanz erhalten, die sich mit dem Adeninnucleotid aus jener ident. zeigte. (Journ. Biol. Chem. **68**. 593—99. Baltimore, Johns Hopkins Univ.) Spiegel.

Alb. Frey, *Über die Farbstoffe der Sterigmatocystis nigra.* Der von Milburn (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. **13**. 269; C. **1905**. I. 40) entdeckte goldgelbe Farbstoff der Sterigmatocistis nigra entsteht auch, wenn man die Sporenbildung des auf dem Molliardschen Nährboden (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 41; C. **1924**. I. 1213) wachsenden Pilzes durch Ansäuerung ($p_H < 2,2$) verhindert. Diese Ansäuerung wird u. a. erzielt, wenn man NH_4NO_3 des Nährbodens durch NH_4Cl ersetzt; in diesem Falle geht ein besonders großer Bruchteil des Farbstoffs aus dem Pilz in den Nährboden über. Unter gleichen Bedingungen entsteht noch ein *Chromogen*, farblos in neutralen u. sauren, gelb in alkal. Lsgg. Es wird in allen Lsgg. durch Licht oder H_2O_2 zers., durch $Ba(OH)_2$ gefällt. Es dient wahrscheinlich als Ausgangsstoff bei Darst. des *Aspergillins* (vgl. Linossier, C. r. d. l'Acad. des sciences **112**. 489. 807; C. **91**. I. 676) in der Pflanze. Der goldgelbe Farbstoff von Milburn ist dagegen kein Zwischenprod., bei Oxydation (mittels H_2O_2) wird er fast völlig entfärbt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1553 bis 54.) Bikerman.

J. H. Priestley und **Edgar Rhodes**, *Über die Makrochemie der Endodermis.* Das Material wurde aus Potamogetonaceen u. Hyacinthen hergestellt. Die Endodermis enthält im ersten Stadium freie Fette u. Fettderivv., die bei der Verseifung Fettsäuren u. Oxyfettsäuren geben, im sekundären u. tertiären suberinartige Stoffe, die denen der Kartoffelschale ähneln, u. die ebenfalls aus fettartigen Substanzen durch oxydativ u. austrocknende Prozesse gebildet werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **100**. 119—28.) Lohmann.

Hubert Bradford Vickery, *Einfachere Stickstoffbestandteile der Hefe. I. Cholin und Nicotinsäure.* Die Verarbeitung des Extraktes von Hefe nach den bei Luzernesaft benutzten Methoden (vgl. Vickery u. Vinson, Journ. Biol. Chem. **65**. 91; C. **1926**. I. 136) ist in Angriff genommen. Zunächst werden die durch Neubergs Reagens nicht gefällten bas. Substanzen behandelt, die 3,35% des N des Hefeextraktes enthielten. Bei Fraktionierung mit $HgCl_2$ in saurer Lsg. wurden im Nd. 2,41% des Extrakt-N gefunden, davon ca. 86% als Cholin u. 6% als Nicotinsäure, von der weitere Mengen im Filtrat waren. Basen vom Betaintypus können, wenn überhaupt nur in sehr kleinen Mengen vorhanden sein. (Journ. Biol. Chem. **68**. 585—92. New Haven, Connecticut Agric. Exp. Stat.) Spiegel.

P. A. Levene, *Über die stickstoffhaltigen Bestandteile der Hefenucleinsäure.* (Vgl. Levene u. Simms, Journ. Biol. Chem. **65**. 519; C. **1926**. I. 1208.) Wenn die Ansicht von Jones u. Perkins (Journ. Biol. Chem. **62**. 557; C. **1925**. I. 1742), daß die *Uridinphosphorsäure* bei der üblichen Hydrolyse der Hefenucleinsäure erst durch Spaltung der Cytosinderivv. entstehe, richtig wäre, müßte *Cytidinphosphorsäure* bei jenen Bedingungen in jene übergehen. Dies müßte sich durch Verminderung des Drehungsvermögens zu erkennen geben. Dieses blieb aber bei 2—3-std. Erhitzen der Lsg. in 5%ig. NH_3-Fl. auf 100° unverändert, u. aus der Lsg. konnte unveränderte Cytidinphosphorsäure in gleicher Ausbeute wie ohne Erhitzen wiedergewonnen werden. (Journ. Biol. Chem. **67**. 325—27. New York, Rockefeller Inst. f. med. res.) Spiegel.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

L. Maume und **J. Dulac**, *Physikochemische Definition des Giftigkeitsminimums einer Mischung von zwei Salzen hinsichtlich der Pflanzen.* Im Anschluß an Unterss. von OSTERHOUT über das Minimum der Hemmung der Keimung von Getreide durch Mischungen von NaCl u. $CaCl_2$ fand Vf. in einigen Verss., daß dieses Minimum eintritt, wenn die Mengen beider Salze, für sich in einem dem Vol. der Mischung gleichen Vol. W. gel., den gleichen Ionisationskoeffizienten besitzen. (C. r. soc. de biologie **95**. 23 bis 24.) SPIEGEL.

Carl Neuberg und **Günther Gorr**, *Über den Mechanismus der Milchsäurebildung bei Phanerogamen.* (Biochem. Ztschr. **171**. 475—84. — C. **1926**. II. 235.) HAASE.

N. Kondratjew, *Zum Problem der Zellatmung.* I. Mitt. *Über die Wirkung der Radiumstrahlen auf den Oxydationsmechanismus in der Zelle.* Theoret. auf den Anschauungen von BAUDISCH u. WELO (vgl. Journ. Biol. Chem. **61**. 261; C. **1924**. II. 2315. Chem.-Ztg. **49**. 661; C. **1925**. II. 1580) fußend, verfolgt Vf. an Epidermis- u. Spaltöffnungszellen von Blättern der weißen Lilie mittels einer mikrochem. Methode, die Nachweis von Fe^{II} u. Fe^{III} nebeneinander gestattet, die Verteilung beider u. sucht, da sich hierbei eine Beeinflussung der Vorgänge durch mancherlei Stoffe ergab, die Beurteilung gegenüber derartigen Fehlerquellen durch vergleichendes Studium von mit Ra bestrahlten Zellen zu sichern. Die Ergebnisse sind: Zentrum der Oxydations-Red.-Prozesse ist die Chromatinsubstanz des Kernes. Durch die Bestrahlung werden jene Prozesse herabgesetzt. Bei mäßiger Dosis geht die Zelle in den nachfolgenden Perioden zu n. oder übernormalen Funktionen über, nach hoher Dosis erfolgt solche Rückkehr zur Norm nicht u. treten degenerative Strukturveränderungen auf. (Strahlentherapie **20**. 771—92. 1925. Odessa, Anat. Inst.; Ber. ges. Physiol. **35**. 10—11. Ref. KIRCHNER.) SPIEGEL.

R. Combes, *Die Wanderung stickstoffhaltiger Substanzen bei der Buche im Verlauf der herbstlichen Gelbfärbung.* (Vgl. S. 236.) Die Ergebnisse bei der Unters. der Wanderung der Stickstoffsubstanzen der Eiche konnten auch bei der Buche bestätigt werden. Weiter wurde gefunden, daß die Abnahme des N_2-Gehalts mit dem Beginn der Verfärbung ihren Anfang nimmt u. gegen Ende stark bis zum Absterben an Geschwindigkeit zunimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1169—71.) ENSZLIN.

Gustave Rivière und **Georges Pichard**, *Relative Untersuchungen über den Gewichtsverlust, den die weißen Calvilleäpfel während ihres Verweilens in der Obstkammer erleiden.* Um die ungefähren natürlichen Bedingungen nachzuahmen, brachte Vf. einen Apfel unter eine Glasglocke, die mit zwei Absorptionsrohren, welche Barytwasser enthielten, um die freiwerdende CO_2 zu entfernen, verbunden war. Unter der Glocke sollte nun ungefähr der gleiche Zustand herrschen, der in den Obstkammern zu finden ist. Der Apfel war vor u. nach dem Versuch gewogen worden; der Gewichtsverlust betrug 3,33%, davon entfallen auf CO_2 ca. 0,3%. Der Rest wird mit Verdunstung erklärt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 802—03. Versailles, Stat. agronomique.) HAASE.

Th. Sabalitschka, *Über die Ernährung von Pflanzen mit Aldehyden.* **Th. Sabalitschka** und **H. Weidling**, VI. Mitt. *Polymerisation des Formaldehyds durch Elodea canadensis zu höheren Kohlehydraten.* (V. vgl. Biochem. Ztschr. **148**. 370; C. **1924**. I. 1105.) Wie bereits früher gezeigt (V. Mitt.) wurde *Formaldehyd* von der Wasserpest zu höheren Kohlehydraten polymerisiert, jetzt wurde festgestellt, daß das Licht einen entscheidenden Einfluß ausübte, die optimale Formaldehydkonz. betrug in der Nährlsg. 0,024%. Höhere Konzz. schädigten die Pflanzen u. hinderten so die B. von Stärke. Vf. sieht hierin einen Beweis, daß das Formaldehyd eine Vorstufe zur B. der Stärke ist. (Biochem. Ztschr. **172**. 45—57. Berlin, Univ. Pharmazeut. Inst.) HAA.

A. Dubosc, *Chlorophyll und Licht.* Zusammenstellung von Arbeiten über das Verh.

des Chlorophylls in physikal. u. chem. Beziehung unter hauptsächlicher Berücksichtigung französ. Autoren. (Moniteur scient. [5] **16**. 49—58.) SCHUSTER.

Th. Sabalitschka und **A. Wiese**, *Das Verhalten des Kalis vor und bei dem herbstlichen Absterben der Blätter von Populus nigra L. und Hedera Helix L.* Die Verss. ergaben sowohl bei der Pappel als beim Efeu eine Red. auf $^1/_3$ bis $^1/_4$ des K_2O-Gehaltes der nicht im Abbau begriffenen Blätter. Besonders stark bemerkbar ist die Abnahme kurz vor u. bei der Verfärbung der Blätter. Die Abnahme wird auf ein Zurückwandern des K_2O in die erhalten bleibenden Teile der Pflanze zurückgeführt. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A. **7**. 166—73. Berlin, Pharm. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Th. Sabalitschka und **C. Jungermann**, *Einfluß des Lichtes auf den Alkaloidgehalt von Lupinus luteus L.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **163**. 445; C. **1926**. I. 3241.) Stets hatte der Entzug des Lichts eine Erniedrigung des absol. Alkaloidgehaltes gegenüber normalen, im Tageslicht sich befindenden Pflanzen zur Folge. Gegenüber letzteren zeigten die im Dunkeln gekeimten Pflanzen bei nachträglichem Verbringen in Tageslicht eine stärkere Produktion sowohl an Alkaloid wie auch an Gesamtpflanzensubstanz. Die Produktion von Alkaloid fand dabei ohne N-Zufuhr statt, der zur Alkaloidsynthese benötigte Stickstoff mußte also von anderen N-haltigen Substanzen in der Pflanze herrühren. (Biochem. Ztschr. **164**. 279—87. 1925. Berlin, Univ.) BEHRLE.

Werner Kollath, *Über Vitamine und Bakterien.* Der Inhalt der Arbeit deckt sich mit dem früherer Arbeiten des Vfs. (vgl. KOLLATH u. LEICHTENTRITT, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **97**. 65. 119; C. **1926**. I. 1589. 2376). (Klin. Wchschr. **5**. 930—32. Breslau, Hygien. Inst.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Paul Courmont, **A. Morel** und **I. Bay**, *Über die Veränderungen der Reaktion und des Ammoniakstickstoffs in homogenen Kulturen des Bacillus tuberculosis humanus in bestimmtem Milieu mit Ammoniakgrundlage.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **94**. 864; C. **1926**. I. 3480.) In dem NH_3-Nährboden setzte sich die früher während eines Monats verfolgte Verminderung von p_H u. NH_3 während der beiden folgenden Monate in sehr ausgesprochenem Maße fort. In Peptonmedium kann sich der Bacillus bei von Anfang saurer Rk. entwickeln. (C. r. soc. de biologie **95**. 41. Lyon, Inst. bactériol.) SPIEGEL.

Gilbert T. Morgan, **E. Ashley Cooper** und **Arthur Edward Rawson**, *Das baktericide Vermögen der Cyclotelluropentandione und ihrer Derivate.* Vff. prüfen die Wrkg. ihrer *Cyclotelluropentandionderivv.* am B. coli communis u. finden, daß durch normale aliphat. Reste substituierte Derivv. am stärksten baktericid wirken; dann folgen die Sekundär- u. schließlich die Isoverbb. Durch Überführung der Ketogruppe in die entsprechenden Oxime sinkt die Wrkg. außerordentlich. Der Prozentgehalt von Telluroverbb. an Te ist nicht maßgebend für ihre keimtötende Wrkg., *Ditellurdiessigsäure*, $[COOH \cdot CH_2 \cdot Te\text{-}]_2$, die $68^0/_0$ Te enthält, ist nur wenig wirksam. Bei 2[illegible] wirken die Verbb. bis auf eine Ausnahme stärker als bei 37^0. Sie zeigen gegen dem B. coli verwandte Bakterien ein sehr selektives Verh.; diese werden teils bedeutend stärker, teils weniger angegriffen. Von großem Einfluß auf die bactericide Wrkg. ist die Art des Lösungsm. Vff. konnten zeigen, daß in Serum, in lecithin- u. fetthaltigen Lsgg. das keimtötende Vermögen sehr gering wird. Sie führen dieses Verh. auf die Adsorption der Tellurverbb. an die wss. Emulsionen zurück. Zur Best. der *Cyclotelluropentandione* in geringer Konz. wird eine colorimetr. Methode angegeben, die auf der B. von TeS durch H_2S beruht. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T 106—0[illegible] Birmingham, Univ.) RAECKE.

Fritz Kauffmann, *Über die Beziehungen zwischen dem d'Herelleschen Lysin, dem Antilysin und den „Autotoxinen“* (*Conradi-Kurpjuweit*). Identität des d'Herelleschen Lysins mit dem „Autotoxin“ wird abgelehnt, die Ggw. des letzteren in Bouillonkulturen bestritten. In d'Herelleschem Antilysin sind 2 verschiedene Antikörper unabhängig voneinander nachweisbar, das eigentliche Antilysin u. ein antibakterieller

Agglutinationswrkg. ausübender Antikörper. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **106**. 308—13. Berlin, Inst. „Robert Koch".) SPIEGEL.

Lloyd Arnold und **Emil Weiss**, *Trennung des Bakteriophagen von Bakterieneiweiß.* Ein von antigen wirkenden bakteriellen Proteinen freies, die lyt. Substanz enthaltendes Filtrat läßt sich durch Aussalzen mit 14% Na_2SO_4 oder Zusatz von 1% Trypsin für 48 Stdn. gewinnnen. Mit der gereinigten Lsg. kann man Antisera von rein antibakteriophager Wrkg., aber keine Antikörper für den homologen Bakterienstamm oder seine Proteine erzeugen. (Journ. of infect. dis. **37**. 411—17. 1925. Chicago, LOYOLA Univ. school of med.; Ber. ges. Physiol. **35**. 171. Ref. v. GUTFELD.) SP.

L. Dienes und **E. W. Schoenheit**, *Die spezifische Fraktion der spezifischen alkohollöslichen Substanz des Tuberkelbacillus.* Bericht über weitere Verss. zur Reindarst. der Antigensubstanz (vgl. Journ. Immunology **10**. 631; C. **1925**. II. 930). (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **23**. 106—08. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 354. Asheville, VON RUCK res. lab. f. tubercul. Ref. VON GUTFELD.) SPIEGEL.

M. H. Finkelstein, *Eine Übersicht über die gegenwärtigen Arbeiten über die Biochemie des Pneumococcus.* Zusammenfassende Übersicht der Arbeiten amerikan. Forscher in den Abschnitten Unterss. über die spezif. Stoffe des Pneumococcus, Unterss. über seine Enzyme u. Unterss. über sein Oxydations-Reduktionssystem. (Science Progress **21**. 74—82. Edinburgh, Univ.) SPIEGEL.

Hugo Haehn und **Max Glaubitz**, *Die Hefegärungen vom biologischen Standpunkt aus betrachtet.* 1. *Die Brenztraubensäuregärung.* (Vorl. Mitt.) Verss. mit verschiedenen Hefen zeigten, daß die Brenztraubensäuregärung meist in kleinerem Umfange u. mit wenigen Ausnahmen langsamer verlief als die Zuckergärung, im Gegensatz zu dieser Hefeüberschuß erforderte u. mit heftiger Erkrankung oder Tod der Zelle endete. In einigen Fällen wurde die Brenztraubensäure von Zucker gut vergärenden Heferassen überhaupt nicht gespalten. Innerhalb derselben Heferasse bestehen oft sehr erhebliche Unterschiede, bedingt durch den jeweiligen physiol. Zustand. Nie wurde in den Brenztraubensäuregärungen eine sprossende Zelle gefunden. Brenztraubensaures Salz zu vergären (die Prüfung erfolgte lediglich durch Feststellung der Entw. von CO_2) gelang den Vff. überhaupt nicht, auch nicht bei schwach saurer Rk. ($p_H = 6{,}36$). Bei geringer Konz. der Brenztraubensäure ließ die Giftigkeit nach, blieb aber der Gäreffekt aus. Die $[H^{\cdot}]$ bei Verwendung von freier Brenztraubensäure in der erforderlichen Konz. ist größer, als selbst die an stark saure Umgebung angepaßten Essigbakterien erzeugen. Verss., die Hefe durch N-Nahrung zu kräftigen u. gleichzeitig die Säure durch Aminoverbb. zu puffern (Hefeautolysat), gaben bisher nur sehr geringen Erfolg. Die Aldehydkonzz., die bei den durchgeführten Brenztraubensäurespaltungen auftreten konnten, erwiesen sich für den Hefezellorganismus als unschädlich. — Nach alledem darf sich bei der natürlichen Zuckerspaltung durch Hefe die, wenn man die Neubergsche Theorie gelten läßt, als Zwischenprod. gebildete Brenztraubensäure nicht ansammeln. (Chemie d. Zelle u. Gewebe **13**. 86—118. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) SPIEGEL.

Alfred Maubert, *Der Einfluß des Thoriums X auf die ammoniakalische Gärung.* (Vgl. AVERSENQ, JALOUSTRE u. MAURIN, C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 193; C. **1923**. III. 633.) Die ammoniakal. Gärung des *Harns* durch Microc. ureae wird durch ThX in Konz. bis zu 6,7 γ pro ccm verstärkt. Konzz. unter 0,1 γ sind ohne Wrkg., die bei 0,5—1 γ deutlich ist, dann bis zu 5 γ ständig abnimmt. Das ThX für sich bewirkt keine Zers. des Harnstoffs in W. oder Harn. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1182—85.) SPIEGEL.

George W. Freiberg, *Beobachtungen über den Kohlenhydratumsatz der Aceton-Butylalkoholgärungen.* Während des eigentlichen Umsatzes entstehen Aceton u. Butylalkohol nach den Gleichungen:

$$C_6H_{12}O_6 + H_2O = C_3H_6O + 3\,CO_2 + 4\,H_2 \quad \text{u.} \quad C_6H_{12}O_6 = C_4H_{10}O + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Nebenprodd. entstehen durch Red. von Essig- u. Buttersäure, die beim Anfangsstadium der Kultur entstehen, wobei ein Teil der Kohlenhydrate dem Aufbau der Protoplasmasubstanz dient. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **23**. 72—73. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 160. Ref. Hirsch.) Spiegel.

Emil Abderhalden, *Nachtrag zu der Mitteilung „Versuche über den Einfluß der Züchtung von Hefe auf Galaktose auf die Vergärbarkeit dieses Kohlenhydrates durch diese."* Für einen Teil der in der genannten Abhandlung (vgl. Fermentforschung **8**. 474; C. **1926**. I. 143) angeführten Beobachtungen gebührt Euler u. Lövgren (Ztschr. f. physiol. Ch. **146**. 44; C. **1925**. II. 1992) die Priorität. (Fermentforschung **8**. 584. Halle a. S., Univ.) Spiegel.

Fred Berry, *Untersuchungen über Milchzucker vergärende Bakterien.* (Vgl. Berry u. Ey, Amer. Journ. Publ. Health **16**. 494; C. **1926**. II. 242.) Die Ergebnisse bei Unters. von 640 Grundwasserproben bestätigen die Ansicht, daß Bakterien, die in 1%ig. Milchzuckerbouillon bei 37° in 48 Stdn. nicht 10% oder mehr Gas erzeugen, von geringer hygien. Bedeutung sind. In 79 innerhalb 48 Stdn. negativen Proben wurden bei weiterer 7-tägiger Bebrütung $>$10% Gas gebildet. Von den hieraus isolierten Kulturen der Coligruppe waren 91% wahrscheinlich Bodentypen. Ca. 20% der isolierten Kulturen greifen Lactose zunächst sehr wenig u. zögernd an, die meisten von ihnen vergoren diesen Zucker aber nach der 2. Übertragung u. folgenden ziemlich prompt. Wahrscheinlich beruht die geringe Vergärungsfähigkeit vielfach mehr auf dem Einfluß beigemengter Bakterien als auf wirklicher Schwächung. (Amer. Journ. Publ. Health **16**. 590—94. Columbus [O.], Ohio State Dep. of Health.) Spiegel.

Mosca F. Traetta, *Brenztraubensäure bei der alkoholischen Gärung.* Es gelang die Isolierung von Brenztraubensäure als Zwischenprod. der alkoh. Gärung von Glucose mit Saccharomyces cerevisine. Gearbeitet wurde über das Brucinsalz. (Annali Chim. Appl. **16**. 167—69. Rom.) Grimme.

Kornel Maurer, *Nachweis und Bestimmung von Formaldehyd bei Gärungen.* Im *Sauerkraut, sauren Gurken* u. *Rüben* findet sich 0,1—0,4 mg CH_2O in 1 kg Substanz. Dies wird auf Bakterium braossic. acidae zurückgeführt. Es vermag bei künstlicher Beimpfung von Rohrzucker u. Traubenzucker — nicht Milchzucker — Bouillon u. sterilisiertem Kraut ebenso CH_2O zu bilden. (Biochem. Ztschr. **173**. 201 bis 206. Budapest, Hygienisches Institut.) Meier.

E_5. Tierphysiologie.

H. Pénau und **H. Simonnet**, *Studien über den wirksamen Bestandteil des Hinterlappens der Hypophyse. I. Technik der Dosierung der Wirksamkeit von Präparaten.* (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 125—35.) Meier.

J. Mellanby, *Die Absonderung von Pankreassaft. Secretin* ist als *Prosecretin* in der Schleimhaut des Dünndarms enthalten. Es wird als Prosecretin extrahiert durch 5%ig. oder 0,85%ig. NaCl, 0,2% HCl oder 0,1% NaOH, 75%ig. A. oder Aceton. Mit der Magensaftsekretion hat die Pankreassekretion nichts direkt zu tun.— Sekretin ist der adäquate Reiz für das Pankreas. Im Blut der Pfortader ist Sekretin zusammen mit gallensauren Salzen, die vom Darm resorbiert sind. — Einführung von Galle in das Duodenum der Katze erzeugt starke Pankreassaftsekretion. Der aktive Stoff ist die *Cholsäure.* Ihre Wrkg. wird aber stark beeinflußt durch das gleichzeitig vorhandene *Taurin* u. *Glycin,* sowie das *Gallenmucin.* — Im Hungerstadium ist die optimale Rk. p_H 7,8; während der Magenverdauung 6,5. — Vaguslähmung durch *Atropin* oder motor. Sympathicuslähmung durch *Ergamin* beeinflußt die Gallen-Sekretionanregung nicht. — Die Dauer der Pankreassaftabsonderung hängt von der gerade in der *Dünndarmschleimhaut* vorhandener Sekretinmenge ab. — So erklären sich die schweren Verdauungsanomalien bei katarrhal. Ikterus. (Journ. of Physiol. **61**. 419—35. St. Thomas Hosp. London.) Müller.

Swale Vincent, **E. C. Dodds** und **F. Dickens**, *Das Pankreas der Teleostier und die Quelle des Insulins.* Aus den getrennt liegenden Inseln verschiedener Teleostier ließ sich ca. 6-mal so viel Insulin gewinnen wie aus gleichen Gewichtsmengen Säugetierpankreas. Da das inselfreie Pankreas dieser Tiere noch ebensoviel Insulin enthält wie Säugetierpankreas, ist es fraglich, ob Insulin ausschließlich in den Inseln gebildet wird. (Quart. journ. of exp. physiol. **15**. 313—17. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 307. London, Middlesex Hosp. med. school. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

W. Koskowski und **A. C. Ivy**, *Die Wirkung der Pankreasektomie auf die Sekretion des Darmsaftes.* Totaloperation des Pankreas änderte die Menge der Darmsaftsekretion nicht wesentlich, steigerte den Invertasegehalt für 3—7 Tage mit Schwankungen u. Tendenz zur Rückkehr zu einem nur wenig über der Norm liegenden Gehalt, verminderte zeitweilig den Amylasegehalt, ließ den Lipasegehalt unbeeinflußt. Kompensator. Vorgänge konnten innerhalb der ersten 18 Tage nach der Operation nicht festgestellt werden. (Amer. Journ. Physiol. **75**. 640—44. Univ. of Chicago.) SP.

Josè Carra, *Gemischte Kulturen von Organen mit innerer Sekretion. Thyreoidea-Milz*: Leichte Hemmung der Milz. *Thyreoidea-Nebennierenrinde*: Gegenseitige Stimulation. *Thyreoidea-Hoden*: Begünstigung des Hodens, anscheinend Hemmung der Thyreoidea. *Thyreoidea-Niere*: Anscheinend keine gegenseitige Beeinflussung. *Thyreoidea-Leber*: Gegenseitige Begünstigung. *Nebennierenrinde-Niere*: Niere gehemmt. *Nebennierenrinde-Milz*: Diese sehr stark gehemmt, jene leicht gefördert. *Nebennierenrinde-Leber*: Diese gefördert. *Nebennierenrinde-Hoden*: Dieser stark, jene weniger gefördert. *Hoden-Niere*: Jener etwas gehemmt, diese mehr als durch andere Organe gefördert. *Hoden-Milz*: Kein besonderer Einfluß aufeinander. *Hoden-Leber*: Beim Hoden Tubuli contorti gehemmt, Bindegewebe nicht; Leber anscheinend gehemmt. *Leber-Milz*: Kein Einfluß. *Leber-Niere*: Diese nicht beeinflußt, jene etwas gehemmt. *Milz-Niere*: Diese gefördert, jene eher gehemmt. (Endocrinol. e patol. costituz. **3**. 84—96. 1925. Modena, Univ.; Ber. ges. Physiol. **35**. 32. Ref. HARTMANN.) SPIEGEL.

R. Courrier, *Die Ovarialhormone.* (Rev. franç. d'endocrinol. **3**. 94—101. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 125. Ref. RISSE.) SPIEGEL.

Estelle E. Hawley und **John R. Murlin**, *Die Bedeutung der Änderung der Sauerstoffaufnahme bei normalen Kaninchen nach Insulin.* Bei mehreren Insulinperioden steigt der respirator. Quotient in der ersten nicht, sondern sinkt, steigt dagegen in der zweiten, um in einer dritten u. vierten n. zu bleiben. Die O_2-Aufnahme steigt in 1, sinkt in 2 beträchtlich unter die Norm, die CO_2-Ausgabe steigt in 1, in 2 erheblich stärker, ist in 3 u. 4 noch leicht erhöht. Der Gesamtumsatz steigt in der 1. Stde. nach Insulin um 16⁰/₀, in der 2. findet plötzliche Umstellung des Stoffwechsels von Fett auf Kohlenhydrat statt. Der auf Grund des Respirationsvers. berechnete Zuckerschwund ist größer, als dem Schwund von Blut- u. Gewebszucker entspricht, es muß also beim Huugertier auch zu Glykogenschwund kommen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **23**. 130—31. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 265. Rochester, Univ. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

T. E. Friedemann und **P. K. Webb**, *Injektionen von Trypsin und Insulin in die Arteria pancreatico-duodenalis.* Die Ergebnisse von EPSTEIN, ROSENTHAL, MAECHLING u. DE BECK (Amer. Journ. Physiol. **71**. 316; C. **1925**. I. 1760) konnten in Verss. an Hunden nicht bestätigt werden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **23**. 69 bis 72. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 268. St. Louis, Washington Univ. school of med. Ref. HILDEBRANDT.) SPIEGEL.

E. Hédon, *Bemerkungen über die Ernährung eines völlig pankreaslosen Hundes, der seit 30 Monaten mit Insulin behandelt wird.* Das Tier ist in durchaus gutem Zustande, zeigt aber trotz sorgfältiger Pflege u. einer Überernährung, die das Körpergewicht u. die Fettreserven auf hohe Werte brachte, ständig Hungererscheinungen.

Dies dürfte nicht dem Insulin, sondern dem Fehlen des Pankreas zuzuschreiben sein. (C. r. soc. de biologie **95**. 187—89.) Spiegel.

Luigi Villa, *Die Leber bei der Insulinhypoglykämie (experimentelle Untersuchung)*. Aus den Versuchsergebnissen wird gefolgert, daß bei der Wrkg. des Insulins die Leber vorwiegend, die Muskeln jedenfalls nur in geringerem Maße beteiligt seien, u. zwar nicht durch vermehrte B., sondern durch verminderte Spaltung von Glykogen. Diese Hemmung wird durch *Adrenalin* sofort aufgehoben, das also das rationelle Antidot gegen akute Insulinhypoglykämie ist. (Arch. di fisiol. **23**. 71—78. 1925. Milano, Univ.; Ber. ges. Physiol. **35**. 73. Ref. Schulz.) Spiegel.

Nello Bindi, *Einfluß des Insulins auf das Leberglykogen*. Bei Durchblutung der isolierten Hundeleber wurde durch Insulin stets eine Vermehrung des Glykogengehaltes herbeigeführt. Vf. schreibt dem Insulin eine Förderung der Glykogenbildung zu im Gegensatz zu Bindi (vgl. vorst. Ref.), dessen Verss. kritisiert werden. (Arch. di fisiol. **23**. 99—123. 1925. Padova, Univ.; Ber. ges. Physiol. **35**. 73—74. Ref. Schulz.) Spiegel.

Luigi Condorelli, *Über den Mechanismus der Insulinhypoglykämie*. Nach den Verss. an Kaninchen wird unter dem Einfluß des Insulins, auch bei kleinen Gaben, der an Eiweiß gebundene Zucker stark vermehrt u. scheint dann größtenteils wieder in die Gewebe abzuströmen. Die gleiche Bindung erfährt auch intravenös eingeführter Traubenzucker. In der Muskulatur läßt sich die Vermehrung des gebundenen Zuckers nicht nachweisen, was bei der zu erwartenden prozentual geringen Menge, auch abgesehen von der Umwandlung in Glykogen, erklärlich ist. Auf die Glykolyse übt Insulin weder in vitro noch nach vorheriger Behandlung der Versuchstiere Einfluß aus. Diabetiker, bei denen der gebundene Zucker im Blute im allgemeinen stark herabgesetzt ist, vermehren ihn unter Insulinwrkg. Vf. meint, daß unter dieser Wrkg. die Umwandlung von freiem Zucker in gebundenen u. dessen Fixierung in den Geweben so schnell verlaufe, daß die Leber mit der Zuckermobilisierung nicht nachkomme u. so die Hypoglykämie unvermeidlich sei. (Policlinico, sez. med. **32**. 317—34. 1925. Roma, Univ.; Ber. ges. Physiol. **35**. 105—06. Ref. Laquer.) Spiegel.

James Percy Baumberger, *Beziehungen zwischen dem Gehalt des Blutes an Kohlensäureanhydrid und an Dicarbonaten und seiner Gerinnungsfähigkeit beim Hunde*. Der Gegensatz zwischen dem Effekt eines Durchleitens von CO_2 durch n. Blut (Verzögerung der Gerinnung) u. Peptonblut (Eintritt der spontan nicht erfolgenden Gerinnung) ist nur scheinbar. In beiden Fällen tritt die Gerinnung ein, sobald man sich dem Optimum des Gehaltes an Dicarbonaten u. des CO_2-Drucks genügend genähert hat. (C. r. soc. de biologie **95**. 241—42. Bruxelles, Univ.) Spiegel.

E. W. H. Cruickshank, *Über die Ausschüttung von Hämoglobin und Blut durch die Milz*. Plethysmograph. läßt sich die Milz nicht in einem n. Ruhezustand beobachten. Sie ist gegen Änderungen der Umgebung äußerst empfindlich. — In Narkose wurde vorsichtig Zugang zu den zu- u. abführenden Milzgefäßen geschafft u. unter zeitweiser Sperrung aller benachbarter Blutbahnen das Milzvenenblut ohne Störung der Zirkulation entnommen. — Es ist oft reicher an Hämoglobin als das sonstige zirkulierende Blut (bis 20—40%). — Bei Reizung der Splanchnici kann die Milz 2,6 bis 5,6% der gesamten zirkulierenden Blutmenge ausschütten, entsprechend etwa dem doppelten Gewicht der Milz nach dem Tode des Tieres. In den ersten 1,5 Min. der Reizung werden die ersten 5 ccm Blut, entsprechend $^1/_2$ der ganzen ausschüttbaren Menge, ausgetrieben. Das Maximum der Milzverkleinerung ist in 5—8 Min. erreicht. (Bei 3—3,2 kg Körpergewicht im ganzen 9,5—13,5 ccm Blutauswurf.) — Die Steigerung der Hämoglobinkonz. durch Blutausschüttung der Milz ist nur von Bedeutung, wenn die Kontraktionen rhythm. u. dauernd erfolgen. — Bei Kontraktion der Zunge durch Hypoglossusreizung wurde kein konzentriertes Blut ausgetrieben. Reine Muskelkontraktion tut es also nicht. (Journ. f. Physiol. **61**. 455—64. Cambridge.) Müller.

L. E. Bayliss, Phyllis Tookey Kerridge und **Ruth Conway Verney**, *Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration des Blutes.* Prinzipielle Fehler bei Feststellung der [H˙] des Blutes mittels H-Elektrode oder Glaselektrode oder colorimetr. nach *Dale-Evans* wurden nicht gefunden. — In langen Reihen wurden die folgenden Fehlergrößen festgestellt: H-Elektrode 0,003 p_H, Glaselektrode 0,008 p_H, colorimetr. 0,011 p_H. (Journ. of Physiol. **61**. 448—54. Univ. Coll. London.) MÜLLER.

Jean La Barre, *Über die Veränderungen des p_H des Plasmas im Gefolge des Histaminshocks und ihre Beziehungen zur Senkung der Oberflächenspannung.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **90**. 1041; C. **1924**. II. 495.) Nach intravenöser Injektion von Histamin sinken die alkal. Rk. u. die Oberflächenspannung des Plasmas, im ganzen um so stärker, je heftiger der Shock ist. Das Plasma strebt mehr u. mehr zur Neutralität u. kann sogar sauer werden. Während in der Verminderung des p_H kein Unterschied zwischen dem Histaminshock des Meerschweinchens u. dem anaphylakt. Serumshock besteht, erreicht die Verminderung der Oberflächenspannung im ersten nur geringere Werte. (C. r. soc. de biologie **95**. 237—38.) SPIEGEL.

Jean La Barre, *Über die Veränderungen der Blutalkalinität im Verlauf des Histaminshocks.* (Vgl. vorst. Ref.) Wie beim anaphylakt. Shock (vgl. C. r. soc. de biologie **91**. 1293; C. **1925**. I. 685) kann auch beim Histaminshock eine Verminderung der Alkalireserve u. des Gehaltes an PO_4-Ion festgestellt werden; die das beobachtete Sinken der Alkalinität zum großen Teile zu erklären vermag. (C. r. soc. de biologie **95**. 238—40. Bruxelles, Univ.) SPIEGEL.

Stanislaus Kon und **Casimir Funk**, *Über die Beziehung zwischen der chemischen Struktur und Wirkung auf Blutzucker.* Unters. verschiedener Derivv. von *Pyridin, Imidazol* u. *Cystin* ergab, daß die sauer reagierenden im allgemeinen den Blutzuckergehalt erhöhen. Dabei spielt die chem. Konst. eine Rolle. So erhöht *Pikolinsäure* stärker als *Nicotinsäure, Isonicotinsäure* gar nicht. Die bas. reagierenden Substanzen haben Tendenz, den Blutzucker zu erniedrigen. Von den S-haltigen Derivv. scheint nur *Cystein* diese Wrkg. in geringem Grade zu besitzen. Es scheint nicht unmöglich, daß die Blutzucker erniedrigende Gruppe im *Insulin* auf Histidin u. Cystein zurückzuführen ist. (Chemie d. Zelle u. Gewebe **13**. 39—43. Warschau, Staatl. Hygieneschule.) SPIEGEL.

Romana Milicer-Szymańska und **Casimir Funk**, *Die Wirkung von einigen Pyridinderivaten auf reisgefütterte Tauben.* Ähnlich wie *Nicotinsäure* (vgl. FUNK, Journ. of Physiol. **46**. 173; C. **1913**. II. 894), deren appetiterregende u. den Gewichtsverlust sparende Wrkg. bestätigt wurde, verhalten sich *Nicotinsäureäthylester* u. *Pikolinsäure*, während *Isonicotinsäure* nur die erste Wrkg. hat, *Pyridinsulfat* u. *Nicotinsäureamid* gar keine. Vergleich mit der Wrkg. auf Blutzucker (vgl. vorst. Ref.) läßt nur diejenigen Verbb. als bei den reisgefütterten Tauben wirksam erscheinen, die den Blutzuckerspiegel beeinflussen können. (Chemie d. Zelle u. Gewebe **13**. 44—45. Warschau, Staatl. Hygieneschule.) SPIEGEL.

T. A. Hughes, *Wirkung des Chinins auf den Blutzucker.* Tox. Chiningaben bewirken beim Kaninchen Glykogenolyse, die ebenso wie die Adrenalinhyperglykämie durch *Ergotoxin, Pituitrin* u. *Insulin* gemildert wird. Kleinere Dosen Chinin, wie die bei Malaria verwendeten, erniedrigen den Blutzucker. (Indian Journ. of med. research **13**. 321—36. 1925. Lahore, King Edward med. coll.; Ber. ges. Physiol. **35**. 107. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

P. Emile Weil und **R. Stieffel**, *Vergleichende Untersuchung der hämolysierenden Eigenschaften von Plasma und Serum bei der Hämoglobinurie.* Die hämolysierende Wrkg. des Serums ist immer stärker als die des Plasmas. Im hämoglobinur. Anfall ist das Plasma, durch rasches Zentrifugieren von Venenblut gewonnen, stark hämolyt. Bald nach dem Anfall ist das Plasma hell, das Serum hämolyt., u. schließlich läßt sich die Hämolyse auch im Serum nur durch Abkühlungsverss. auslösen. Citrat u.

Oxalat beeinflussen die Rk. nicht. Die hämolyt. Wrkg. scheint mit dem Moment der Gerinnung aufzutreten. In Perioden starker Hämolyse ist die Gerinnungszeit stark verkürzt, die Retraktion des Blutkuchens herabgesetzt; letzterer zerfällt auch leicht wieder, es kommt dann beim Zentrifugieren zu nochmaliger Gerinnung des Serums. (Bull. et mém. de la soc. méd. des hôp. de Paris **41**. 1553—56. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 284. Ref. SIMMEL.) SPIEGEL.

H. J. Stander und **A. H. Radelet**, *Blutchemismus bei Eklampsie.* Es findet sich konstant starke Vermehrung der *Harnsäure* u. *Milchsäure* im Blut, deutliche des Zuckers, herabgesetzte CO_2-Bindungsfähigkeit u. häufig erhöhter Gehalt an anorgan. P. Die Erhöhung der Milchsäure ist nicht ausschließlich durch die Krämpfe bedingt. Durch Insulin können die Veränderungen für kurze Zeit der Norm genähert werden. (Bull. Johns Hopkins Hospital **38**. 423—30. Johns Hopkins University and Hospital.) M.

Pietro Albertoni, *Kritisch-experimentelle Untersuchungen über Glykolyse.* Unterss. an Rinderblut. Im defibrinierten Blut ist die Glykolyse schwächer als im spontan geronnenen, Zusatz von Fibrin zu jenem steigert sie wieder. Sättigung mit *CO* hemmt sie mehr oder weniger, *NaF* verringert sie bei 0,4%, hebt sie bei 1% auf, auch wenn durch Zusatz von $CaCl_2$ die Gerinnbarkeit wieder hergestellt wird. Da Ggw. von Blutkörperchen für die Glykolyse erforderlich ist, könnte die Wrkg. des NaF auf Protoplasmaschädigung beruhen. *Cocain* hemmt bei 0,1% die Glykolyse völlig, das schwächere Zellgift *Novocain* bei 0,2% nur teilweise. *Chinin* (0,1%) hemmt in vitro nicht, wohl aber *Urotropin* (0,1%). (Arch. di fisiol. **23**. 21—29. 1925. Bologna, Univ.; Ber. ges. Physiol. **35**. 106—07. Ref. SCHULZ.) SPIEGEL.

W. Hausmann und **A. Loewy**, *Die hämolysierende Wirkung der Sonnenstrahlen im Hochgebirge.* Nicht vorbehandelte Kaninchenblutkörperchen hämolysieren nach mehrstündiger Bestrahlung; vorher geht der Blutfarbstoff in ein gelbes Umwandlungsprodukt über. (Biochem. Ztschr. **173**. 1—6. Davos, Inst. f. Hochgebirgsphysiologie.) M.

J. B. Pincus, **H. A. Peterson** und **Benjamin Kramer**, *Eine Untersuchung des Zustandes mehrerer anorganischer Bestandteile des Blutserums bei Krankheit mittels Ultrafiltration.* Unter der Voraussetzung, daß die durch das Ultrafilter (Kollodiumfilter unter mäßigem Druck) hindurchgehenden Ionen „frei", die zurückgehaltenen gebunden sind, ergab sich bei kindlicher wie bei experimenteller Tetanie deutlicher Abfall des freien *Ca* im Serum, n. Gehalt bei chron. Nephritis ohne Komplikation durch uräm. Krämpfe, in einem Falle bei Auftreten von Krämpfen aber wieder deutliche Verminderung. Anorgan. P war stets hoch bei Parathyreoprivatetanie u. schwerer chron. Nephritis mit oder ohne Krämpfe, nicht entsprechend bei infantiler Tetanie. — Die Gesamteiweißkonz. ist bei den verschiedenen Tetanieformen fast n. im Blute. — Bei $p_H = 4,7$ ist das gesamte Ca des Serums ultrafiltrierbar. — Während bei infantiler Tetanie Bestrahlung mit der Hg-Dampflampe die Ca-Konz. des Serums steigert, ist dies bei parathyreopriver Tetanie nicht der Fall. Jene dürfte also keine Form der zweiten sein, worauf auch die Unterschiede bzgl. des P hinweisen. (Journ. Biol. Chem. **68**. 601—09. Baltimore, Johns Hopkins Univ.) SPIEGEL.

E. B. Verney, *Der osmotische Druck der Eiweißkörper des menschlichen Serums und Plasmas.* Bei Verdünnung von menschlichem Serum oder Plasma u. Best. im Osmometer ist der osmot. Druck der Eiweißkörper $p\,(v - b) = k$, wenn v das Reziproke des Eiweiß-N u. b eine Konstante ist, bei Plasmaverdd. bis zu 50% der ursprünglichen Konz. — b ist 50% des Originalvolumens des Plasmas. — Verdünnung des Plasmas mit Ringerlsg. bewirkt also einen stärkeren Abfall des osmot. Drucks p als der Konz. des Eiweißes. (Journ. f .Physiol. **61**. 319—28. Univ. Coll. Hosp. Med. School.) MÜLLER.

Edwin W. Schultz und **Gladys Newman**, *Das Blutfibrin bei der Anaphylaxie des Hundes.* Mit Sinken des Blutdrucks steiler Fall des Fibringehaltes, der erst nach einiger Zeit wieder steigt. Zugleich mit jenem Fall steigen die Hämatokritwerte

(Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **23**. 151—53. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 348. Stanford Univ. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Albert P. Krueger und **Edwin W. Schultz**, *Die Blutplättchen bei der Anaphylaxie des Hundes.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei tödlichem Shock ergab sich Abnahme der Blutplättchen um 47—71%, je nach Zeitpunkt der Blutentnahme. Durch Zusatz gewisser Mengen Blutplättchen kann die Ungerinnbarkeit des Shockblutes aufgehoben werden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **23**. 153—55. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 348. Stanford Univ. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

E. Faerber, *Zur Frage der Fettausscheidung im Harn.* Zur Best. werden 10 l Harn bei schwach alkal. Rk. eingedampft, der Rückstand mit Seesand verrieben, bei 80° getrocknet, im Soxhletapp. 30 Stdn. mit Ä. extrahiert, gewogen u. bei 80° getrocknet. Aus dem Gesamtextrakt werden die in h. W. l. Bestandteile abgetrennt u. gesondert gewogen. Der Ä.-l. Teil wird noch mit k. PAe. extrahiert u. der l. Anteil bestimmt. In 2 Verss. an n. Kindern wurden aus 10 l Harn erhalten: I 1,4044 g, II 0,7584 g Gesamtextrakt. In Ä. l.: I 0,9846 g, II 0,6273 g. In W. l.: I 0,4198 g, II 0,1232 g. In PAe. l.: I 0,0033 g, II 0,0069 g. Die Extrakte bestanden nicht aus reinem Neutralfett, sondern enthielten noch N u. Asche. Auch der PAe.-Extrakt enthielt noch 4,7% N u. 0,17% Asche. Aus diesem Grunde sind die bisherigen Angaben über den Fettgehalt des Harns bei Chylurie, bei denen dieser Umstand nicht berücksichtigt wurde, voraussichtlich zu hoch. Hunde zeigen auch im n. Zustand eine deutliche Lipurie, wahrscheinlich von Nierenfett herrührend. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 302—09. Berlin, Univ.) GUGGENHEIM.

I. Cohen, *Veränderungen im Diastasegehalt des Blutes und Urins in Beziehung zu Mahlzeiten.* Die im Harn ausgeschiedene Menge Diastase, bei Hunger im Laufe des Tages erheblich schwankend u. bei n. Personen in der absol. Größe sehr wechselnd, wächst stets nach einer Fleischmahlzeit. Der geringe Gehalt im Blute ist sehr konstant. (Brit. Journ. of exp. pathol. **6**. 173—79. 1925. London, Middlesex Hosp.; Ber. ges. Physiol. **35**. 107. Ref. MEIER.) SPIEGEL.

H. Barthélemy, *Die Wirkung des Glykogens und des Hühnereiereiweißes auf die Spermatozoiden des roten Frosches* (*Rana fusca*). Nachdem BATAILLON u. KONOPACKI in der Perivitellinfl. des befruchteten Froscheis Eiweißstoffe u. Glykogen nachgewiesen haben, erhob sich die Frage, ob deren Ggw. Ursache der n. Monospermie ist, ob sie schädlich oder hemmend auf die Spermatozoiden wirken. Die Verss. ergaben für Glykogen keinerlei hemmende, bei genügend hoher Dosis sogar anscheinend fördernde Wrkg., für das Eiweiß aus Hühnerei eine in kleineren Mengen fördernde, in größeren hemmende Wrkg. nur auf Grund des Salzgehaltes. Auf diesen glauben Vff. daher die Monospermie zurückführen zu müssen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1242—44.) SPIEGEL.

Hanns Pollitzer und **Ernst Stolz**, *Untersuchungen zur Pathologie des respiratorischen Stoffwechsels.* III. *Die spezifisch-dynamische Wirkung der Kohlenhydrate und ihre Abhängigkeit von der Steuerung des intermediären Wasserhaushaltes.* Verfütterung von 100 g Brot steigerte bei verschiedenen Krankheitszuständen den O-Verbrauch gegenüber dem Grundumsatz im Mittel um 8%, bei einzelnen Fällen fand sich Senkung, bei anderen beträchtliche Steigerung. Keine konstante Beziehung zur Umsatzsteigerung nach Eiweißzufuhr, auch keine Gesetzmäßigkeit bzgl. derjenigen nach 100 g Traubenzucker peroral oder 2 g intramuskulär. Zufuhr von W. wirkt bei Basedowscher Krankheit häufig umsatzsteigernd, bei Icterus catarrhalis (wie hier einmal auch Brot) umsatzsenkend. Nach Ansicht der Vff. setzt sich die sogenannte spezif.-dynam. Wrkg. der Nahrungsmittel zusammen aus einer den Stoffwechsel steigernden Wrkg. vermehrter Verbrennungen u. einer stoffwechselsenkenden Wrkg., die aus Erregung des hemmenden Pankreas-Lebersystems hervorgeht u. mit

der Regulierung des W.-Haushalts verknüpft ist. (Wien. Arch. f. klin. Med. **11**. 319—56. 1925. Wien, Univ.; Ber. ges. Physiol. **35**. 84. Ref. Porges.) Spiegel.

Angelo Rabbeno, *Wirkung der Magnesiumsalze auf den respiratorischen Gaswechsel.* (Arch. di scienze biol. **7**. 313—25. 1925. Torino, Univ.; Ber. ges. Physiol. **35**. 97—98. Ref. Kaiser. — C. **1926**. I. 3411.) Spiegel.

Kurt Grassheim, *Neue Untersuchungen zur Frage der Gewebsatmung.* Mit Hilfe der Warburgschen Methodik wird in vitro die Atmung überlebenden Organgewebes (Leber, Niere) nach Funktionsänderungen im lebenden Organismus untersucht. Eine Steigerung der Atmungsgröße der überlebenden Zellen konnte in keinem Falle beobachtet werden, eine Herabsetzung nur bei Verminderung oder Schädigung der atmenden Zellen, die z. T. histolog. festgestellt wurde, bei Adsorption von Giften u. vielleicht bei Einlagerungen nicht oxydabler Stoffe in die Zelle. Im einzelnen wies das Gewebe von in der Narkose mit Ä. getöteten Ratten gegenüber der Norm keine Änderung auf, mit Chlf. nur bei solchen Tieren eine (z. T. reversible) Hemmung, bei denen in der Narkose Atmungsstillstand eingetreten war, deren Herz aber bei der Tötung noch schlug. Durch Exstirpation der einen Niere u. reichliche Harnstoffgaben, wodurch in vivo der O_2-Verbrauch der Niere erhöht wird, wurde die Atmungsgröße der überlebenden Niere nicht verändert. Dasselbe Ergebnis hatten Fieberverss. Bei P-Vergiftung war nur bei den patholog. veränderten Lebern die Atmung verkleinert. (Ztschr. f. klin. Med. **103**. 380—426. Berlin, I. Med. Klinik d. Charité.) Lohmann.

Stefan Weiser, *Einfluß länger dauernden Stickstoffgleichgewichts auf den wachsenden tierischen Organismus.* 118 bezw. 155 Tage im N-Gleichgewicht gehaltene Ferkel nahmen an Körpergewicht 10 bezw. 20% ab. Dabei zeigten in bezug auf 1 kg Gewicht Gehirn, Leber, Herz, Niere, Milz u. Knochen n. Werte u. absolute Gewichtszunahme, während Blut u. Muskulatur sowohl absolut als prozentual Abnahme ergaben. Das Trockengewicht war bei Muskel, Blut, Herz u. Knochen u. der Fettgehalt erheblich herabgesetzt, bei der Niere nur der Fettgehalt vermindert, während Leber u. Gehirn in jeder Weise n. Zus. hatten. (Biochem. Ztschr. **173**. 14—25. Budapest, Tierphysiolog. Versuchsstation.) Meier.

Howard H. Beard, *Studien bei der Ernährung weißer Mäuse.* II. *Die Wirkung von proteinreichen Nahrungsstoffen und von verschiedenen Salzgemischen. Die Rolle gewisser Schwefelkomponenten.* Mäuse wurden mit verschiedenen Diäten (nach Sherman-Pappenheimer u. nach Osborne, Mendel u. Park) gefüttert, um ähnlich wie bei den Ratten eine experimentelle Rachitis zu erzeugen. Makroskop. u. histolog. Unterss. der Knochen ergaben keinen Anhaltspunkt für Rachitis. Das Wachstum der Tiere bei einem calciumreichen u. phosphorfreien Salzgemisch war besser als bei phosphorhaltigem u. calciumfreien Gemisch. Bei der Nahrung von Mäusen kann Cystin nicht durch Taurin ersetzt werden, da der Organismus nicht den „Schwefel“ an u. für sich, sondern den „Cystinschwefel“ benötigt. Da das Casein nur wenig Cystin enthält, ist für ein gutes Wachstum eine Beifütterung von Cystin erforderlich. (Amer. Journ. Physiol. **75**. 658—67. New Haven, Connecticut, Yale Univ.) Hirsch-Kauffmann.

Howard H. Beard, *Studien bei der Ernährung weißer Mäuse.* III. *Vitaminfaktoren bei der Ernährung der Mäuse.* (Vgl. vorst. Ref.) Für das n. Wachstum der Tiere ist das Vitamin C nicht unbedingt notwendig. (Amer. Journ. Physiol. **75**. 668 bis 681.) Hirsch-Kauffmann.

Howard H. Beard, *Studien bei der Ernährung weißer Mäuse.* IV. *Die Beziehung zwischen Nahrung und Nachkommenschaft.* (Vgl. vorst. Ref.) Eine n. Nachkommenschaft hängt nicht von dem Gehalt der Nahrung an Eiweiß, Fett u. Kohlehydraten, Salzen u. den Vitaminen A u. B ab, sondern von einem neuen Faktor, vielleicht dem Vitamin E oder X, das bei Ratten zur Erzeugung eines n. Nachwuchses erforderlich ist. Histolog. Unterss. der Hoden zeigten bei Mäusen eine geringe Degeneration

nach 105-tägiger Verfütterung der Standarddiät, nach 180-tägiger eine hochgradige Degeneration. Zugaben von frischem Salat dreimal wöchentlich zur Standarddiät beseitigt die Sterilität u. garantiert eine n. Nachkommenschaft. (Amer. Journ. Physiol. **75**. 682—95.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Harry G. Miller, *Kalium bei tierischer Ernährung.* III. *Einfluß des Kaliums auf die Gesamtausscheidung von Natrium, Chlor, Calcium und Phosphor.* (II. vgl. Journ. Biol. Chem. **55**. 45; C. **1923**. I. 1096.) Nach Beigabe von Kaliumsalzen zu einer Grundkost trat bei ausgewachsenen Ratten eine vermehrte Ausscheidung von Na, Cl, Gesamtkalk u. P in geringem Maße auf. (Journ. Biol. Chem. **67**. 71 bis 77.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Paul Hári, *Tierische Calorimetrie.* VII. Mitt. *Beitrag zur spezifisch-dynamischen Wirkung des Fleisches (Eiweißes).* Gibt man dem hungernden Hunde verschieden große Fleischmengen, so erhöht sich der Stoffwechsel nicht in konstanter Beziehung zum Energiegehalt des zugeführten Fleisches oder des zugeführten Eiweißes oder des verbrannten oder des über den Hungerwert verbrannten Eiweißes, sondern proportional dem Verhältnis zwischen zugeführter Energie u. Hungerwert. (Biochem. Ztschr. **173**. 26—40. Budapest, Physiolog. chemisches Institut.) MEIER.

Richard Wagner und **Hans Wimberger**, *Über den Einfluß von Lebertranverfütterung an Milchkühe auf den Vitamingehalt der Milch. Eine klinisch-experimentelle Studie.* Die Milch solcher Kühe brachte bei florid rachit. Säuglingen keine Heilung u. zeigte auch im Rattenvers. nur unbedeutende Erhöhung des antirachit. Wertes. (Ztschr. f. Kinderheilk. **40**. 295—308. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 264. Wien, Univ.; London, Lister-Inst. Ref. GYÖRGY.) SPIEGEL.

Skúli V. Gudjonsson, *Findet eine Sekretion des Vitamins A durch das Fell statt? Experimentelle Untersuchungen über den Vitamin-A-Gehalt des Schafwollfettes.* Fett, das durch Ätherextraktion der „gewaschenen" argentin. Wolle gewonnen wurde, gab mit H_2SO_4 keine Farbrk. Es verhielt sich ähnlich den oxydierten Fetten, die kein Vitamin A enthalten, sondern im Gegenteil eine das Vitamin A zerstörende Fähigkeit zu besitzen scheinen. Auf das im Butterfett vorhandene Vitamin A hatte das argentin. Wollfett im Rattenvers. keine zerstörende Wrkg. Wollfett aus frischer isländ. ungewaschener Schafwolle ergab mit H_2SO_4 eine grüne Farbrk., die nach 42-std. Erhitzen bei 110° verschwand. Dieses isländ. Wollfett enthielt reichlich Vitamin A, das durch Erhitzen zerstört wurde, aber eine zerstörende Eigenschaft auf das Vitamin A im Butterfett konnte dadurch nicht erwiesen werden. Eine Sekretion des A-Vitamins durch das Fell scheint also stattzufinden. (Amer. Journ. Physiol. **75**. 533—41. Kopenhagen, Hygien. Inst. der Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

W. Butomo, *Einige Angaben über den Stoffwechsel des gesunden und kranken Organismus bei parenteralen Milchinjektionen.* Gesunde Hunde reagierten auf Milchinjektion stets mit erhöhter N-Ausscheidung, mit Stapyhlococcus albus oder Proteus vulgaris infizierte meist mit positiver N-Bilanz. Von Frauen mit chron. entzündlichen Genitalerkrankungen zeigte auch die Mehrzahl Abnahme der N-Ausscheidung, u. die so reagierenden ließen günstigeren therapeut. Einfluß der Milchinjektion erkennen als diejenigen, bei denen die Ausscheidung vermehrt war. Ausscheidung von P ging derjenigen von N parallel. (Arch. f. Gynäkol. **126**. 291—309. 1925. Leningrad, Milit.-med. Akad.; Ber. ges. Physiol. **35**. 78. Ref. MEYER-BISCH.) SPIEGEL.

W. Denis und **R. C. Corley**, *Kalkstoffwechsel der Gewebe unter Einfluß von Kalksalzen und ultraviolettem Licht.* Es konnten keine Veränderungen im Ca-Gehalt der Gewebe von Kaninchen nach den genannten Behandlungen festgestellt werden. (Bzgl. Methodik vgl. Journ. Biol. Chem. **66**. 601; C. **1926**. I. 2613.) (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **23**. 159. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 208. New Orleans, Tulane Univ. Ref. BALINT.) SPIEGEL.

H. D. Dakin, *Mitteilungen über den Amino- und Fettsäurestoffwechsel.* Als Säure, bei der β-Oxydation ausgeschlossen ist, α-Oxydation aber eintreten könnte, wurde *β-Triphenylpropionsäure*, $(C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Kaninchen peroral u. auch intravenös gegeben. Sie wurde zu 55—72% unverändert aus dem Harn wiedergewonnen, ohne daß in diesem außer n. Menge Hippursäure eine andere aromat. Säure nachgewiesen werden konnte. Auch kein Anzeichen für ein Glycin- oder ähnliches Deriv. von Triphenylpropionsäure oder Triphenylessigsäure wurde gefunden, also keinerlei Zeichen für ursprüngliche α-Oxydation, ohne daß der bei Phenylessigsäure wahrscheinliche Hinderungsgrund der Paarung vorliegt. — Die bekannte Umwandlung von α-Amino- u. α-Ketosäuren im Organismus, für die KNOOP B. einer α-Iminosäure als Zwischenprod. annahm, könnte auch so vor sich gehen, daß durch die für n. Fettsäuren als Regel erwiesene β-Oxydation eine α-β-ungesätt. Aminosäure, $R \cdot CH{=}C(NH_2) \cdot CO_2H$ als Zwischenprod. entsteht. Wenn diese Annahme zuträfe, müßten α-Aminosäuren, die am β-C-Atom kein H enthalten, im Organismus widerstandsfähiger sein. Zur Prüfung wurde, nachdem Verss. zur Synthese von Triphenylalanin oder β-Phenyl-β-dimethylalanin gescheitert waren, *α-Amino-β-trimethylpropionsäure* benutzt. Es wurden in Form der Uraminosäure durchschnittlich 46% der eingegebenen Substanz wiedergewonnen statt ca. 10% beim isomeren Leucin. *α-Uramino-β-trimethylpropionsäure*, $C_7H_{14}O_3N_2$, aus der Aminosäure mit KCNO, hexagonale Tafeln, gelegentlich auch Nadeln (aus sd. W.), F. 221° (unkorr.) unter Aufschäumen, swl. in k. W. u. Ä., ll. in A. — *Tert.-Butylhydantoin*, $C_7H_{12}O_2N_2$, hexagonale Prismen (aus sd. W.), F. 242 bis 243° (unkorr.) ohne Zers., wl. in k. W. u. Ä., ll. in A. — Nach verschiedenen Angaben liefert Propionsäure im Organismus Milchsäure, was bei direktem Übergange ein alleinstehendes Beispiel von α-Oxydation einer n. Fettsäure wäre. Gemäß der obigen Annahme von B. einer α-β-ungesätt. Verb. als Zwischenprod. würde hier zunächst Acrylsäure entstehen, die in Hydracrylsäure oder Milchsäuren übergehen könnte. Bei Einw. von *Muskel- u. Lebergewebe auf Acryl- u. Hydracrylsäure* wurde indessen kein Anhalt für eine gegenseitige Umwandlung dieser Säuren gewonnen. — Schicksal einiger Uraminosäuren u. Hydantoine im Tierkörper. *α-Uraminoisobutylessigsäure* aus d,l-Leucin u. das zugehörige *i-Butylhydantoin* wurden vom Kaninchen nach peroraler Zufuhr zu mindestens 72—95% unverändert ausgeschieden, ebenso *α-Uraminophenylpropionsäure* u. *Benzylhydantoin* aus d,l-Phenylalanin, ohne daß Anzeichen von Kernhydroxylierung auftraten. Alle Prodd. waren opt.-inakt. Anders bei Derivv. der Glutamin- u. Asparaginsäure. Von *Uraminoglutarsäure* aus d-Glutaminsäure u. der entsprechenden *Hydantoinpropionsäure* waren nur ca. 10% unverändert im Harn nachzuweisen, von *Hydantoinessigsäure* aus l-Asparaginsäure 20—36%. (Journ. Biol. Chem. **67**. 341—50. Sarborough-on-Hudson.) SPIEGEL.

Joseph B. Muenzen, Leopold R. Cerecedo und **Carl P. Sherwin**, *Vergleich des Stoffwechsels gewisser aromatischer Säuren.* X. *Das Schicksal von m-Nitro-. m-Amino-, m-Oxy- und m-Chlorphenylessigsäure in Mensch, Hund und Kaninchen.* (IX. vgl. NOVELLO, MIRIAM u. SHERWIN, Journ. Biol. Chem. **67**. 555; C. **1926**. II. 257.) Ähnlich wie p-Nitrophenylessigsäure (vgl. SHERWIN u. HELFAND, Journ. Biol. Chem. **40**. 17; C. **1920**. III. 696) geht auch *m-Nitrophenylessigsäure* unverändert durch Mensch (**I**) u. Kaninchen (**II**), wird aber im Hunde (**III**) mit Glykokoll kombiniert, während *o-Nitrophenylessigsäure* bei allen 3 Arten unverändert ausgeschieden wird. *m-Aminophenylessigsäure* wird wie die o-Säure (vgl. CERECEDO u. SHERWIN, Journ. Biol. Chem. **58**. 215; C. **1924**. I. 931) u. im Gegensatz zur p-Verb. (dieselben, Journ. Biol. Chem. **62**. 217; C. **1925**. I. 698) von **I** u. **III** nicht verändert, von **II** acetyliert. *m-Oxyphenylessigsäure* wird wieder in Übereinstimmung mit der o-, hier aber auch mit der p-Säure durch **I, II** u. **III** unverändert ausgeschieden, *m-Chlorphenylessigsäure* abweichend von den Isomeren von allen mit Glykokoll kombiniert.

m-Nitrobenzylcyanid, F. 63°, $Kp._{13}$ 175—180°. — *m-Nitrophenylessigsäure*, F. 122°.

— *m-Nitrophenylacetylchlorid*, gelb, krystallin., F. 77°, Kp.$_7$ 66°, sehr unbeständig bei höherer Temp. — *m-Nitrophenylessigsäureäthylester*, unbeständige ölige Fl., Kp.$_{12}$ 39°. — *m-Nitrophenacetursäure*, $C_{10}H_{10}O_5N_2$, Krystalle (aus W.), F. 176°, l. in A. u. Essigester, unl. in Ä. u. Aceton. — *Acetyl-m-aminophenylessigsäure*, $C_{10}H_{11}O_3N$, gelbliche Blättchen (aus W.), F. 122—124°, ll. in W., bei Kochen der Lsg. langsam verseift. — *m-Oxyphenylessigsäure*, F. 128°. — *m-Chlorphenacetylchlorid*, $C_8H_6OCl_2$, gelbgrüne Fl., Kp.$_{16}$ 52°. — *m-Chlorphenacetursäure*, $C_{10}H_{10}O_3NCl$, Nadeln (aus W.), F. 144—145°. (Journ. Biol. Chem. **68**. 503—11. New York, Fordham Univ.) SPIEGEL.

M. Wierzuchowski, *Intermediärer Kohlenhydratstoffwechsel. I. Die Wirkung von Insulin auf intravenös verabreichte Lävulose und Glucose.* Nur für ständige Injektion der Zucker bei n. Hunden zu 2 g pro kg Körpergewicht u. Stde. gelten die folgenden Versuchsergebnisse: 1. Bei intravenöser Injektion in Ggw. von n. Insulingehalt im Körper wird ein gewisser Teil derselben, ca. 90% bei den vorliegenden Verss., in den Geweben chem. verändert, der Rest im Harn ausgeschieden. — 2. Der injizierte Zucker erscheint im Harn, von irgendeiner beträchtlichen Umwandlung beider ineinander war nichts festzustellen. — 3. Bei demselben Tiere steigert Glucose unter gleichen Bedingungen den Blutzuckergehalt mehr als Lävulose. — 4. Während der Perioden, wo die Ausscheidung prakt. konstant ist, findet keine Ablagerung von Lävulose im Körper als „Fremdkörper“ statt. Nach Unterbrechung der Zufuhr werden noch Spuren Lävulose, 0,15% der Gesamtmenge, während weniger Stdn. ausgeschieden. — 5. Wird während der Glucoseinjektion der Insulingehalt des Körpers künstlich gesteigert, so nimmt die Ausscheidung im Harn in einer Kurve, die derjenigen einer Enzymwrkg. ähnelt, von 10% bis $< 1\%$ der Zufuhr ab. Die Maximalwrkg. zeigt sich nach 4—8 Stdn. u. hängt von der Dosierung des Insulins in den Grenzen von 1,9—8,5 Einheiten nicht ab, sie macht sich meist schon während der 1. Stde. geltend. — 6. Die Lävuloseausscheidung während Injektion dieses Zuckers wird durch Insulin in keiner Weise beeinflußt. — 7. Der Blutzuckerabfall durch Insulin ist deutlich bei Glucose-, schwächer bei Lävuloseinjektion. — 8. Die spezif. Drehungen der im Harn ausgeschiedenen Zucker werden durch die Insulininjektion nicht verändert. (Journ. Biol. Chem. **68**. 631—52. Chicago, Rush med. coll.) SPIEGEL.

A. Palladin und **O. Feinschmidt**, *Über den Einfluß der Zusammensetzung der Nahrung auf die Oxydation des Phenols.* Die Oxydation wird begünstigt, wenn in der Nahrung die Anionen die Kationen überwiegen. (Žurnal eksperimentalnoj biologii i mediciny **1925**. 112—19. Charkow, Staatl. med. Inst.; Ber. ges. Physiol. **35**. 79. Autoreferat.) SPIEGEL.

J. Giaja, *Der Spitzenstoffwechsel und der Stoffwechselquotient.* Als *Spitzenstoffwechsel* bezeichnet Vf. den Maximalwert, der bei Warmblütern bei Abnahme der Außentemp. sich einstellt, als Stoffwechselquotient das Verhältnis von jenem zum Basalstoffwechsel (Ruhestoffwechsel bei therm. Neutralität). Dieser Quotient, ein Ausdruck für die Wärmeregulierbarkeit des Organismus, wurde für einige Tierarten bestimmt. (Vgl. auch GIAJA u. CHAHOVITCH, C. r. soc. de biologie **93**. 1330; C. **1926**. I. 1832). (Ann. de physiol. et de physicochim. biol. **1**. 596—627. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 81. Ref. LEHMANN.) SPIEGEL.

J. A. Wetochin, *Versuche über den Nachweis der alkalischen Reaktion des frischen Muskels und der Säurereaktion in den tätigen Muskeln mittels Fuchsinfärbung.* Durch Abänderung der Vorschläge von DRESER (Zentralblatt f. Physiol. **1887**. Nr. 9. 195) hat Vf. ein Verf. ausgearbeitet, welches die fraglichen Erscheinungen mit größerer Schärfe bei kürzerer Versuchsdauer nachzuweisen gestattet. — 0,2—0,4%ig. Fuchsinlsg. in Ringerfl. in die Arterie eines Präparats der Hinterschenkel vom Frosch eingeführt, wird durch die alkal. Rk. der Muskeln innerhalb 1 Stde. entfärbt. Durch Nervenreizung mittels Induktionsstroms tritt infolge Muskelarbeit im gereizten Schenkel Säuerung u. Rötung des Fuchsins auf. Die B. der sauren Atmungsprodd.

im ruhenden Muskel wird durch die Rötung von mit Alkali entfärbter Fuchsinlsg. gezeigt, in welche die Gewebsstücke eingelegt werden. (PFLÜGERs Arch d. Physiol. **212**. 569—73. Kasan, Univ.) MERZ.

H. B. Goodrich und **J. A. Scott**, *Die Wirkung ungefilterter Radiumstrahlen auf embryonales Herzmuskelgewebe von Hühnchen, in vitro kultiviert.* Als einziger wesentlicher Unterschied fand sich in den bestrahlten Präparaten gegenüber unbestrahlten nach Färbung eine Verringerung der in Mitose befindlichen Zellen bis zum Verschwinden. Ein großer Teil der Wrkg. wird den β-Strahlen zugeschrieben. Mathemat. Formeln zur Errechnung der Intensität flächenhaft verteilter Ra-Präparate u. der bei bekannter Intensität zur Erreichung eines gewünschten Effektes erforderlichen Zeit. (Journ. of cancer research **9**. 374—80. 1925. Liddletown, Wesleyan Univ.; Ber. ges. Physiol. **35**. 30. Ref. HARTMANN.) SPIEGEL.

W. Hausmann und **L. Löhner**, *Über photobiologische Desensibilisation von Warmblütern im luftverdünnten Raume.* Die nach Vorbehandlung mit Hämatoporphyrin auftretende Lichtkrankheit wird durch Herabsetzung des Luftdruckes abgeschwächt oder aufgehoben. (Biochem. Ztschr. **173**. 7—13. Davos, Institut für Hochgebirgsphysiologie.) MEIER.

G. v. Hevesy, *Über die Anwendung von radioaktiven Indicatoren in der Biologie.* Durch Beimischung eines radioaktiven Isotops zu Pb- u. Bi-Salzen wird das Metall elektroskop. bestimmt. Es wird untersucht, die Aufnahme von Pb durch Vicia faba, Verteilung von Pb u. Bi im tier. Organismus u. Ausscheidung von Bi nach Einführung verschiedener Präparate. (Biochem. Ztschr. **173**. 175—80.) MEIER.

A. H. Roffo und **L. M. Correa**, *Die cytolytische Wirkung des Selens und seiner Verbindungen.* Die Wrkg. von Se-Verbb. ist in hohem Grade vom Kation abhängig. Rb_2SeO_4 ist für Meerschweinchen $12^1/_2$-mal weniger giftig als K_2SeO_4, *RbSeCN* 5-mal weniger als *KSeCN*. Die letzten beiden Verbb. wirken auf n. Zellen ziemlich gleich, auf neoplast. Zellen, denen gegenüber beide erheblich stärker wirken, ist die Wrkg. des Rb-Salzes größer. (Bol. de inst. de med. exp. **1**. 717—21. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 357—58. Autoreferat.) SPIEGEL.

Henry Jackson, jr., und **Margaret D. Riggs**, *Die Wirkung hochwertiger Proteine auf eine Rattenniere.* Bei Fütterung hochwertiger Proteine (Casein, Eieralbumin usw.) 10—20 Monate lang gelang es nicht, bei Ratten eine Nephritis zu erzeugen. (Journ. Biol. Chem. **67**. 101—07.) HIRSCH-KAUFFMANN.

A. H. W. Caulfeild, *Hautreaktionen bei Heufieberkranken mit (chemisch) verschiedenen Fraktionen von Ragweedpollen.* Bei chem. Zerlegung der Pollen ergaben sich im Meerschweinchenvers. u. an heufieberempfindlichen Menschen verschieden sensibilisierende Substanzen. Von 16 verschiedenen Präparaten erwiesen sich als beachtlich: 1. Mischung von Albumin u. Proteose. — 2. Proteose. — 3. Glutinin. — 4. Extrakt in $95^0/_0$ig. A. Die geprüften Patienten reagierten individuell mit einem oder mehreren Extrakten mehr oder weniger positiv, Gesunde u. gegen andere Pollenarten empfindliche nicht. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **23**. 38—40. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 347. Toronto, Univ.; Toronto D. S. C. R. chest clin. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Kiyoshi Ogasawara, *Experimentelle Beiträge zum Schicksal vom intravenös injizierten Olivenöl.* Die minimale tödliche Dosis Olivenöl für Kaninchen ist im allgemeinen bei intravenöser Zufuhr 1 ccm pro kg. Die Injektion soll möglichst langsam erfolgen. Der Hauptteil bleibt als Embolien in den Lungencapillaren, so daß in den Arterien keine Vermehrung des Blutfettes festzustellen ist, die sich nach Einführung in den Magen nach 30 Min. in geringem Grade, nach 3—5 Stdn. maximal findet, nach 24 Stdn. verschwunden ist. Subcutan injiziertes Öl wird langsam resorbiert, bleibt aber zunächst in Embolieform in den benachbarten Lymphdrüsen. Das in den Lungencapillaren embolierte Fett gelangt langsam in die Blutbahn, so daß man

es nach ca. 2 Wochen zum Teil auch in Nierenepithelien u. Sternzellen der Leber findet. (Kinki Fujinkwa Gakkwai Zassi **8**. 18—19. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 359. Kyoto, Kaiserl. Univ. Ref. OGASAWARA.) SPIEGEL.

Antonio Tommaselli, *Über die Wirkung von Tuberkulin auf den isolierten Uterus von Meerschweinchen.* Keine spezif. Erscheinung. Die festgestellte Wrkg. kommt ebenso durch analog hergestellte einfache Glycerinbouillon zustande. (Arch. di scienze biol. **7**. 269—77. 1925. Napoli, Univ.; Ber. ges. Physiol. **35**. 183. Ref. KAISER.) SPIEGEL.

Hermann Uhlmann, *Der Einfluß des Salzmilieus auf die Erregbarkeit der Nerven.* Die Lokalanästhesie am isolierten Froschherzen durch *Novocain* wird durch Zusatz bezw. Injektion von K verzögert, durch Ca beschleunigt. Die Aufhebung der Leitungsanästhesie durch Entzündung wird nicht beeinflußt. (Biochem. Ztschr. **173**. 139—53. Bern, Physiolog. Inst.) MEIER.

Birger Carlström, *Untersuchungen über die Einwirkung der gewöhnlichsten narkotischen Arzneimittel der Alkoholgruppe auf glatte Muskulatur vom Blutegel und auf den isolierten Darm.* Unterss. über *Ä.* (I), *Chlf.* (II), *Chloralhydrat* (III) u. *A.* (IV) an genannten Objekten ergaben bei eben noch überhaupt wirkenden Konzz. ausschließlich Reizung mit Vergrößerung der Amplituden der Pendelbewegungen, oft auch schwache, vorübergehende Tonussteigerung, in hinreichend starken vollständige Lähmung der Pendelbewegungen, des Tonus des Darmes, der nach **I**, **III** u. **IV** erst rasch vorübergehende Steigerung zeigt, nach **II** oft nicht. In mittelstarken Konzz. setzen alle die Größe der Pendelbewegungen herab, der Tonus der Darmbewegungen wird dabei durch **I** u. **II** sehr rasch gelähmt, durch **I** stets, durch **II** nur manchmal nach vorheriger Steigerung; **III** macht in solchen Konzz. fast unmittelbar starke Tonussteigerung, die entweder sehr langsam sinkt oder bestehen bleibt, zuweilen keine Veränderung des Tonus, **IV** zuerst ziemlich starke, nur sehr langsam wieder verschwindende Tonussteigerung. — Die Reizbarkeit der Darmpräparate für elektr. Reizung wird durch **I** u. **II** sehr rasch vermindert, durch **III** u. **IV** anscheinend nur wenig beeinflußt. — Die Änderungen der Darmfunktionen sind bei den benutzten Konzz. reversibel. (Skand. Arch. f. Physiol. **48**. 8—54. Stockholm, Veterinärhochschule.) SPIEGEL.

Klaus Hansen, *Über Aufnahme und Verteilung von indifferenten Narkotica im Organismus von Kaltblütern.* Aus Verss. über Verteilung von A. zwischen Seewasser u. den Geweben des Dorsches schließt Vf., daß der A. sich zwischen Fett u. W. in den Geweben ebenso wie in vitro verteilt, ohne von Eiweiß oder anderen N-haltigen Bestandteilen gebunden zu werden. (Med. rev. **42**. 266—71. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 183. Ref. RUNNSTRÖM.) SPIEGEL.

L. Velluz, *Beitrag zum Studium der Narkose. Über den Verteilungskoeffizienten der Hypnotica zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln, besonders Äthylenbindungen besitzenden Lösungsmitteln.* Die Unterss. ergeben, daß bei verschiedenen Klassen von narkot. Mitteln (Sulfonen, Barbitursäurederivv. u. Hydantoinen) der Verteilungskoeffizient zwischen W. u. organ. Lösungsmm. zugunsten der letzten mit steigender Nichtsättigung wächst. Ggw. von freien COOH-Gruppen erniedrigt, Ggw. von alkoh. OH-Gruppen erhöht ihn. (C. r. soc. de biologie **182**. 1178—80.) SP.

Akil Moukhtar und **Sedad**, *Der Einfluß des Bariumchlorids und einiger anderer Salze auf die Wirkung der Lokalanästhetica.* Die Wrkg. verschiedener Chloride auf die Endigungen der sensiblen Nerven wurde für sich u. in Kombination mit *Cocain*, *Stovain* u. *Novocain* geprüft. *Na* ist ohne jede Wrkg., NH_4, für sich von zweifelhafter Wrkg., verlängert die Wirkungsdauer der Anästhetica, *KCl* wirkt schwächer als Ca auf diese, K_2SO_4 stärker als das Chlorid. *Sr* wirkt etwas stärker als Ca, *Ba* noch viel stärker. Das letzte bewirkt beim Meerschweinchen eine vollständige Anästhesie von 1/2 Stdn. Dauer, steigert aber die Wrkg. von Cocain auf die Hornhaut nicht. Die

antagonist. Wrkg., die *Ca* u. *Mg* bei motor. Nerven zeigen, findet sich bei den sensiblen nicht. (C. r. soc. de biologie **95**. 152—54. Konstantinopel, Med. Fakultät.) SP.

Pierre Fredet und **René Fabre**, *Neue Untersuchungen über die Allgemeinnarkose durch Alkylderivate der Barbitursäure.* Bei kombinierter Narkose durch Schlafmittel der Barbitursäurereihe mit Morphin u. Scopolamin erwies sich reine *Allylisopropylbarbitursäure* vorteilhafter als *Somnifen* u. *Veronal.* (Vgl. auch Bull. Soc. Chim. Biol. **7**. 1071; C. **1926**. I. 1673.) (Gynécologie **24**. 527—29. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 180—81. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

Rosina Issakova, *Die neueren kolloidchemischen Betrachtungen über Diurese sowie eigene Untersuchungen über Serumviscosität.* Die eigenen Unterss. ergaben nach RONA-MICHAELIS (die Ergebnisse sind hier etwas niedriger als mit dem ursprünglichen Ostwaldschen Viscosimeter) in Menschenserum als „Normalwert" $\eta = 1,24$, bei schweren Nierenstörungen 1,32, bei Arteriosklerose 1,21, bei Hypertonien 1,28. Verss. über den Einfluß des Zusatzes geringer Mengen von W. oder isoton. Salzlsgg. gaben noch keine eindeutigen Resultate. (Folia haematol. **31**. 227—52. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 286. Berlin, Univ. Ref. RHODE.) SPIEGEL.

Walter Dieter, *Über den Zusammenhang zwischen osmotischem Druck, Blutdruck, insbesondere Capillardruck, und Augendruck nach neuen experimentellen und klinischen Untersuchungen.* Aus dem umfangreichen Originalreferat kann hier nur eine Tabelle über den Einfluß einiger Pharmaca wiedergegeben werden.

Pharmakon	Angriffsort	Angriffsart	Gefäßwrkg.	Capillardruckwrkg.	Intraoculare Druckwrkg.
Adrenalin 1‰	Wrkg. genau wie sympath. Reizung (WESSELY)		Kontraktion	Senkung	Senkung
Cocain 5%	smpath. Endapp.	Erregbarkeit steigernd	„	„	„
Atropin 1%	parasympath. Endapp.	lähmend	„	Steigerung	Steigerung
Pilocarpin 2%	„	erregend	Dilatation	Senkung	Senkung
Eserin 1%	„	Erregbarkeit steigernd	„	„	„
Amylnitrit	zentral		„	Steigerung	Steigerung

(Arch. f. Augenheilk. **96**. 179—264. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 320—22. Leipzig, Univ. Ref. MEESMANN.) SPIEGEL.

C. Jacobj und **H. Walbaum**, *Pharmakologische Untersuchungen über eine unerwartete Nebenwirkung des Lobelinpräparates-Ingelheim.* Auf Grund der Beobachtung von tetan. Erscheinungen an asphykt. Neugeborenen vorgenommene Unters. ergab, daß wohl infolge Fehlers bei der Darst. eine Reihe von Präparaten Giftwrkg. ähnlich dem Strychnin hatte, während andere in der gebotenen Dosis völlig ungiftig waren. Die giftigen Präparate sind aus dem Verkehr gezogen. (Zentralbl. f. Gynäkol. **49**. 1796—1803. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 192. Tübingen, Univ. Ref. BINZ.) SP.

O. Lang, *Über eine Nebenwirkung von Lobelin-Ingelheim.* Bei subcutaner u. intracutaner Injektion Vertiefung u. Beschleunigung der Atmung nach momentanem völligen Stocken, die Vertiefung hält nur kurze Zeit an. Als Nebenerscheinungen wurden auch Kieferklemme, weiterhin tetan. Starre der gesamten Körpermuskulatur, von blitzartigen Zuckungen unterbrochen, beobachtet. (Zentralbl. f. Gynäkol. **49**. 1853—55. 1925. Stuttgart, Charlottenhaus; Ber. ges. Physiol. **35**. 192. Ref. GREIL.) SP.

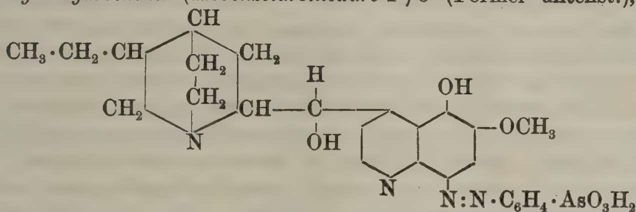
Masakazu Nakamura, *Über die lokale Reizwirkung des Digitalisinfuses.* Intracutan in die mit Calciumsulfid enthaarte Bauchhaut von Kaninchen injiziert, hatte 1%ig. Digitalisinfus bei 10-facher Verd. schwerste, bei 50—100-facher leichte Reizwrkg. Mehrtägiges Stehen verändert die Wrkg. nicht, Aufkochen oder 6-std. Stehen mit 0,2% HCl bei 27° hebt sie auf. *Digitoxin, Digitalein, Digitalin,* etwas stärker

auch *Digitonin*, haben in 0,005%ig. Lsg. schwache, in 0,05%ig. Lsg. starke Reizwrkg., durch 0,2%ig. HCl nicht aufgehoben. (Tohoku journ. of exp. med. **6**. 278 bis 285. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 190. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

Emil Leyko, *Über den therapeutischen Wirkungswert der nach den Vorschriften der verschiedenen Pharmakopöen hergestellten Digitalisinfuse auf Grund experimenteller Untersuchungen.* Vergleichende Unterss. mittels Froschmethode u. Katzenmethode, von denen die zweite in ihrer Zuverlässigkeit durch individuelle Empfindlichkeitsschwankungen der Tiere beeinträchtigt wird, ergaben bei den einzelnen Zubereitungen nur prakt. bedeutungslose Unterschiede. (Medycyna dóswiadczalna i. spoteczna **4**. 247—49. 1925. Warschau, Univ.; Ber. ges. Physiol. **35**. 190. Ref. OPPENHEIMER.) SP.

Gino Meldolesi, *Wirkung von Chinin und Cinchonin auf das Herz.* An gesunden Menschen nach intravenöser Injektion von 0,25—0,30 cg je kg bei Chinin 1. 15 bis 20 Sekunden anhaltende Verlangsamung u. Irregularität mit Herzdilatation, 2. für 1—2 Min. Beschleunigung mit krampfartigen Herzkontraktionen, 3. Bradykardie bei kleinerem Herzvol. 1. wird als Vagusreizung, 2. als Acceleransreizung, 3. als Herzmuskelwrkg. aufgefaßt. Dem sonst ähnliche Phasen zeigenden Cinchonin geht die Besserung des Herzmuskeltonus ab. (Cuore e circolazione **9**. 353—75. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 184. Roma, Univ. Ref. RENNER.) SPIEGEL.

G. Giemsa, *Über die Wirkung von Chinin und Chininderivaten auf Naganatrypanosomen. Oxy-5-hydrochinin-(azobenzolarsinsäure-4')-8* (Formel untenst.), aus Amino-



hydrochinin u. diazotierter Arsanilsäure gewonnen, besitzt trypanocide Wrkg., die bei Vermeidung jeder Erhitzung entstehende *Amino-5-hydrochinin-(azobenzolarsinsäure-4')-8* ist 50-mal giftiger, dabei gegen die Trypanosomen unwirksam. Die Verbb. haben ausgesprochenen Farbstoffcharakter. (Arch. f. Schiffs- u. Tropenhyg. **29**. 479 bis 485. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 183—84. Hamburg, Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankh. Ref. SCHNITZER.) SPIEGEL.

R. Delas und **L. C. Soula**, *Die herztonische Wirkung des Sparteins.* Am Kaninchenherzen fanden Vff. bei Durchströmung mit Lockelsg. mit 0,05—0,20 g Spartein pro l Verminderung der Amplituden bei erhaltenem Rhythmus, verursacht durch Steigerung des Tonus u. Verminderung der diastol. Erschlaffung. Diesen Beobachtungen ganz parallel verliefen die Erscheinungen am Gastrocnemius der Kröte. (Arch. internat. de physiol. **25**. 57—62. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 191. Toulouse, Univ. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

P. Walravens, *Tryparsamid und Trypanosomiase. Neuritis optica.* Tryparsamid kann ganz ähnliche Erscheinungen am Sehorgan hervorrufen wie Atoxyl, scheint aber insofern weniger schädlich, als diese Erkrankung nicht immer zur Erblindung führt. (C. r. soc. de biologie **95**. 254—56. Elisabethville, Lab.) SPIEGEL.

Teishichi Saéki, *Der Einfluß physikalischer Bedingungen auf die Wirkung von Giften. I. Die Wirkung der Wärme. II. Versuche an den Blutgefäßen des Frosches [Rana esculenta].* Durch erhöhte Temp. wird bei *Adrenalin* die dilatator. Wrkg. eben wirksamer Schwellenkonzz. u. die konstriktor. mittlerer Dosen gesteigert, ebenso die Wrkg. mittlerer Dosen von *Veratrin*, während hier die konstriktor. Wrkg. der Schwellendosen verhindert wird. Wrkg. von *Cocain* wird nicht beeinflußt oder wenig

gesteigert, bei *Chinin* war ein Einfluß nicht sicher feststellbar. (Acta scholae med. Kioto **7**. 547—52. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 363. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

Luigi Scremin, *Über experimentelle Bleivergiftung.* Es wird das Verh. verschiedener Pb-Salze bei oraler Zufuhr auf die Magenverdauung untersucht mit dem Ergebnis, daß zur Erzeugung einer chron. Vergiftung die Verabreichung von wl. Salzen in kleinen Gaben am geeignetsten ist. Bei subcutaner Injektion wird l. Salz in wl. Phosphat verwandelt u. läßt sich höchstens subakute Vergiftung erhalten. Das reine Bild der Pb-Vergiftung liefert nur intravenöse Verabreichung. Vf. glaubt, daß im Organismus ein von den bekannten Phosphaten verschiedenes Doppelsalz von großer Löslichkeit u. Giftigkeit gebildet wird. (Clin. med. ital. **56**. 244—55. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 177. Padova, Univ. Ref. RENNER.) SPIEGEL.

Ludwig Teleky und **Walther Schulz**, *Die Streckerschwäche bei Bleieinwirkung.* Die Prüfung von Veränderungen in der Stärke der Hand- u. Fingerstrecker wurde verbessert. Die so ausgeführten Unterss. ergaben das Vorhandensein einer „Streckerschwäche“ bei Bleiarbeitern, auch wenn sonst keinerlei Zeichen von Bleiwrkg. vorhanden waren. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **106**. 394—420.) SPIEGEL.

A. Schmidt, **Georg Pinkus**, **H. Reihlen**, **F. Gradenwitz** und **Ludwig Wolf**, *Zur Frage der Gefährlichkeit des Quecksilberdampfes.* (Vgl. STOCK, Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 461; C. **1926**. I. 3214.) A. SCHMIDT weist auf 2 Bücher hin von Dr. J. HERMANN, Wien: „Es gibt keine konstitutionelle Syphilis“ u. „Die Quecksilberkur ist ein Verbrechen an der gesamten Menschheit“ (Verlag HERMANN RISEL & Co., Hagen i. W.) u. teilt die Bedenken STOCKs gegen Amalgamzahnplomben. GEORG PINKUS berichtet über Erfahrungen in einer Fabrik, die sich mit der Reinigung von Quecksilber für zahnärztliche Zwecke befaßt u. in der in nicht ventilierten Räumen täglich bis zu 50 kg Hg verarbeitet werden. Arbeiter u. Chemiker haben dort Jahrzehnte lang ohne die geringsten Schädigungen gearbeitet. H. REIHLEN berichtet über einige Fälle leichterer Hg-Vergiftung u. über einen Fall, in dem eine solche trotz offenkundiger Gefährdung nicht eingetreten ist. F. GRADENWITZ macht darauf aufmerksam. daß der im Munde freiliegende Teil der Amalgamoberfläche vielleicht $^1/_5$ derjenigen Menge ausmacht, die STOCK zu seinen Verss. verwendete. L. WOLF berichtet über eine schwere Vergiftung, an der er selbst jahrelang litt. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 786—90. Charlottenburg, Berlin-Friedenau, Karlsruhe, Berlin.) JUNG.

Julius Ruska, *Beobachtungen über Quecksilbervergiftungen bei arabischen Alchemisten und Ärzten.* (Vgl. STOCK, Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 461; C. **1926**. I. 3214.) Der Vf. weist auf seine 1896 veröffentlichten arab. Beschreibungen von Quecksilbervergiftungen hin u. erwähnt eine bisher unbekannte Darst. aus dem „Buch der Gifte“ von GABIR IBN HAJJĀN. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 790. Heidelberg.) JUNG.

Alfred Stock, *Die Gefährlichkeit des Quecksilberdampfes. Bemerkungen zu den Mitteilungen der Herren Gradenwitz, Pinkus, Reihlen, Ruska und Schmidt.* (Vgl. vorst. Reff.) In Ergänzung früherer Verss. wurde festgestellt, wieviel Hg-Silberamalgamfüllungen in ausgezogenen Zähnen verloren, wenn sie 3 Tage im Vakuum auf 30° erwärmt wurden. Drei große Füllungen, Oberfläche 300 qmm in zwei Zähnen verloren dabei 150 mg Hg, eine Füllung von 70 qmm Oberfläche 1,3 mg. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 790—91.) JUNG.

St. Rothman und **R. Kurz**, *Über den Chemismus des Wismutsaumes.* Wismutvergiftete Hunde wurden nach Entw. eines starken Wismutsaumes getötet, die abgetrennte Mundschleimhaut fein zerkleinert, getrocknet u. im Porzellantiegel verascht. Im *wasserlösl.* Teil der Asche konnten weder Wismut noch Sulfate nachgewiesen werden, hingegen gab die salpetersaure Lsg. der *wasserunlösl.* Asche starke Sulfatrk. (Nachw. des Wismuts durch die Mikrork. mit NaJ u. CsCl). Während die Asche der n. Mundschleimhaut bei der gleichen Methodik keine Sulfate enthielt, auch dann nicht, wenn man zur Schleimhaut vor der Zerstörung metall. Wismut hinzufügt,

war bei der Wismutvergiftung das Wismut in Form von Wismutsulfid in der Mundschleimhaut vorhanden. Hiermit wird die Almkvistsche Theorie über die Pathogenese der Schwermetallstomatitiden (B. u. Resorption von H_2S durch eiweißzersetzende Bakterien der Mundhöhle u. daher Fällung des zirkulierenden Hg bezw. Bi als Quecksilbersulfid bezw. Wismutsulfid in der lebenden Zelle) bestätigt. (Klin. Wchschr. **5**. 943—44. Gießen, Univ.-Hautklinik.) HIRSCH-KAUFFMANN.

G. Pennetti, *Die Nierenveränderungen bei chronischer Wismutvergiftung, festgestellt durch Vitalfärbung.* Es werden nicht nur die Tubuli contorti, sondern auch distalere Teile betroffen, so daß das histolog. Bild dem bei $HgCl_2$-, Cantharidin- u. As-Vergiftung gleicht. (Arch. di scienze biol. **7**. 431—34. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 177. Napoli, Univ. Ref. RENNER.) SPIEGEL.

Tarcisio Benzi, *Untersuchungen und experimentelle Beobachtungen über die gewerbliche Vergiftung mit Tetrachloräthan* [$C_2H_2Cl_4$]. Als Stufen der Vergiftung werden hervorgehoben Verdauungsstörungen, gutartiger Ikterus, bösartiger Ikterus mit Toxämie, Ikterus mit Lebercirrhose. Bei wiederholter Einatmung steigt die Empfindlichkeit. Bei chron. Vergiftung fand sich Degeneration u. Nekrose der Leberzellen, bei Einnahme durch den Verdauungstrakt noch Reizerscheinungen an diesem. Bei Arbeitern wurde auch Polyneuritis beobachtet, auch direkte Wrkg. auf das Großhirn scheint vorzukommen. Zur Verhütung der gewerblichen Vergiftung werden die üblichen Schutzmaßnahmen empfohlen. (Boll. d. soc. med.-chir. Pavia **37**. 537 bis 572; Ber. ges. Physiol. **35**. 179—80. Pavia, Univ. Ref. TELEKY.) SPIEGEL.

Kaethe W. Dewey, *Die Wirkung des Paraphenylendiamins. Eine experimentelle Untersuchung.* Hauptsächlich Literaturbericht. Das p-Phenylendiamin ist ähnlich Histamin in die Reihe der Capillargifte zu rechnen. Es wird auch percutan resorbiert u. relativ langsam eliminiert. (Arch. of internal med. **36**. 724—34. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 180. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

Karl Harpuder, *Die Giftwirkung der Ketonsäuren auf den Organismus. β-Oxybuttersäure* erinnert iu verschiedensten Wrkgg., besonders auch gegenüber Fermenten u. Eiweißkörpern, sehr an die Narkotica u. dürfte dadurch beim diabet. Coma eine große Rolle spielen. (Verhandl. d. Dtsch. Ges. f. inn. Med. **1925**. 324—26; Ber. ges. Physiol. **35**. 76—77. Ref. SCHÜBEL.) SPIEGEL.

Keinosuke Samejima, *Experimentelle Studie über die Vergiftung mit Dial und Veronal.* Beschreibung der Symptome an Kaninchen u. Vers. ihrer Erklärung auf Grund der patholog.-anatom. Befunde, die auf gleichzeitigen Angriff an allen Organen schließen lassen. (Scient. reports from the govern. inst. for infect. dis. Tokyo **3**. 103 bis 120. 1924; Ber. ges. Physiol. **35**. 180. Ref. HÜRTHLE.) SPIEGEL.

Frédéric Bremer, *Untersuchungen über den Mechanismus der Strychninwirkung auf das Nervensystem.* I. *Das Strychnin und die Hemmungserscheinungen.* Nach Vf. bewirkt Strychnin keine eigentliche Umkehr der Hemmung (von Muskeln) in Erregung, sondern nur außerordentliche Steigerung einer schwachen Erregung, welche bei manchen Reflexen die Hemmung des Antagonisten begleitet. Bei reiner Hemmung bleibt daher die scheinbare Umkehrwrkg. aus. (Arch. internat. de physiol. **25**. 131 bis 152. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 316. Bruxelles, Univ. Ref. WACHHOLDER.) SP.

Pierre Lemay und **Léon Jaloustre**, *Vergleich von Giftigkeit und Wirksamkeit des Atropins und der Gesamtalkaloide von Belladonna.* Die von SANDOZ hergestellten malonsauren Gesamtalkaloide wirken bei intramuskulärer Injektion am Kaninchen in gleicher Menge tödlich wie Atropinsulfat, wirken dagegen auf den Herzvagus doppelt so stark u. doppelt so lange, wahrscheinlich durch Gehalt an l-Hyoscyamin. (Progr. méd. **53**. 1238. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 184. Ref. RENNER.) SPIEGEL.

Francesco Cassinis, *Experimentelle Untersuchungen über die Tabakvergiftung. Lokale Wirkung des Nicotins und des Pyridins an Blutgefäßen.* Vf. untersuchte die Wrkg. größerer Verdünnungen von Nicotin, als bisher geprüft wurden, in Ringerlsg.,

indem er damit die Femoralarterie eines durch Herzstich getöteten Hundes durchströmte. Nicotin von PARKE-DAVIS bewirkte in Konzz. von 1 : 500 000 bis 1 : 5 000 000 Vasokonstriktion, bei 1 : 25 000 000 Vasodilatation, während 90⁰/₀ig. Nicotin des italien. Finanzministeriums keinerlei lokale Gefäßwrkg. hatte. — Pyridin bewirkte schon bei 1 : 50 000 Vasodilatation, am stärksten bei 1 : 25 000 000. Wenn alles Pyridin (Zigarette 0,9 mg pro g, Zigarre 1,2 mg) resorbiert würde, wäre die Konz. im Blute 1 : 4 100 000 bezw. 1 : 5 500 000. (Biochim. e terap. sperim. **12**. 388—94. 395—402; Ber. ges. Physiol. **35**. 191. Padova, Univ. Ref. RENNER.) SPIEGEL.

Alessandro Lustig, *Allgemeine Pathologie der Kampfgasvergiftungen.* Sammelreferat über deutsche Veröffentlichungen. Im Anhang wird *Lewisit* (*β-Chlorvinyldichlorarsin*) besprochen, der ähnlich wie Dichloräthylsulfid auf die Haut wirkt u. dessen Dampf die Atemwege sehr stark reizt. (Sperimentale **79**. 847—69. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 367—68. Firenze, Univ. Ref. FLURY.) SPIEGEL.

Edward Charles Dodds, **Wilfrid Lawson** und **James Cecil Mottram**, *Einige Stoffwechselverschiedenheiten bei normalen Ratten und bei gegen das Jensensche Rattensarkom immunen Ratten nach Behandlung mit Röntgenstrahlen.* Nach Bestrahlung mit Röntgenstrahlen sinkt bei gegen das Jensensche Rattensarkom immunisierten Tieren der *Blutharnstoffspiegel* von seinem Normalwert von etwa 0,035 mg/$^0/_0$ auf ungefähr 0,014 mg/$^0/_0$. Die übrigen Unterss., wie *Harnsäure, Kreatinin, Zucker* u. *Aminosäure-N* ergeben keinen Unterschied zwischen n. u. immunen Tieren. (Biochemical Journ. **19**. 750—52. 1925.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Montrose T. Burrows und **Charles G. Johnston**, *Die Wirksamkeit von Ölen bei der Erzeugung von Geschwülsten nebst einer Darlegung der Ursache des Krebses.* Zusammenfassende Darst. von Unterss. u. theoret. Vorstellungen von BURROWS u. seiner Schule. (Arch. of internal med. **36**. 293—332. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 45—46. St. Louis, WASHINGTON Univ. med. school. Ref. CASPARI.) SPIEGEL.

Louis H. Jorstad, *Das Verhalten des Kohlenteers in erwachsenem und embryonalem Gewebe.* Der Teer verursacht zunächst nur Anziehung der Zellen, Wachstum erst, wenn eine größere Zahl von Zellen sich angesammelt u. von den ernährenden Gefäßen entfernt haben. Die Wrkg. dürfte rein physikal. Natur sein. (Journ. of cancer research **9**. 232—53. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 46. Saint Louis, WASHINGTON Univ. school of med.; BARNARD FREE skin and cancer hosp. Ref. SCHMIDTMANN.) SPIEGEL.

Kanematsu Sugiura und **Stanley R. Benedict**, *Der Einfluß bestimmter begrenzter Ernährung auf Tumorenempfänglichkeit und Wachstum bei weißen Ratten und Mäusen.* Die Tumorempfänglichkeit wird durch die Art der Nahrung nicht beeinflußt. Das Tumorwachstum wird bei eiweißfreier Ernährung gehemmt, wobei aber auch erhebliche Unterernährung der Wirtstiere besteht. Der bösartige Charakter der Tumorzellen (Flexner-Joblingsches Rattencarcinom, Bashfordsche u. Twortsche Mäusecarcinome) ließ sich nicht beeinflussen, auch nicht durch orale Gaben verschiedener Öle. (Journ. of cancer research **9**. 204—15. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 47. New York, Mem. Hosp.; ROOSEVELT Hosp. Ref. KATZENSTEIN.) SPIEGEL.

F. Pharmazie. Desinfektion.

R. A. Cutting, *Die Darstellung von Natriummorrhuat.* Das Salz, dem vielfach spezif. Wrkg. bei Tuberkulose zugeschrieben wird, ist in Lsg. wie auch in Substanz sehr veränderlich, wahrscheinlich infolge Oxydation. Vf. beschreibt eingehend die Darst. aus Lebertran u. empfiehlt, das Prod. in zugeschmolzenen Glasröhren unter Vakuum aufzubewahren, die Lsgg. (3$^0/_0$ in dest. W.) wenigstens wöchentlich frisch herzustellen. Bei der Herst. sollte längeres Erhitzen möglichst vermieden werden, wozu Aussalzen der Seife dient. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 842—45. Washington [D. C.].) SPIEGEL.

Otto Ornstein, *Über Desinfektionsmittel und die Abhängigkeit ihrer Wirkung von den Lösungsmitteln. Ein Beitrag zum Mechanismus der Desinfektion, zur Kombination von Desinfektionsmitteln und zur Methodik bei deren Prüfung.* Die Wrkg. von Desinfektions- u. chemotherapeut. Mitteln erscheint von bestimmten Lösungsmm. wesentlich abhängig. *Anorgan. Säuren* u. *Basen* u. entsprechend wirkende Salze werden noch in hohen Verdünnungen durch Neutralsalze in geeigneten Kombinationen höchst wirksam in ihrem keimtötenden Vermögen verstärkt. Auch in Ringerlsg. lassen sich ähnliche Desinfektionswrkgg. feststellen mit einem charakterist., eng umgrenzten Optimum, das auch bei Ggw. von Eiweiß angedeutet ist. Die Baktericidie von n. Blutserum beruht wahrscheinlich zu wesentlichem Teile auf der eigenartigen Verteilung der anorgan. Elektrolyte u. der Serumkolloide bei einer im gesunden Organismus stets regulierten geringen [OH′]. Entsprechenden variierten Bedingungen in vitro unterworfen, lassen sich Desinfektionsmittel in ihrer Wrkg. prüfen u. in ihren optimalen Wirkungsbedingungen weitgehend charakterisieren. So wurde folgendes gefunden: I. S c h w e r m e t a l l s a l z e. *$AgNO_3$* wirkt in schwach alkal. Salzlsgg. von geringer [OH′] fast so stark wie in reiner wss. Lsg., besonders bei Ggw. von Eiweiß. Seine optimale Wrkg. fällt mit dem p_H-Optimum der Ringerlsg. (7,8) zusammen, in eiweißhaltiger Ringerlsg. erscheint bei $p_H = 7$—6,6 die Wrkg. fast aufgehoben, um mit zunehmender Alkalescenz dem reinen Wirkungswerte sich zu nähern. *$HgCl_2$* u. *$CuSO_4$* haben optimale Wrkg. in saurem Medium u. werden durch Eiweiß trotz Verstärkung des Cu durch Salz herabgedrückt. II. C h i n i n d e r i v a t e ähneln in ihren reinen Wirkungswerten den Schwermetallsalzen u. werden wie diese durch Elektrolyte mehr oder weniger, besonders aber durch Eiweiß außerordentlich in ihrer Wrkg. herabgedrückt. *Chinin* wirkt in Ringerlsg. absol. optimal zwischen $p_H = 7$ bis 7,8, die relative Keimabnahme nimmt dagegen nach der sauren Seite zu. In Ringereiweißlsg. ist eine sehr geringe Steigerung der Wrkg. mit der [OH′] angedeutet. *Optochin* zeigt umgrenztes Optimum der Wrkg. in Ringerlsg. bei $p_H = 7{,}8$, aber auch kräftige Verstärkung auf der sauren Seite, in Ringereiweißlsg. eine sehr schwache Wirkungssteigerung mit der p_H-Reihe. *Vuzin* u. *Eucupin* sind in ihren optimalen Wrkgg. nach der sauren Seite orientiert. Vuzin erreicht seine reine Wrkg. in Ringerlsg. bei $p_H = 6{,}6$, auch in Ringereiweißlsg. das ums 100- bis 1000-fache herabgesetzte Optimum nach 7—6,6. A c r i d i n d e r i v a t e. *Rivanol, Flavicid* u. *Trypaflavin* zeigen in neutraler wss. Lsg. u. in inaktiviertem Serum schlechte bezw. sehr langsame Wrkg., die durch geringe saure Rk. in eiweißhaltigem Medium aufgehoben wird. Mit geringer [OH′] nimmt ihr Wirkungsgrad mächtig zu. Sie haben bzgl. der beeinflussenden Faktoren manches mit AgCl gemein, lassen bzgl. ihres Wirkungsmechanismus eine Analogie mit den Antikörpern nicht von der Hand weisen. — Auf prakt. Folgerungen bei der Medikation u. bei der Desinfektion wird hingewiesen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **106**. 327—70. Berlin-Lichterfelde, Vincenz-Krankenh.) SPIEGEL.

Werner Mogk, *Die wirksamen Bestandteile der Schädlingsbekämpfungs- und Desinfektionsmittel und deren Vergiftungserscheinungen am Menschen.* Aufzählung der gebräuchlichen Präparate. (Der prakt. Desinfektor **18**. 93—95. Berlin-Steglitz.) ME.

Emil Baumgart, Falkenberg b. Berlin-Grünau, *Verfahren zur getrennten sterilen Aufbewahrung von dosierten Arzneistoffen u. dgl. in Ampullen oder ähnlichen Behältern,* 1. dad. gek., daß die Eindickung des Arzneistoffes in oder an besonderen beliebig geformten Körpern geschieht, welche in einer Ampulle, unabhängig von dieser, also leicht daraus entfernbar, aufbewahrt werden. — 2. dad. gek., daß die für die Lsg. in Betracht kommende Menge des Arzneistoffes auf mehrere Arzneistoffträger verteilt wird, so daß — je nachdem eine stärkere oder schwächere Lsg. benötigt wird — alle Arzneistoffträger oder nur ein Teil derselben zur Lsg. gebracht werden. — 3. dad. gek., daß die verschiedenen in einer Ampulle eingeschlossenen Arzneistoffträger ver-

schiedene Arzneistoffe enthalten, die erst bei der Lsg. zur Vermischung kommen. — Es gelangt so die gesamte Dosis Arzneistoff in die Lösungsfl., unter Vermeidung von Splitterung des Glases u. einer Eindickung in der Doppelampulle. In gleicher Weise können auch andere, nicht für Arzneizwecke bestimmte Stoffe in genau dosiertem sterilen Zustande mit der dazu gehörigen, genau dosierten Fl. bis zur sterilen Lsg. oder Mischung bis zum Gebrauch aufbewahrt werden, wie dies z. B. für *bakteriolog. Nährböden* erforderlich ist. (**D. R. P. 427 712** Kl. 30h vom 8/8. 1924, ausg. 15/4. 1926.) Schottländer.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von therapeutisch wirksamen Extrakten aus Hoden* mit gewucherter interstitieller Drüse, dad. gek., daß man an Hoden geeigneter Tiere eine Albugineatomie ausführt, nach Abtragung der hervortretenden Teile des Hodenparenchyms die entstandenen Wunden schließt u. nach erfolgter Wucherung der interstitiellen Drüse die entnommenen Hoden in bekannter Weise extrahiert. — Z. B. wird bei einem *Hammel* die Scrotalhaut geöffnet u. der *Hoden* von seinen Hüllen nach und nach entblößt. Er wird dann luxiert u. die *Albuginea testis* an einer oder mehreren Stellen, je nach Größe des Organs, eingeschnitten. Der nun hervortretende Teil des Hodenparenchyms wird scharf abgetragen, worauf die entstandenen Schnittöffnungen der Albuginea mit einer Naht verschlossen werden. Nach einigen Wochen finden sich nicht nur im weiten Umfange um die Schnittstellen herum, sondern fast in dem gesamten Hodenparenchym massive Wucherungen der interstitiellen Drüse. Der so vorbereitete Hoden wird entnommen, zerkleinert u. durch Auspressen oder durch Behandeln mit schwachen Alkalien oder sehr verd. Säuren oder mit *Harnstofflsgg.* extrahiert. Der zweckmäßig von Eiweiß befreite Extrakt wird vorteilhaft intramuskulär injiziert. Er soll zur Neubelebung der alternden Pubertätsdrüse besonders wirksam sein. (**D. R. P. 427 854** Kl. 30h vom 23/1. 1924, ausg. 20/4. 1926.) Schottl.

Georg Eichelbaum, Berlin, *Verfahren zur Verarbeitung tierischer Organe* aller Art unter Verwendung von Salzen zur Trocknung, dad. gek., daß die Organe mit geringen, zur Bindung des W. nicht ausreichenden Mengen verwitternder, indifferenter Salze vermischt werden, diese plasmolysierenden Mischungen mit oder ohne Vakuum durch Erwärmung u. trockenen w. Luftstrom in geeignetem App. getrocknet u. so in haltbare Dauerpräparate umgewandelt werden, worauf man aus den so gewonnenen Dauerpräparaten in bekannter Weise durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmm. die organeigentümlichen *Lipoide* gewinnt u. schließlich den Rückstand mit W. auszieht, die filtrierten Lsgg. im Vakuum einengt, von Eiweiß u. Salz befreit u. so konz. *Hormon*lsgg. erhält. — Z. B. wird fein gemahlener *Hoden* mit Na_2SO_4 gemischt, die Mischung, mit oder ohne Vakuum, auf 40—50° erwärmt, während gleichzeitig über die Oberfläche ein w. trockener Luftstrom streicht. Nach wenigen Stdn. ist das Material völlig trocken, pulverisierbar u. nahezu unbegrenzt haltbar. Man erhält so *Dauerpräparate* von *Organen* mit sämtlichen wirksamen Bestandteilen in unveränderter Form. Durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmm. gewinnt man dann aus dem trockenen Organsalzpulver die ihm eigentümlichen *Phosphatide* in Fett gel., die mit indifferentem Fett eingestellt, nach Entfernung des Lösungsm. ohne weiteres für Injektionszwecke geeignet sind. Der trockene u. fettfreie Rückstand wird mit W. extrahiert. Die vom Ungel. abfiltrierte *Hormonsalzlsg.* wird im Vakuum konz., wobei sich noch *Eiweiß* ausscheidet. Durch starke Abkühlung wird sie von überschüssigem Salz, das auskrystallisiert, befreit u. in Ampullen gefüllt. Während der Verarbeitung können auch kleine *Phenol*mengen zugesetzt werden. (**D. R. P. 428 531** Kl. 30h vom 1/12. 1922, ausg. 5/5. 1926.) Schottländer.

Robert Vogel, Hamburg, *Herstellung einer zum Tamponieren von Wunden geeigneten Masse*, 1. dad. gek., daß man *Blut*, welches vorteilhaft von den roten Blutkörperchen befreit ist, mit einem ungiftigen, in bekannter Weise seine Gerinnung

verzögernden Stoff, wie Na-Citrat, in solcher Menge versetzt, daß es hinsichtlich seiner Gerinnungsfähigkeit ganz oder annähernd in einen labilen Gleichgewichtszustand gelangt, worauf man die M. in üblicher Weise steril in Ampullen oder andere, zweckmäßig mit einer Paraffinschicht ausgekleidete Gefäße füllt. — 2. *Einrichtung zum Verpacken* der Tamponmasse nach 1., dad. gek., daß ein die Tamponmasse enthaltendes Gefäß mit einem Behälter, der einen die Erstarrung der Tamponmasse einleitenden Stoff ($CaCl_2$) in einer der Zus. der Tamponmasse entsprechenden Konz. u. Menge enthält, sowie zweckmäßig zwei Schälchen steril in einer gemeinsamen Umhüllung untergebracht werden. — Die M. wird in plast. Zustand in die Wunde eingefüllt, erstarrt in dieser u. wird, ohne erneuert zu werden, von dem Körper resorbiert. Sie kann auch einfach zum Verkleben bezw. Verbinden von Wunden verwendet werden. Auch können ihr konservierende oder desinfizierende Stoffe zugefügt sein. (**D. R. P. 424 844** Kl. 30h vom 20/2. 1924, ausg. 3/2. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Chemisch-Pharmazeutische A.-G. Bad Homburg, Bad Homburg, und **A. Liebrecht**, Frankfurt a. M., *Herstellung wismuthaltiger Adsorptionsverbindungen von hohem Dispersitätsgrad*, darin bestehend, daß man Phosphatide auf Bi-Verbb. entweder unmittelbar oder bei Ggw. eines organ. Lösungsm. einwirken läßt. — Man vermischt z. B. *Wismutchininjodid* mit einer äther. Lsg. von *Lecithin* u. vertreibt den Ä. völlig. Man erhält ein rotgelbes, pulverisierbares, in Chlf., CS_2, h. Bzl. u. in Ä. l. *Prod.* Die Lsgg. in Bzl. u. Ä. haben starke Neigung zur Gelbbildung. Es enthält 11,3% Bi. Zur Herst. eines *injizierbaren* Präparates kann man die Mischung von *Wismutchininjodid* u. Lecithin in Ä. mit Olivenöl versetzen u. den Ä. vertreiben. — Verreibt man *cholsaures Bi*, aus einer die Gesamtsäuren der Galle enthaltenden Cholsäure hergestellt, mit *Lecithin*, so entsteht eine halbfeste, in organ. Lösungsmm., wie Bzl., Chlf., CS_2, ll. M. mit einem Bi-Gehalt von 6,3%. Das *cholsaure Bi* ist im Gegensatz zu der Adsorptionsverb. in organ. Lösungsmm. völlig unl. — Bringt man *2-phenylchinolin-4-carbonsaures Bi* mit einer Lsg. von *Lecithin* zusammen u. erwärmt mehrere Stdn. auf 30—40°, so tritt völlige Lsg. zu einer rotbaunen Fl. ein. Beim Abdest. des Bzl. hinterbleibt ein dickfl., nach kurzer Zeit zu einem festen, pulverisierbaren *Prod.* erstarrender Sirup mit 12,82% Bi. Während phenylchinolincarbonsaures Bi in Bzl., CS_2 u. Eucalyptol unl. ist, ist das Adsorptionsprod. auch in diesen Lösungsmm. ll. — Die in analoger Weise erhältliche *Adsorptionsverb.* aus *malontrichlorbutylestersaurem Bi* u. Lecithin, halbfeste M. mit 12,6% Bi, gibt mit Ä. u. mit Olivenöl in Ggw. von Eucalyptol klare Lsgg., während das Bi-Salz als solches in Ä. wl. ist u. mit Olivenöl u. Eucalyptol in etwas stärkeren Konzz. milchige Trübungen bildet. Die Adsorptionsverbb. werden im Organismus verhältnismäßig leicht resorbiert u. im Kreislauf dispergiert. Sie haben eine stärkere therapeut. Wrkg. als die reinen Bi-Verbb. (**D. R. P. 426 223** Kl. 12q vom 30/7. 1924, ausg. 8/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Chemisch-pharmazeutische A.-G. Bad Homburg, Bad Homburg, *Herstellung von zu subkutanen Injektionen geeigneten Chininlösungen*, darin bestehend, daß man Chinin bei Ggw. von Terpenen, wie Terpineol, Menthol, Linaloeöl oder äth. Ölen, die diese Stoffe enthalten, in Olivenöl oder ähnlichen Ölen zur Lsg. bringt. — Während Chinin in w. Olivenöl zwar gel. wird, aber in der Kälte wieder auskrystallisiert, ermöglicht der gleichzeitige Zusatz von Terpenen die Gewinnung dauernd haltbarer Lsgg. von hohen Konzz. Man löst z. B. *Chinin* w. in *Terpineol* u. versetzt mit *Olivenöl*, wobei eine 10%ig. *Chininlsg.* erhalten wird, — oder löst das Chinin in der Wärme in einem Gemisch von *Menthol*, *Eucalyptol* u. *Olivenöl.* (**D. R. P. 427 668** Kl. 30h vom 15/7. 1924, ausg. 14/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Salo Bergel, Berlin-Wilmersdorf, *Herstellung eines Antistoffes gegen Syphilisspirochäten*, dad. gek., daß man Tieren nach einer in bekannter Weise wiederholt erfolgenden Injektion mit *Lecithin* oder anderen *Lipoiden* in die Brust- u. Bauchhöhle innerhalb 8—14 Tagen vollvirulentes Spirochätenmaterial wiederholt in die Brust- u.

Bauchhöhle sowie in die Blutbahn spritzt, worauf nach der von selbst oder mit Hilfe des nach dem Verf. der D. R. PP. 367555 (vgl. C. **1923**. II. 887) u. 396662 (vgl. C. **1924**. II. 1237) gewonnenen Extraktes, gegebenenfalls gemeinsam mit den üblichen chem. antisyphilit. Mitteln eintretenden Heilung einer erfolgten syphilit. Erkrankung alsdann die gebildeten u. stark wirkenden *Antistoffe* aus den entzündlichen Brust- u. Bauchhöhlenergüssen u. den Bildungsorganen der Lymphocyten, insbesondere der Lymphdrüsen, der Milz, des Netzes u. der Thymus, sowie der Blutfl. in bekannter Weise gewonnen u. verarbeitet werden. — Infolge der nachträglichen B. von Antikörpern, die die syphilit. Erkrankung zur Heilung zu bringen imstande gewesen ist, reichern sich die Antistoffe in ihren Bildungsorganen in besonders starkem Maße an u. können infolge ihrer sehr kräftigen Wrkg. eine größere Menge von Antistoffen von stärkerer Wrkg. gegen Syphilisspirochäten erzeugen. (**D. R. P. 424 750** Kl. 30h vom 17/8. 1924, ausg. 29/1. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Alfred Engel, Berlin-Rosenthal, *Herstellung von Stoffen, die für sich oder im Gemisch mit anderen schmierfähigen Körpern salbenartige Massen bilden*, die das Vielfache an wss. Fll. aufzunehmen vermögen, dad. gek., daß man die Fettsäuren von Seetierfetten durch Behandeln mit Halogen in Ggw. von rotem P oder mit P-Halogen- oder S-Halogenverbb. in Halogenprodd. überführt u. letztere mit W. oder mit NH_3 erhitzt. — Z. B. wird *Fischtran* mit wss.-alkoh. KOH verseift, der größte Teil des A. aus der klaren, rotbraunen Fl. entfernt, der Rückstand mit W. verd., die *Fettsäuren* durch verd. H_2SO_4 (1 : 5) ausgefällt, das in Ä. gel. Fettsäuregemisch mit W. säurefrei gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, nach Abfiltrieren des Salzes der Ä. abdest. u. das nach Fischtran riechende Fettsäuregemisch mit rotem P verrieben. Man setzt Chlf., Bzn. oder PAe. hinzu u. leitet in die Lsg. langsam unter Schütteln oder Rühren *Cl_2* ein, wobei dieses absorbiert u. der P verbraucht wird, während die vorher rotbraune Aufschwemmung allmählich farbloser wird. Die schließlich hellgelbe, etwas trübe Lsg. wird filtriert, in W. gegossen u. kräftig geschüttelt, wobei sich eine hellbraune, durch Kneten vom W. befreibare M. abscheidet, die bei 100° erwärmt, schm. u. ein durchscheinendes, zähschmieriges Aussehen annimmt. — Gießt man das rohe *Chlorderiv.* in wss. NH_3 u. erwärmt unter Schütteln zum Kochen, so scheidet sich eine weiße M. ab, die mit k. W. gewaschen, bei 100° zu einer schmierigen M. schm. An Stelle von wss. NH_3 kann auch gasförmiges NH_3 Verwendung finden, das in die hellgelbe Fl. eingeleitet wird, wobei sich unter nachfolgender freiwilliger Erwärmung eine grauweiße, schmierige M. abscheidet. An Stelle von P u. Cl_2 kann auch PCl_3, $POCl_3$, PCl_5, $SOCl_2$ angewendet werden. — In analoger Weise lassen sich die entsprechenden *J*- u. *Br-Verbb.* gewinnen. Die in W. unl. Stoffe quellen mit W. auf u. sind in viel Chlf. fast l. Vaselin oder tier. Fett mit 4—5°/$_0$ der Stoffe vermischt, nehmen unter B. einer weißen bis gelblichen, haltbaren, salbenartigen M. große Mengen von W. auf, das sich auch durch Zugabe der verschiedenartigsten medikamentösen Beimischungen nicht aus der M. entfernen läßt. (**D. R. P. 425 331** Kl. 12o vom 20/6. 1923, ausg. 18/2. 1926.) SCHOTTL.

Curt Schroeder, Berlin-Steglitz, und **Alfred Keil**, Berlin-Halensee, *Herstellung einer wasserlöslichen, leicht abwaschbaren Grundlage für auf die Haut aufzubringende Arzneimittel, Kosmetika, Schminken u. dgl.*, dad. gek., daß vollständig entrahmte Milch, die zweckmäßig im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz eingedampft ist, mit feinpulvrigem ZnO versetzt wird. — Das mit etwas Glycerin vermischte Prod. ist auch bei langem Stehen vollständig homogen u. dickfl. u. gibt, auf die Haut gestrichen, einen firnisartigen, schnelltrocknenden Überzug, der sich der Haut elast. anschmiegt, nicht abblättert oder spannt u. nicht abfärbt, sich aber leicht mit W. abwaschen läßt. Mit ihm vermischte Arzneimittel können ohne Pflasterverband oder Binde auf der betreffenden Hautstelle fixiert werden. (**D. R. P. 427 820** Kl. 30h vom 4/3. 1925, ausg. 19/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Max Friedland, Altona a. E., *Herstellung von Zahnputzmitteln*, dad. gek., daß lie Zahnreinigungs- u. -desinfektionsmittel in einen Teig aus Oblatenmasse eingearbeitet verden, worauf die M. getrocknet oder gegebenenfalls verbacken wird. — Z. B. werden inem Teige von ungesäuertem Weizenmehl MgO, $CaCO_3$ oder Austernschalenpulver, owie $Na_2B_4O_7$ oder Salol einverleibt, der Teig auf eine Platte gegossen u. gebacken, lann noch feucht zwischen h. Walzen gewalzt. Über die M. wird alsdann ein Duftstoff estäubt, gegebenenfalls auch noch die Lsg. eines Desinfektionsmittels. Die in der Größe der Zahnbürstenoberfläche zu Oblaten geformte M. enthält genau dosierte Mengen der Putzmittel, klebt fest an der Borstenreihe u. zergeht beim Gebrauch vollständig. Sie läßt sich sicher verpacken. (**D. R. P. 425 182** Kl. 30h vom 1/2. 1924, usg. 17/2. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Queisser & Co. G. m. b. H., Hamburg, *Herstellung von Zahnpulvern*, dad. gek., laß die pulverförmigen Bestandteile (Grundstoffe, Desinfektionsmittel usw.) mit iner Lsg. von schaumbildenden Stoffen vermischt werden, worauf die M. getrocknet vird. — Man vermischt z. B. $CaCO_3$, $MgCO_3$, $KClO_3$, $NaClO_3$ u. $NaHCO_3$ innig miteinander, gibt eine Lsg. von medizin. Seife in wenig W. hinzu, arbeitet im Rührwerk lurcheinander u. trocknet. Zur Schaumentw. ist bei dem Pulver nur wenig W. erforderich, gegebenenfalls genügt hierzu schon der Mundspeichel. (**D. R. P. 427 823** Kl. 30h vom 27/1. 1924, ausg. 20/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Behringwerke Akt.-Ges., Marburg a. L., *Herstellung nur lipoid- und lipoproteidaltiger nucleinsäurefreier Mikroorganismen*, darin bestehend, daß man durch Behandlung von Mikroorganismenzellen mit Mineralsäuren die Nucleoproteide u. alle auren Eiweißstoffe hydrolyt. spaltet u. die entstandenen säurelöslichen Spaltstücke us den Zellen auswäscht. — Z. B. wird *Preßhefe* in wss. 6,5°/₀ig. HNO_3 suspendiert ı. mehrere Stdn. kräftig geschüttelt. Hierauf werden die einfacheren *Nucleinsäuren* nit W. ausgewaschen. Die Zellen enthalten dann nur noch *Lipoide* u. *Lipoproteide*. Die *nucleinsäurefreie Hefe* ist weniger gelbstichig als die unbehandelte Hefe u. ist frei von Purinbasen; mkr. bleibt sie mit *Methylgrün* oder *Methylenblau* behandelt, völlig farblos, während die so behandelte n. Hefe tief grün oder tiefblau, mit *Fuchsin* tiefrot erscheint. Die nucleinsäurefreie Hefe wird infolge der Ggw. von Lipoideiweißverbb. bei der Fuchsinbehandlung mkr. schwach rosa, unter B. von *lipoidsaurem Farbsalz*, da das Fuchsin in Lipoiden l. ist. Methylgrün u. Methylenblau sind dagegen in diesem Lipoid unl. u. können keine lipoidsauren Farbsalze bilden. — Behandelt man die *Preßhefe* mit 5°/₀ig. H_2SO_4 oder verd. wss. HCl, so bleiben die *Kernproteide* in der Zelle erhalten u. geben mit *Methylenazur* eine Anfärbung des Bakterienkerns. Die mit Säuren behandelten Mikroorganismen dienen als Zwischenprodd. für *therapeut.* wertvolle Präparate. (**D. R. P. 424 657** Kl. 12 p vom 2/11. 1924, ausg. 27/1. 1926.) SCH.

Behringwerke Akt.-Ges., Marburg a. L., *Herstellung metallhaltiger Hefe und anderer metallhaltiger Mikroorganismen*, dad. gek., daß man Metallsalzlsgg. verchiedener Konz. in an sich bekannter Weise auf Mikroorganismen längere Zeit einvirken läßt u. die so vorbehandelten Zellen mit dest. W. so lange wäscht, bis das Waschvasser metallfrei ist. — Z. B. wird eine gleichmäßige wss. Suspension von *Hefe* in vss. 2°/₀ig. *$AgNO_3$*-Lsg. gegossen, nach 24-std. Einw. die überstehende Fl. abdekantiert ı. die *Ag-Hefe* mit dest. W. Ag-frei gewaschen (H_2S-Probe). Sie gibt mit *Pyrogallol* akr. Braunschwarzfärbung, woraus sich ihr hoher Ag-Gehalt ergibt. Mit physiolog. NaCl-Lsg. oder Leitungswasser gewaschene Ag-Hefe gibt mit Pyrogallol nicht dieselbe Rk., das ursprünglich in den Zellen enthaltene Ag läßt sich fast ganz in den Waschvässern nachweisen. Gleichzeitig verlassen *Albumosen* die Zellen. — Ersetzt man die $AgNO_3$-Lsg. durch eine 2°/₀ig. *$HgCl_2$*-Lsg., so gewinnt man *Hg-haltige Hefezellen*. Die on Nucleinsäurebruchstücken freien Prodd. sind *therapeut.* besser verträglich als ie bekannten Metallnucleinate oder Metallhefeverbb. (**D. R. P. 424 658** Kl. 12 p om 4/11. 1924, ausg. 27/1. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Georg Scheib, Berlin, *Herstellung von Desinfektionsmitteln*, 1. gek. durch die Verwendung von nach dem D. R. P. 405 314 hergestelltem geruchlosen u. nicht flüchtigen reinen *Sinalbinsenföl*. — 2. dad. gek., daß durch mäßige Temperaturerhöhung dem Desinfektionsmittel die Senfschärfe ganz oder teilweise genommen wird. — Das geruchlose, nicht flüchtige u. von Ballaststoffen freie Prod. findet als *Ersatz für Senfpulver* oder *Allylsenföl* therapeut. Verwendung. (**D. R. P. 428 651** Kl. 30i vom 6/5. 1924, ausg. 14/5. 1926. **Zus. zu D. R. P. 405314; C. 1925. II. 1638.**) SCHOTTL.

F. & M. Lautenschläger G. m. b. H., Berlin, *Einlage für Brutapparate, Verbandstoffsterilisatoren, Heißlufttrockenschränke u. dgl.*, bestehend aus einer Al-Platte, die abwechselnd mit eingepreßten Erhöhungen u. Durchlochungen versehen ist. — Dadurch, daß die Gegenstände auf diesen Erhöhungen stehen, werden die vorhandenen Durchtrittsöffnungen unter allen Umständen offen gehalten u. machen eine gleichmäßige u. ungehinderte Luftbewegung möglich. (**D. R. P. 429 803** Kl. 30h vom 9/1. 1925, ausg. 7/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

G. Analyse. Laboratorium.

Karl Schuhecker, *Eine Mikroauswaschpipette.* Die Pipette besteht aus zwei Teilen, von denen der erstere u. zugleich untere die eigentliche Pipette ist, während der obere Teil, der mit dem unteren durch einen Schliff verbunden ist, die Auswaschflüssigkeit enthält. Ein am oberen Ende angebrachter Gummischlauch verhindert das Nachfließen der Waschflüssigkeit während der Pipettierung. (Biochem. Ztschr. **171**. 287—95. Wien, Hochschule für Bodenkultur.) HAASE.

E. Löwenstein, *Elektrische Hochtemperaturöfen bis 3300°.* Kurze Beschreibung älterer u. neuer Konstruktionen des Tammannofens. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 173—77. Göttingen, Elektroschaltwerk A.-G.) ULMANN.

—, *Neuartige Porzellanfiltrationsgeräte.* Beschreibung der auf der Leipziger Frühjahrsmesse ausgestellten Neuheiten der Staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin: *Nutsche* mit getrenntem Siebbecher mit geschliffener Auflagefläche. Außer den zylindr. Siebbechern werden kon. angefertigt; ferner werden poröse Schalen verwendet. Eine besondere Ausbildung mit Absaugestutzen ermöglicht das Filtrieren in gewöhnliche Flaschen. — Beim *Büchnertrichter* ist der spitze Winkel zwischen Siebboden u. Unterteil durch Zwischenschalten eines konkaven Ringes beseitigt. — Elektro-*Ultrafilter*geräte u. glühbare *Porzellanfiltertiegel.* (Chem.-Ztg. **50**. 496—97.) JUNG.

Erik M. P. Widmark, *Eine neue Methode für quantitative Extraktion von Flüssigkeiten.* Das Verf. beruht auf dem Prinzip, daß die Extraktionsfl. ständig zwischen der zu extrahierenden Fl. u. einer Lsg. strömt, in der die extrahierte Substanz in eine in dem Extraktionsmittel unl. Verb. übergeführt wird. Dazu dient ein App., bestehend aus 2 möglichst flachbodigen Scheidetrichtern, die durch ein weites Rohr in ihren Oberteilen verbunden sind. Mehrere solche App. werden auf einem besonders konstruierten Wiegeapp. mäßig bewegt. (Skand. Arch. f. Physiol. **48**. 61—71. Lund, Med.-chem. Inst.) SPIEGEL.

Arno Müller, *Ein neuer Dephlegmator.* Der *Dephlegmator* (Hersteller: A. PRIMAVESI, Magdeburg-Neustadt) besteht im wesentlichen aus einem Röhrensystem, das von der Dephlegmatorfl. umspült wird. (Chem.-Ztg. **50**. 496. Magdeburg.) JUNG.

Mich. Dimitroff Hadjieff, *Neuer Apparat für automatisches Auswaschen der Niederschläge.* Der App. besteht aus einer Mariotteschen Flasche, 2 konzentrisch fest verbundenen Metallscheiben mit Regulator u. einem Filtertrichter. Durch den Regulator wird automat. bewirkt, daß nur eine bestimmte Flüssigkeitsmenge aus der Mariotteschen Flasche auf den im Trichter befindlichen Nd. gelangt. Die Apparatur ist im Original abgebildet. Sie ist durch die Firma Dr. ROBERT MUENCKE G. m. b. H., Berlin, Chausseestr. 8 zu beziehen. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 792—93. Sofia, Univ.) J.

J. Narbutt, *Eine einfache Versuchsanordnung für eine indirekte Bestimmung der molekularen Verdampfungswärmen.* Vf. beschreibt die indirekte Best. der *molekularen Verdampfungswärmen* mit Benutzung der Gleichung $d\,n\,p/d\,T = \lambda/R\,T^2$ durch Ermittelung des Kp. bei Atmosphären- u. bei vermindertem Druck. Die Berechnung wird für W. als Beispiel abgeleitet. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **39**. 151—54. Reval.) Jung.

Emil Fromm und **Alfred Friedrich**, *Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen im Reagensglas.* Die von Baumann u. Fromm (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 1431 [1891]) angegebene *Mol.-Gew.-Best.* in Naphthalin läßt sich durch Verkleinerung der Apparatur derart ausführen, daß man mit 3 g Lösungsm. u. etwa 0,03—0,05 g Substanz auskommt. Die Verss. werden in einem gewöhnlichen Reagensglas ausgeführt, als Lösungsm. können außer Naphthalin auch Eg. u. Phenol verwendet werden. Statt eines Beckmannschen Thermometers verwendet man ein jedem Lösungsm. entsprechendes Teilthermometer. Bei den Bestst. wird das geschmolzene Lösungsm. unterkühlt, dann durch kräftiges Rühren zur Krystallisation gebracht u. derjenige höchste Punkt beobachtet, den das Thermometer bei andauernd heftigem Rühren erreicht. Dieser Punkt ist für die Schmelze konstant u. wird als E. bezeichnet. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 824—26. Wien, Univ.) Jung.

A. Schleicher und **L. Toussaint**, *V 2 A-Stahl bei elektroanalytischen Fällungen.* Verss. haben gezeigt, daß sich *V 2 A-Stahl* als Material für die Netzkathode zur Fällung von fast allen techn. wichtigen Metallen mit Ausnahme von Hg, Pb u. Mn eignet. Die V 2 A-Kathode kann in stark salpetersaurer u. salpeterschwefelsaurer Lsg. sowie in den schwächer s. Lsgg. organ. Säuren wie Oxalsäure, Essigsäure u. Weinsäure gebraucht werden. Sie ist auch in schwach alkal. Lsgg. organ. Alkalisalze u. des KCN, ferner in ammoniakal. Lsg. u. in Lsgg., welche freies starkes Alkali enthalten, brauchbar. Gar nicht zu verwenden ist sie in rein salzsaurer Lsg. Beim Gebrauch verliert die Kathode an Gewicht u. bekommt ein unansehnliches Aussehen, erhält jedoch ihre Widerstandsfähigkeit durch Einstellen in konz. HNO_3 wieder. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 822—24. Aachen, Techn. Hochsch.) Jung.

Ladislaus Smolík, *Eine neue Elektrode zur H-Ionenbestimmung mit Chinhydron.* Vf. beschreibt eine etwas modifizierte Mislowitzersche Chinhydronelektrode. Der Unterschied besteht hauptsächlich in etwas größerer Einfachheit. Das Prinzip ist dasselbe. (Biochem. Ztschr. **172**. 171—72. Landwirtschaftl. Vers.-Stat.) Haase.

A. Policard, *Anwendung der Spektrophotometrie auf Untersuchungen mit dem Fluorescenzmikroskop. Mikrospektrophotometrie.* Mit einem Mikroskop ist eine Einrichtung verbunden, die wesentlich aus einer Woodlichtlampe, einem Kollimator zur Konz. ihres Lichtes, einem Polarisationsapp. mit graduierter Skala u. einer Argentalampe zur Beleuchtung dieser besteht. Der zwischen Argentalampe u. dem Spalt des Spektroskops aufgestellte Polarisationsapp. ermöglichst eine der Intensität des Hauptspektrums entsprechende Abschwächung des Vergleichsspektrums in seiner Lichtintensität. Diese steht in geradem Verhältnis zum Quadrat des Cosinus des Winkels, mit dem die Nicols in die zur Egalisierung erforderliche Stellung zueinander gebracht werden, sie läßt sich nach der Formel $J = \text{Konst.} \times \cos^2 \chi$ berechnen; die Werte für $\cos^2 \chi$ bei Winkelstellungen von 1—90° sind tabellar. angegeben. Um die Kurve der Fluorescenzintensität konstruieren zu können, muß jeder Wert der einzelnen Spektralbereiche noch mit dem Koeffizienten der Sichtbarkeit multipliziert werden, der sich den Lichtwellen entsprechend ändert; die verschiedenen Koeffizienten sind gleichfalls tabellar. angeführt. Trägt man die so gewonnenen Werte der Lichtintensität auf die Koordinate, die Werte der Wellenlängen auf die Abszisse, so erhält man Kurven, die die Farbe des Fluorescenzlichtes ausdrücken. (Bull. d'histol. **2**. 17—23. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 3—4. Ref. Péterfi.) Spiegel.

S. A. Holbøll, *Einige Bemerkungen über die jodometrische Säuretitrierung mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung in kleinen Mengen.* Bei der jodometr. Säuretitrierung nach KJELDAHL verläuft die Umsetzung nicht einphas., sondern je nach dem Verdünnungsgrade teils direkt, teils verlangsamt. Dies gilt auch für die Rk. in kleinen Versuchsmengen. Die nicht gleich in Rk. tretende Säuremenge zeigte sich bei gleichem Vol. konstant, mit steigendem Vol. zunehmend. Man muß also so verfahren, daß man bei einem Blindvers. u. der eigentlichen Best. die gleiche Menge ca. $^1/_{200}$-n. H_2SO_4 in die Vorlage bringt, beide in gleichem Vol. u. gleicher Zeit (z. B. 10 Min.) titriert u. die in der eigentlichen Best. verbrauchte $Na_2S_2O_3$-Lsg. von der im Blindvers. verbrauchten abzieht. (Hospitalstidende **68**. 710—14. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 13. Kopenhagen, Univ.; Rigshosp. Ref. SCHOLZ.) SPIEGEL.

Th. Arnd und **W. Siemers**, *Zur Methodik der p_H-Bestimmung mit der Chinhydronelektrode.* Für die Verss. wurden ein Chinhydron des Handels u. ein durch Oxydation mit Ferriammonsulfat aus Hydrochinon gewonnenes Präparat verwandt. Diese gaben bei der pufferreichen Sörensenschen Testlsg. sofort u. übereinstimmend die richtigen Reaktionszahlen. In pufferfreien Fll. erfolgt die Einstellung des Potentials wesentlich langsamer, offensichtlich durch Absorption von CO_2, so daß die Ablesung erst nach 5 Minuten erfolgen darf. Zur Best. des p_H pufferfreier Fll. braucht man ein sehr reines Chinhydron (zweimaliges Umkrystallisieren aus W. von 70°), bei pufferhaltigen Lsgg. (Bodenauszüge mit W. oder n.-KCl-Lsg.) genügt die Reinheit des n. gewonnenen Salzes. Bei Böden von $p_H > 5$ muß vor der Best. die CO_2 aus der Lsg. entfernt werden. Die Austreibung der CO_2 aus neutralen u. alkal. Lsgg. kann durch H_2 erfolgen, für saure Lsgg. ist letzterer unbrauchbar u. muß durch N ersetzt werden. Man kann auch bei allen Lsgg. von $p_H < 8{,}5$ die CO_2 durch Einleiten CO_2-freier Luft entfernen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung, Abt. A. **7**. 191—204. Bremen, Lab. II der Moorvers.-Stat.) GRIMME.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Robert Bürstenbinder, *Die Bestimmung der Gesamtalkalität bei Anwesenheit von Erdalkalien.* Bei nicht restlos l. Material die indirekte Titration anzuwenden, ist falsch. Bei der direkten Best. mit Phenolphthalein ist an dem fortgesetzten Wiederauftreten der rötlichen Färbung die Ggw. alkal. Erden zu erkennen. Man filtriert am besten nach dem Lösen vom Bodensatz ab, wäscht den Nd. aus, titriert die Filtrate gegen Methylorange mit HCl. Im Nd. bestimmt man durch indirekte Titration den Gehalt an Erdalkalien. (Chem.-Ztg. **50**. 516.) JUNG.

Rudolf Ehrenberg, *Radiometrische Mikroanalyse.* II. (I. vgl. Biochem. Ztschr. **164**. 183; C. **1926**. I. 3347.) Vf. berichtet von der Ausarbeitung einer Titrationsmethode. Einige Fehler seien bedingt durch die Adsorption des radioaktiven Isotops an der Glaswand, die nur durch vorheriges Auskochen der Geräte mit konz. Pb-Lsgg. u. darauffolgendes Wässern zu beseitigen sind, ferner auch durch Arbeiten mit nicht zu geringen Konzz. an inakt. Pb. Die Arbeitsweisen bei der Best. des Ca u. des Ba werden besprochen. Zum Zwecke der acidimetr. Titration wurde nicht vom Hydroxyd sondern vom Carbonat ausgegangen, weil das letztere weniger l. ist u. weniger stark absorbierend wirkt. Diese Methode wurde zuerst auf die Best. des *N* nach der Mikro-Kjeldahlmethode angewandt; Parallelverss. ergaben eine Übereinstimmung innerhalb eines Hundertstel-Milligramms. Kurz wird von einer Best. der CO_2 mit Hilfe von $Ba(OH_2)$ berichtet. (Biochem. Ztschr. **172**. 10—16. Göttingen, Univ.) HAASE.

K. Pauli, *Eine neue Schnellmethode zur Analyse von Sulfhydrat- und ähnlichen Laugen.* Vf. hat das kombinierte J- u. Hg-Verf. (LUNGE-BERL, Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl. **1**. 924) in der Weise ab- u. zu einem Schnellverf. umgeändert, daß er die J- u. die Hg-Acidität einerseits in der ursprünglichen, anderseits in der (mittels $Ba(OH)_2$) carbonatfrei gemachten Lsg. bei gleicher Verdünnung be

stimmte u. auf diese Weise die für die Berechnung erforderlichen Daten erhielt. Die Einzelheiten des Verf. gestatten keine auszugsweise Wiedergabe. (Ztschr. f. anal. Ch. **68**. 286—98. Heidelberg-Schlierbach.) BÖTTGER.

Vlastimil und **Marie Matula**, *Quantitative Bestimmung des Sulfates bei Gegenwart von Blei.* Zur quantitativen Best. von *Sulfat* in Ggw. von Pb läßt sich die Raschigsche Benzidinmethode verwenden. Die genauen Bedingungen wurden durch Anwendung der Methode bei der Analyse bekannter Salze festgelegt. Das Verf. ist zur Best. von *Schwefel* im *Galenit* u. anderen Bleierzen geeignet. (Chem.-Ztg. **50**. 486—88.) JUNG.

Oscar Cantoni, *Titration von arseniger Säure mit Permanganat.* Bei der Titration von As_2O_3 mit $KMnO_4$ in saurer Lsg. erhält man unangenehme Mischfarben (Gelb, Grünlich, Rotbraun), da die Oxydation nur langsam je nach Konz. u. Temp. verläuft. Die Verss. des Vf.s ergaben, daß man schnell in der Kälte zu exakten Werten kommt, wenn man etwas KJ zugibt. KJ wirkt als O_2-Überträger, als Katalysator. Man verfährt bei der Analyse so, daß man 25 ccm der As_2O_3-Lsg. mit 5 ccm H_2SO_4 (1 : 5) versetzt, einige Tropfen $1^0/_{00}$ig. KJ-Lsg. zugibt u. mit $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$-Lsg. titriert. (Annali Chim. Appl. **16**. 153—56. Mailand.) GRIMME.

Shigeru Nishi, *Eine neue Methode zur exakten Bestimmung kleiner Kohlensäuremengen.* Bei der Warburgschen Methode fand Vf., in CO_2-freier Luft arbeitend, Fehler, die er durch die Dissoziation des $BaCO_3$ erklärt. Er gibt eine Apparatur an, mit der das $BaCO_3$ vor Titration der verbliebenen Lauge mittels eines Mikrofilters entfernt wird. (Acta scholae med. Kioto **7**. 263—70. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 13—14. Kyoto, Kaiserl. Univ. Ref. NICOLAI.) SPIEGEL.

N. Tananajew, *Über die Einwirkung von Oxalsäure auf die Chloride und Nitrate der Alkalimetalle.* Werden *Alkalichloride* oder *-nitrate* mit überschüssiger *Oxalsäure* eingedampft u. nachher geglüht, so ist die Entfernung der HCl u. HNO_3 eine quantitative, desgleichen die Umwandlung der Oxalate in die Carbonate. Diese Tatsache läßt sich zu einem empfindlichen *Nachweis* von *Alkalimetallen* in Ggw. von Erdalkalien verwenden. Mit Ammonoxalat u. NH_3 werden die Erdalkalien ausgefällt, das Filtrat eingedampft, geglüht, mit Oxalsäure befeuchtet u. wiederum geglüht. Ergibt der mit W. angefeuchtete Glührückstand mit Lackmus alkal. Rk., so sind Alkalien anwesend. Eventuell vorhandenes MgO stört nicht. — Die Möglichkeit der quantitativen Überführung von *NaCl* u. *KCl* in Na_2CO_3 u. K_2CO_3 gestattet die Benutzung der Chloride als Ursubstanzen für die Einstellung der Säuretiter. Oder umgekehrt, ist man im Besitze einer titrierten HCl-Lsg., so kann man die Chloride u. Nitrate der Alkalimetalle bestimmen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **154**. 186—88. Kiew, Polytechn. Inst.) UL.

Alfred Stock und **Erich Pohland**, *Colorimetrische Bestimmung sehr kleiner Quecksilbermengen.* Für die Best. von weniger als $^1/_{100}$ mg *Hg* in physiolog. Fll. oder in der Luft eignet sich *Diphenylcarbazid*, durch welches eine neutrale Hg-haltige Lsg. blauviolett gefärbt wird. Die Methode gestattet den Nachweis von $^5/_{10000}$ mg Hg (als $HgCl_2$) in 2 ccm Lsg. Als Reagens dient gesätt. alkoh. Lsg. von Diphenylcarbazid, welche farblos oder schwach gelblich ist. Die Rk. wird unmöglich, wenn die Lsg. alkal. oder stärker sauer ist, sie wird ferner gestört durch Ggw. von Zn, Fe, Co, Ni, Pb, Cu, Ag, Au, Cyanid, Bromid u. Jodid. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 791—92.) JUNG.

Heinz Bablik, *Über die Preeceprobe.* Die Preeceprobe zur Feststellung der Korrodierbarkeit von verzinkten Eisendrähten wird als ganz unbrauchbar befunden. (Mitteil. Staatl. Techn. Versuchsamts **15**. 92—100.) SALMANG.

Roy W. Goranson, *Die Bestimmung der Plagioklas-Feldspäte.* Eine Methode zur Best. der Plagioklase nach dem Brechungsindex, der D., dem Achsenwinkel u. dem opt. Charakter wird angegeben u. die Ergebnisse in Diagrammen dargestellt. (Amer. Mineralogist **11**. 139—54. Harvard-Univ.) ENSZLIN.

Organische Substanzen.

R. Eder und **F. Kutter**, *Über acidimetrische Titration und Zusammensetzung der Handelsmilchsäure.* (Vgl. Helv. chim. Acta **9**. 355; C. **1926**. I. 3019.) Auf Grund einer eingehenden krit. Betrachtung, die hier nicht wiedergegeben werden kann, u. der unten folgenden Unters. über die Zus. der *Handelsmilchsäure* halten Vff. folgendes Verf. zur Best. der freien u. anhydrisierten Milchsäure in reiner Handelssäure für zweckmäßig: Abgewogene Menge (*p*, pro Best. ca. 0,4 g konz. Säure) mit W. auf ca. 20 ccm verdünnen, sogleich mit 0,1-n. NaOH (Neutralrot) titrieren (verbraucht *a*), mit einer zur Verseifung der anhydrisierten Milchsäure genügenden Menge 0,1-n. NaOH (*b*) 10 Min. auf Wasserbad erhitzen, darauf soviel 0,1-n. Säure (*c*) zusetzen, daß ca. 1—2 ccm überschüssige Säure vorhanden sind, schwach erwärmen, abkühlen, mit 0,1-n. NaOH (*d*) austitrieren. Berechnung:

$$\text{Freie Säure} = \frac{0{,}9\,(a + c - b - d)}{p}\,\% \qquad \text{Anhydrisierte Säure (als freie Säure ber.)} = \frac{1{,}8\,(b + d - c)}{p}\,\%.$$

Um festzustellen, ob Handelsmilchsäure *Lactid* enthält, haben Vff. dieses nach bekannten Verff. dargestellt. Es kann aus A. oder Amylalkohol, bei raschem Arbeiten auch aus W. umkrystallisiert werden (die Mutterlauge enthält dann aber nur noch Lactylmilchsäure). F. 124° (korr.), ll. in Chlf., $CHBr_3$, Bzl., Aceton, Essigester, zl. in A., Ä., wl. in PAe., Bzn., CS_2. Wird von k. W. langsam, von sd. W. ziemlich schnell zu anhydritfreier Milchsäure verseift. Äthert man diese aus u. verdampft den Ä. im Vakuum, so anhydrisiert sich die Säure schon wieder zur Hälfte. — Die Einw. von Laugen zerfällt in 2 Stufen:

$$C_6H_8O_4 \xrightarrow{+\,NaOH} CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2Na \xrightarrow{+\,NaOH} 2\,CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2Na.$$

Die erste Stufe verläuft in der Kälte, so daß bei der direkten Titration in wss. Lsg. die Hälfte des Lactids (als freie Säure berechnet) bestimmt wird. Am besten verwendet man n. Lauge u. Neutralrot oder Phenolphthalein. Die zweite Stufe verläuft mit h. überschüssiger Lauge. Daraus folgt also, daß Lactid in wss. Lsg. nicht, wie bisher angenommen, unangegriffen bleibt, sondern zu Lactylmilchsäure aufgespalten wird. Das CO_2H der letzteren wird titriert, doch wird sie durch wenig Lauge in der Kälte prakt. nicht weiter verseift. — In absol. A. wird Lactid von wss. Lauge nicht angegriffen. Versucht man jedoch, Lactid neben Milchsäure zu titrieren, so wird die Lsg. durch die wss. Lauge so verd., daß auch das Lactid teilweise aufgespalten wird. Dies ist nicht der Fall, wenn man mit absol. alkoh. Lauge arbeitet. Als Indicatoren sind Phenolphthalein u. Thymolblau brauchbar. — Auf Grund dieser Kenntnisse würden sich Milchsäure, Lactylmilchsäure, Lactid u. H_2O in der Handelsmilchsäure bestimmen lassen, wenn man einmal in wss., sodann in alkoh. Lsg. titriert (direkt u. nach Verseifung). Berechnung vgl. Original. Es hat sich jedoch bei der Unters. von ca. 100 u. 90%ig. Handelssäuren gezeigt, daß die so gefundenen, sehr kleinen Lactidmengen (0,14%) u. die Abweichungen der einzelnen Bestst. innerhalb der üblichen Fehlergrenzen liegen, woraus geschlossen wird, daß konz. Handelsmilchsäure kein Lactid enthält. Noch weniger wahrscheinlich ist dessen V. in verd. Milchsäuren. Da sich auch für die Ggw. von Polylactylmilchsäuren keine Anhaltspunkte ergeben haben, so dürfte reine Handelsmilchsäure nur aus Milchsäure u. Lactylmilchsäure bestehen, zu welchem Resultat auch Dietzel u. Krug (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 1309; C. **1925**. II. 1144) auf opt. Wege gelangt sind. (Helv. chim. Acta **9**. 557—78. Zürich, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

C. A. Elvehjem und **E. B. Hart**, *Eisen bei der Ernährung.* II. *Quantitative Eisenbestimmungen in biologischem Material.* (I. vgl. Journ. Biol. Chem. **65**. 67;

C. **1926**. I. 1440.) Diskussion über 3 verschiedene Methoden zur genauen Eisenbest. in biolog. Ausgangsmaterial: 1. die Thomsonsche Methode für Material mit hohem Fe- u. niedrigem P-Gehalt, 2. die Modifikation nach Walker mit etwas höherem P-Gehalt u. 3. eine neue Methode bei hohem P- u. niedrigem Fe-Gehalt. Methodik siehe Original. (Journ. Biol. Chem. **67**. 43—51.) Hirsch-Kauffmann.

Arthur Schultz und **Godo Löhr**, *Zur Frage der Spezifität der mikrochemischen Cholesterinreaktion mit Eisessig-Schwefelsäure.* Die Schultzsche Rk. (vgl. Zentralbl. f. allg. Pathol. u. pathol. Anat. **35**. 314. **36**. 120; C. **1925**. II. 1080. **1926**. I. 3500) beruht, wie Vff. gegenüber Einwänden von Kimmelstiel zugeben, nicht auf einer Rk. des Cholesterins, sondern des *Oxycholesterins*, das aus jenem durch Belichtung oder Beizen entstehen kann. Sie ist nach Ansicht der Vff. bei positivem Ausfall für Ggw. von Cholesterin beweisend, bei negativem aber nicht für seine Abwesenheit, da es in einer Form vorliegen kann, die physikal. die Umwandlung in Oxycholesterin unmöglich macht. (Zentralbl. f. allg. Pathol. u. pathol. Anat. **36**. 529. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 24. Ref. Schmidtmann.) Spiegel.

A. T. Cameron, *Die Konservierung von Blutproben für die chemische Analyse.* Zur zuverlässigen Konservierung erfordert 1 ccm Blut wenigstens 10 mg *NaF* u. 1 mg *Thymol.* Die Werte für Blutzucker, Kreatinin, Harnstoff u. Rest-N bleiben dann 3—4 Tage unverändert, Harnsäure zeigte aber raschen Abfall. Cholesterin kann ohne Fehler bestimmt werden. Bei Hundeblut sind die Ergebnisse weniger befriedigend als bei Menschenblut. (Canadian med. assoc. journ. **1925**. Aprilheft. Sep. 5 Seiten; Ber. ges. Physiol. **35**. 286. Winnipeg, Univ. of Manitoba. Ref. Schmitz.) Spiegel.

H. C. Gram, *Eichung von Hämoglobinometern mit dem Refraktometer.* (Acta med. scandinav. **63**. 1—6. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 284. Kopenhagen, Univ. Ref. Meier.) Spiegel.

John Alexander Milroy, *Methode zur Glucosebstimmung im Blute.* Beschreibung einer neuen colorimetr. Methode, die auf der Red. von Nitroanthrachinonsulfonat durch Glucose in der Hitze bei alkal. Rk. beruht (je nach den entsprechenden Hydroxylaminderivv. entsteht anfangs eine grüne, später eine tiefrote Farbe). Die Werte bei dieser Methode liegen etwas höher als bei Folin-Wu. Zu einer Best. sind mindestens 1 ccm Blut erforderlich. (Biochemical Journ. **19**. 746—49. 1925. Belfast, Queens' Univ.) Hirsch-Kauffmann.

L. Ambard, *Über den gegenwärtigen Stand der Harnstoffausscheidungskonstante.* (Presse méd. **33**. 905—08. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 302—03. Ref. Goldberger.) Sp.

E. W. Gøthgen, *Über quantitative Bestimmung minimaler Harnstoffmengen, besonders im Blut.* Modifikation der Ureasemethode nach van Slyke u. Cullen. (Hospitalstidende **68**. 313—31. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 291. Ref. Scholz.) Sp.

A. I. Schuringa und **G. Kapsenberg**, *Über die Rolle des Globulins und des Albumins bei der Reaktion von Sachs-Georgi.* Aus inaktiviertem positivem Serum durch Halbsättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ gewonnenes Globulin reagiert für sich positiv, u. zwar quantitativ ebenso stark wie das Ausgangsserum, das Albumin völlig negativ. Die Eiweißstoffe aus negativem Serum sind beide negativ. (Tijdschr. v. vergelijkende geneesk. **11**. 217—53. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 354—55. Ref. Zeehuisen.) Sp.

Guido Tötterman und **Ossian Utter**, *Vergleichende Untersuchungen mit verschiedenen Harnkonservierungsmitteln.* Unter Verhältnissen, bei denen keine Verflüchtigung stattfindet, können *Chlf.*, *Toluol* u. *Thymol* gleich gut dazu dienen, den Harn unverändert zu halten. Die günstigsten Mengen sind von Toluol 5 ccm, von Chlf. 2,5 ccm, von Thymol 2 g für 1 l Harn. Sonst kommt man am besten mit Thymol oder einer Mischung desselben mit Chlf. — 5 ccm von diesem mit 10% Thymol — aus. Saurer Harn wird leichter vor Zers. geschützt als weniger saurer, bei schon in Gärung begriffenem kann die Zers. allein durch antisept. Mittel in einer Konz., welche

die meisten analyt. Bestst. nicht ungünstig beeinflussen würde, nicht zum Stillstand gebracht werden. (Skand. Arch. f. Physiol. **48**. 72—79. Helsingfors, Univ.) SP.

M. H. P. Sitsen, *Quantitative Acetonbestimmung im Harn auf colorimetrischem Wege.* 50 ccm saurer Harn mit 10 ccm Bleiessig versetzt, 30 ccm des Filtrats mit 10 ccm 10⁰/₀ig. Na_2HPO_4-Lsg. versetzt, auf 50 ccm aufgefüllt, durch 3-faches Filter filtriert. Vom neuen Filtrat (halbkonz. Harn) 5 ccm mit 2 ccm $5^0/_0$ig. Na-Nitroprussidlsg. u. 5 ccm 4-n. NaOH versetzt, dann mit 10 ccm $30^0/_0$ig. Essigsäure, auf 50 ccm verd. Zum Vergleich 5 ccm $^1/_2{}^0/_{00}$ig. Acetonlsg. bis 100 ccm mit W. verd. u. entsprechend behandelt, durch Verminderung der Schichthöhe auf gleiche Farbintensität eingestellt. (Pharmacol. Weekbl. **62**. 622—23. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 119—20. Ref. ZEEHUISEN.) SPIEGEL.

J. Aruga, *Über die Nierenfunktionsprüfungsmethode durch Thiosulfat.* Erfahrungen mit einer vom Vf. modifizierten Methode. (Japan. Journ. of dermatol. and urol. **25**. 987—1023. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 119. Niigata, Med. Hochsch. Ref. ARUGA.) SPIEGEL.

Walter L. Kulp, *Indolstudien.* Zum Nachweis des Indols sind die Böhme-Ehrlichsche Probe, ihre Modifikation von GORÉ u. die Guezdasche Probe gleich geeignet. Das Nährmedium soll freies Tryptophan enthalten. Indolnegative Bakterienarten bauen Indol nicht ab, konnten auch durch fortgesetzte Züchtung in tryptophanhaltigen Medien nicht zur B. von Indol gebracht werden. Die für das Wachstum günstigste [$H^\cdot$] ist es auch für die Indolbildung, diese kann durch größere Mengen abbaufähiger Kohlenhydrate gehemmt oder verzögert werden. (Journ. of bacteriol. **10**. 459—71. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 163. New Haven, Yale Univ. Ref. KIRCHNER.) SPIEGEL.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

A. J. V. Underwood, *Nomogramme für die chemische Technik. 4. Wärmeverlust an Oberflächen.* (3. vgl. Chem. Trade Journ. **78**. 127; C. **1926**. I. 2027.) Vf. teilt eine Kurventafel mit zum direkten Ablesen der Wärmestrahlung nach der von HINCHLEY modifizierten Formel PÉCLETS. (Chem. Trade Journ. **79**. 7—8.) JUNG.

F. Krull, *Das Trocknen des Gebläsewindes durch Silica-Gel.* Vf. schildert die Vorteile der Trocknung des Gebläsewindes, beschreibt die bisher üblichen Verff. u. weist die Vorzüge des *Silica*gelverf. an einer Betriebskostenrechnung nach. Die Ausnutzung der Patente der Silica-Gel Corp. sind der Firma A. BORSIG, G. m. b. H., Berlin-Tegel übertragen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70**. 907—10. Berlin-Tegel.) JUNG.

Leopold Kahl, Charlottenburg, *Ununterbrochen arbeitende Trennschleuder für Flüssigkeitsgemische,* bestehend aus gleichachsig ineinanderliegenden, undurchbrochenen, mit Staubblechen versehenen kegeligen Trommeln, deren Erzeugenden die Trommelachse abwechselnd in verschiedener Richtung schneiden, gek. durch Überlaufrohre, die von Trommel zu Trommel führen, u. orgelpfeifenartig ein- u. ausmünden. (**D. R. P. 429 327** Kl. 82b vom 6/5. 1923, ausg. 22/5. 1926.) OELKER.

Oskar Linker, Leipzig-Gohlis, und **Curt Kramer**, Hartmannsdorf bezw. Zwickau, *Herstellung einer Filterfläche aus stabartigen Lamellen,* dad. gek., daß die aneinandergereihten Stäbe an der Einlaßseite des Filtergutes zunächst die keilförmigen Durchflußöffnungen vollkommen abschließen, worauf durch Abarbeiten (Drehen, Hobeln, Fräsen u. dgl.) der Staboberflächen Öffnungen (Schlitze) beliebiger Weite entstehen. (**D. R. P. 407 835** Kl. 12d vom 11/11. 1922, ausg. 26/6. 1926.) KAUSCH.

Walter Rothenbach, Florenz, *Destillationskolonne,* 1. dad. gek., daß sowohl die Dampfkanäle als die Kanäle zur Zuführung u. Abführung der zu destillierenden Fl.

derart angeordnet sind, daß ein geradliniger Raum bleibt, der ein oder mehrere Heizelemente durch eine oder mehrere Putzöffnungen einzuschieben erlaubt. — 2. Heizelement für Destillationskolonnen, dad. gek., daß seine Form derart ausgebildet ist, daß es durch einen Putzdeckel von verhältnismäßig kleiner Dimension in die Kolonne eingeschoben werden kann. — 3. Heizelement, dad. gek., daß es am Putzdeckel der Kolonne in der Weise befestigt ist, daß es gleichzeitig mit dem Putzdeckel aus der Kolonne entfernt werden kann, ohne daß andere Teile der Kolonne gel. oder entfernt zu werden brauchen. — 4. Heizelement, dad. gek., daß es keine Fuge oder Packungsstelle in Berührung mit der zu destillierenden Fl. aufweist. — 5. Kolonnenelement, dad. gek., daß sowohl die Flüssigkeitskanäle als auch die Dampfkanäle u. ihre Stoßhauben der Tauchglocken nicht runde oder rechteckige Form, sondern die Form von Kreissegmenten haben, um im Innern der Kolonne einen geradlinigen, zum Einschieben von ausziehbaren Heizelementen geeigneten Raum frei zu lassen u. den übrigen Raum der Kolonne rationell auszunutzen. (**D. R. P. 430 622** Kl. 12a vom 12/4. 1925, ausg. 23/6. 1926. It. Prior. 12/4. 1924.) Kausch.

Francis X. Govers, New York, *Hitzebehandlung chemischer Verbindungen.* Man erhitzt die fl. Substanz in einem zylindr. Behälter, dessen Wände beheizt werden, u. rührt die Beschickung beständig durch ein bis beinahe an die Wandungen reichendes Rührwerk um, wodurch etwa an den Wandungen sich absetzende feste Anteile beständig weggewaschen werden. (**A. P. 1 587 115** vom 8/8. 1923, ausg. 1/6. 1926.) Kau.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

H. Selter, *Haffkrankheit und Abwässer der Stadt Königsberg.* Im Gegensatz zu den bisherigen amtlichen Unterss. kommt Vf. zu dem Schlusse, daß die Haffkrankheit nicht durch flüchtige As-Verbb. entstanden sein kann, daß sie überhaupt nicht als As-Vergiftung aufzufassen ist, daß endlich auch ein Zusammenhang zwischen den Königsberger Abwässern u. der Haffkrankheit nicht vorhanden ist. Als wahrscheinliche Ursache der Haffkrankheit nennt Vf. den Genuß von Aalen, die durch Fäulnisgase selbst giftig geworden sind. (Gesundheitsingenieur **49**. 409—13. Bonn, Hygien. Inst. d. Univ.) Splittgerber.

Perkeo Akt.-Ges. für Schaumlöschverfahren, Berlin (Erfinder: **Hans Burmeister**, Berlin), *Verfahren zum Feuerlöschen mittels Schaum*, 1. dad. gek., daß außer der eigentlichen Schaummasse auf den Brandherd solche Substanzen geworfen werden, die eine gegen Feuer imprägnierende Wrkg. ausüben. 2. dad. gek., daß die Imprägnierungsmittel den fl. oder festen Ausgangsstoffen oder einem dieser Ausgangsstoffe, aus denen der Löschschaum erzeugt wird, zugesetzt wird. — 3. dad. gek., daß die eigentliche Schaumlöschmasse u. die Imprägnierungsmittel unabhängig voneinander, wenn auch mittels desselben App., auf den Brandherd geworfen werden. Als Imprägnierungsmittel kommen in Betracht: Borax, wolframsaure Salze o. dgl. (**D. R. P. 429 302** Kl. 61 b vom 27/10. 1923, ausg. 22/5. 1926.) Oelker.

Friedrich Emil Krauss, Schwarzenberg i. Sa. und **Wilhelm Graaff**, Berlin, *Feuerlöscher, Gaserzeugungspatrone o. dgl. mit Schutzüberzug*, dad. gek., daß der Überzug aus saugfähigem Stoff besteht, der einen mit dem Inhalt des zu schützenden Gefäßes in an sich bekannter Weise chem. reagierenden Farbstoff enthalten kann. Etwa entstandene Undichtigkeiten machen sich sofort bemerkbar. (**D. R. P. 429 831** Kl. 75 c vom 6/4. 1922, ausg. 3/6. 1926.) Oelker.

Minimax G. m. b. H., Berlin, *Erzeugung von Schaum für Feuerlöschzwecke* unter Zuführung von Druckwasser zu trocken in Bereitschaft gehaltenen chem. Stoffen, 1. dad. gek., daß den Chemikalien das Druckwasser unter konstanter Temp. u. unter konstantem Druck zugeführt wird. — 2. dad. gek., daß das bei Chemikalien zuzuführende W. in einem Vorratsbehälter in Bereitschaft u. durch gegebenenfalls auto-

matisch geregelte Beheizung auf konstanter Temp. gehalten u. daß es aus seinem Vorratsbehälter unter konstantem, z. B. durch Druckgas erzeugtem Drucke in den Chemikalienbehälter gefördert wird. — Es wird ein stets gleichmäßiger Schaum von der jeweilig gewünschten Konsistenz erzeugt u. damit die unerläßliche Gleichförmigkeit u. Sicherheit in der Löschwrkg. geschaffen. (**D. R. P. 430 135** Kl. 61 b vom 3/5. 1922, ausg. 9/6. 1926.) Oelker.

Minimax G. m. b. H., Berlin, *Erzeugung von Schaum für Feuerlöschzwecke* nach Pat. 430135, dad. gek., daß das in Bereitschaft zu haltende W. bezw. die Lsg. in einem Hochbehälter untergebracht ist. — Neben der Schaffung des gewünschten konstanten Druckes schafft der Hochbehälter eine wesentliche Vereinfachung der zur Durchführung des Verf. dienenden Anlage, da sich die Anordnung einer besonderen Druckmittelquelle erübrigt. (**D. R. P. 430 654** Kl. 61b vom 13/7. 1922, ausg. 18/6. 1926. **Zus. zu D. R. P. 430 135; vorst. Ref.**) Oelker.

Minimax G. m. b. H., *Erzeugung von Schaum für Feuerlöschzwecke*, dad. gek., daß das eine der Reagenzchemikalien aufgel., in Lsg. aufbewahrt u. im Bedarfsfalle dem andern, zusammen mit dem Schaumbildner in trockenem Zustande in Bereitschaft gehaltenen Reagenzchemikal unter Druck, zweckmäßig durch die Lsg. vor sich hertreibendes Druckwasser, zugeführt wird. — Hierdurch wird nicht nur erreicht, daß der Schaum während des Arbeitens der Vorr. von Anfang bis zu Ende in stets gleichbleibender Konsistenz austritt, sondern es wird auch der Vorteil erzielt, daß diese gute Leistung sich bei jeder erneuten Benutzung des Verf. stets mit Sicherheit wiederholt. (**D. R. P. 430 136** Kl. 61b vom 17/9. 1922, ausg. 8/6. 1926.) Oelker.

Minimax G. m. b. H., Berlin, *Erzeugung von Schaum für Feuerlöschzwecke*, 1. dad. gek., daß zur Schaumerzeugung ein Schaumbildner u. ein bei Berührung mit W. Gas bildender chem. Stoff dient. — 2. dad. gek., daß als gaserzeugende Stoffe C_2Ca, Alkali- u. Erdalkalimetalle, z. B. metall. Na, aktiviertes Al in Pulverform oder Verbb. von Alkali- oder Erdalkalimetallen mit H oder O, gegebenenfalls unter Zusatz von Katalysatoren, benutzt werden. — Es wird eine gleichmäßige u. sichere Schaumbildung erzielt. (**D. R. P. 430 137** Kl. 61b vom 10/5. 1923, ausg. 9/6. 1926.) Oelker.

Minimax G. m. b. H., Berlin, *Erzeugung von Schaum für Feuerlöschzwecke* nach Pat. 430137, dad. gek., daß außer dem bei Berührung mit W. Gas bildenden chem. Stoffe noch ein bei Erwärmung unbrennbares Gas, z. B. CO_2, abspaltender Stoff, beispielsweise ein Alkalicarbonat, Anwendung findet. — Das erzeugte unbrennbare Gas mischt sich mit dem für die Schaumerzeugung benutzten Gas u. stumpft dessen Eigenschaft, brennbar zu sein oder mit Luft explosive Gemische zu bilden, ab. (**D. R. P. 430 655** Kl. 61b vom 5/10. 1923, ausg. 18/6. 1926. **Zus. zu D. R. P. 430 137; vorst. Ref.**) Oelker.

IV. Wasser; Abwasser.

C. Blacher, *Das Wasser in der Dampf- und Wärmetechnik.* Die Arbeit gibt ein Schema für die Schnellanalyse der Kesselwässer u. die Anion-Kation-Kontrolle, behandelt die kolloidchem. Lehre von den Suspensionen u. Emulsionen u. das Adsorptionsgesetz in Anwendung auf einzelne im Dampfkesselbetrieb beobachtete Erscheinungen, z. B. Wärmestauungen an der Heizfläche, Reaktions- u. Absetzdauer u. Adsorptionserscheinungen in Wasserreinigern; die Arbeit versucht ferner eine Erklärung für die Entstehung der lokalen pockennarbigen Anfressungen im Innern der Dampfkessel u. beschäftigt sich endlich mit der Rolle der eindringenden Luft. (Feuerungstechnik **14**. 153—56. 178—79. Riga, Chem. Techn. Inst. d. Univ.) Spli.

Hofer, *Die Kesselsteinbildung kann durch eine entsprechende Behandlung des Speisewassers vermieden werden.* Einfache Methode, die zur Fällung der Ca-Salze erforderliche Na_2CO_3-Menge zu berechnen. (Chaleur et Ind. **7**. 319—21.) Börnstein.

H. Blunk, *Beitrag zur Erforschung der Vorgänge in zweistöckigen Kläranlagen im Emschergebiet.* Die Absetzwrkg. in den zweistöckigen Anlagen ist im allgemeinen besser als in gewöhnlichen Kläranlagen. Besondere Eigenheiten liegen in einer möglichen NaCl-Anreicherung des Abwassers während der Klärung durch osmot. Druck, in einem schnelleren Abbau der organ. Substanzen u. infolgedessen auch in der Entw. einer geringeren Gasmenge. Höherer Salzgehalt (über $1^0/_0$ NaCl) ist schädlich, geringerer kann vorteilhaft sein. (Gesundheitsingeneiur **49**. 389—403. Essen, Ruhrverband.) Splittgerber.

E. Delcourt-Bernard, *Die Wirkung antiseptischer Stoffe auf Abwässer.* Die Antiseptica der aromat. Reihe hatten bei $1^0/_{00}$ bis $5^0/_0$ nur geringe Wrkg. Zusatz von KOH zu Kreolin ändert daran wenig. KOH u. NaOH zu 1 : 10 000 zeigten stärkere Desinfektionswrkg. als die vorigen; Erhöhung der Konz. hat hier keine entsprechende Steigerung der Wrkg. zur Folge, es wird daher Ionenwrkg. angenommen, sehr wahrscheinlich durch das OH′. CH_2O ist bei 1 : 10 000 den Alkalien sehr unterlegen. Übrigens wirkt reines NaOH besser als das Handelsprod. Keine der geprüften Substanzen bewirkte in den benutzten Mengen völlige Sterilisation des Abwassers, das Maximum der Wrkg. trat erst nach 2—3 Stdn. ein, u. diese war meist nach 48 Stdn. geschwächt oder beendet, so daß dann zuweilen die Keimzahlen sogar höher als in den Kontrollproben waren. (C. r. soc. de biologie **95**. 217—19. Belgien, Inst. d'hygiène, de biol. et de chim. de l'armée.) Spiegel.

Adolf Graumann, *Desodorierende und desinfizierende Wirkungen der Elektrolytlauge auf industrielle Abwässer.* Zusammenfassendes über Herst. der Lauge u. die bisherigen Erfahrungen bezgl. ihrer Wrkg. (Desinfektion **11**. 43—46. Hamburg.) Sp.

R. Nasini und **C. Porlezza**, *Bestimmung der p_H in Mineralwässern.* I. Die Anwendbarkeit von elektrometr. u. colorimetr. Methoden zur Messung des p_H von Mineralwässern wird eingehend besprochen. Die erhaltenen Werte können zur Vervollständigung der Resultate chem. u. physikal. Unterss. herangezogen werden, z. B. mit Vorteil bei der Begutachtung von Schwefelwässern. (Annali Chim. Appl. **16**. 156—66. Pisa.) Grimme.

H. W. Brubaker, **H. S. van Blarcom** und **N. H. Walker**, *Bestimmung von Jod in natürlichen Wässern.* Die von den Vff. angewandte Bestimmungsmethode des Jods im W. aus dem Staat Kansas beruht auf der Oxydation des Jods zu Jodat durch Kochen mit einer mit H_3PO_4 angesäuerten Lsg. von Natriumhypochlorit. Es wird so lange gekocht, bis alles Chlor entfernt ist, KJ zugesetzt, aus dem die gebildete HJO_3 J_2 frei macht, das in üblicher Weise mit $Na_2S_2O_3$ titriert wird. Mit H_2SO_4 anstatt H_3PO_4 stören die Fe-Verbb. im W. Zur obigen Best. reichen 1—2 l W., die auf 200 ccm eingedampft werden. Bei Ggw. von Bromiden muß länger gekocht werden (45 Min.), damit auch das Brom vollständig entfernt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1502 bis 04. Manhattan [Kan.], Agricult. Coll.) Josephy.

Ole Forsberg, *Einwirkung von Orthotolidin auf Oberflächenwasser.* Bei Ausführung der bekannten Rk. mit Orthotolidin (Tiedeman, Journ. Amer. Water Works Assoc. **15**. 391; C. **1926**. II. 90) täuschte Gegenwart von 0,4 mg/l Fe u. 0,3 mg/l Mn bei völliger Abwesenheit von freiem Cl_2 doch die Anwesenheit von 0,07 mg/l Cl_2 vor. Verfolgung dieser Beobachtung ergab, daß W. mit weniger als 10 mg/l Fe bei Abwesenheit von Mn die Rk. noch nicht auslöst, daß aber schon die geringsten Spuren von Mn die täuschende Färbung hervorrufen. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **15**. 706—08. Hilbing in Minnesota, Oliver-Eisenerzbergbaugesellschaft.) Splittgerber.

Akt.-Ges. für Stickstoffdünger, Cöln a. Rh., *Entfernen von Gasen aus Wasser.* Man läßt auf das zum Speisen von Kesseln bestimmte W. Wasserdampf einwirken, ohne daß sich dieser verdichten kann. Man verwendet hierbei eine Wasserstrahlpumpe, der Wasserdampf von gleicher Temp. wie das W. zugeführt wird u. die das W. in eine

Trennkammer drückt. (**E. P. 250 574** vom 1/4. 1926, Auszug veröff. 16/6. 1926. Prior. 11/4. 1925. **Zus. zu E. P. 245784; C. 1926. I. 2823.**) Kausch.

United Water Softeners Ltd., England, *Enthärtung von Wasser mit Zeolithen und ähnliche Prozesse.* Zwecks Regenerierung der Basenaustauscher (Glaukonit) werden diese in der Fl., mit der sie behandelt werden sollen, in Suspension gehalten, z. B. durch die Bewegung eines aufsteigenden Flüssigkeitsstromes. (**F. P. 605 514** vom 30/9. 1925, ausg. 28/5. 1926. E. Prior. 1/10. 1924.) Kausch.

Wladislas Kopaczewski, Frankreich, *Stabilisierung von Mineralwässern.* Man verhindert in den Wässern die Ausflockung der kolloidalen Elemente, ändert die physikal. Eigenschaften des Systems, indem man eine oder mehrere l. Verbb. in das Dispersionsmittel einführt. Man verwendet hierbei Gummi, Zucker, Stärke, Dextrin usw. u. Na-Oleat, Saponin, Alkohole, Äther usw. (**F. P. 605 313** vom 11/9. 1925, ausg. 25/5. 1926. Belg. Prior. 22/10. 1924.) Kausch.

Carl Gunkel, Halle a. S., *Reinigung und Geruchlosmachung von Abwässern* aller Art unter Anwendung von Kaliendlauge u. Teergemischen, dad. gek., daß die Abwässer mit Kaliendlauge, darauf mit Säure oder Lsgg. saurer Salze u. schließlich mit einem Gemisch, bestehend aus Ton, dem gegebenenfalls Mineraltrümmer silicathaltiger Gesteine beigemengt sind, u. Kalk, bezw. einer Ca-Verb., behandelt werden. — 2. dad. gek., daß ein Gemisch von Ton u. Kieselgur benutzt wird. — Gegenüber ähnlichen bekannten Verff. soll sich das vorliegende durch große Wirtschaftlichkeit auszeichnen. (**D. R. P. 428 922** Kl. 85c vom 13/8. 1924, ausg. 14/5. 1926.) Oelker.

V. Anorganische Industrie.

Alford Roos, *Bergbau auf Lepidolith in New Mexiko.* Beschreibung der Fundstelle des pegmatit. Lithiumglimmers, seiner Gewinnung u. Verarbeitung auf Li-Salze. (Eng.-Mining Journ.-Press **121**. 1037—42.) Enszlin.

Heinrich Molitor, *Ammoniumsulfat und Natriumsulfat aus Natriumbisulfat und Ammoniak.* Beschreibung der Verff. von Chatfield u. Bambach zur Gewinnung von *Ammoniumsulfat* u. *Natriumsulfat* aus techn. Natriumbisulfat u. Ammoniak. Das Chatfieldsche Verf. ist außerordentlich umständlich, vorteilhafter ist das Bambachsche Verf., bei dem 90—95% des vorhandenen Na_2SO_4 in W.- u. Fe-freier Form, ferner alles $(NH_4)_2SO_4$ in techn. Reinheit erhalten wird. (Chem.-Ztg. **50**. 485—86. Gohlis b. Dresden.) Jung.

Ludwig Kiepenheuer, *Die Gewinnung der Magnesia aus Dolomit.* Von vielen Verff. wird nur dasjenige prakt. ausgeführt, das Mg als leichtlösliches Kalidoppelsalz in Lsg. bringt. Der gebrannte Dolomit wird eingestampft, mit alkalicarbonathaltigem W. abgelöscht u. dieses auf die richtige Konz. gebracht. In Reaktionstürmen wird der Dolomit mit der Lauge u. mit CO_2-haltigen Gasen in Berührung gebracht, wobei das Mg als Doppelcarbonat in Lsg. geht. Die Lsg. wird unter Vakuum bei 30° oder bei gewöhnlichem Druck bei 95° zerlegt, $MgCO_3 \cdot 3\,H_2O$ fällt aus. Die Alkalilsg. u. freigewordenes CO_2 gehen in den Betrieb zurück. Das ausgefallene Salz kommt mit 1—4% Ca als Magnesia alba oder usta in den Handel. (Zement **15**. 471—75.) Salm.

Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf (Erfinder: **Max Jacobi**, Benrath a. Rh.), *Regenerieren der bei der elektrolytischen Herstellung von Perborat verwendeten Elektrolytlösungen*, dad. gek., daß man die Lsgg. in geeigneten Zwischenräumen mit Silicagel aufkocht u. von diesem wieder befreit. (**D. R. P. 431 075** Kl. 12i vom 6/9. 1925, ausg. 26/6. 1926.) Kausch.

William P. Thornton, Park Ridge, Ill., *Raffinieren von Schwefel.* Der zu reinigende S wird geschmolzen u. die Schmelze mit h. W. durch in dem Behälter zirkulierendes W. ausgewaschen. (**A. P. 1 586 539** vom 21/7. 1923, ausg. 1/6. 1926.) Kausch.

Edwin S. Matthews, New York, *Stickoxyde.* Luft wird unter Druck (elektr.) erhitzt, das erhaltene gasige Prod. noch unter Druck gekühlt u. die dabei absorbierte Wärme zur Erzeugung des Druckes für die zu komprimierende u. erhitzende Luft verwendet. (**A. P. 1 586 823** vom 29/8. 1917, ausg. 1/6. 1926.) Kausch.

Thermal Syndicate Ltd., Brooklyn, N. Y., übert. von: **William W. Winship**, Freeport, N. Y., *Isoliermaterial*, bestehend aus zerkleinertem, geschmolzenem SiO_2 (Quarz) u. SiO_2, die durch HCl in der M. selbst aus Na_2SiO_3-Lsg. gefällt ist. (**A. P. 1 587 057** vom 8/8. 1925, ausg. 1/6. 1926.) Kausch.

Compagnie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Froges et Camargue, Paris, *Vorrichtung zur Herstellung von Wasserstoff.* (**D. R. P. 430 818** Kl. 12i vom 4/2. 1925, ausg. 22/6. 1926. F. Prior. 11/4. 1924. — C. **1925**. II. 849.) Kau.

Metal Research Corporation, V. St. A., *Wasserstoff.* Man läßt über Fe_2O_3 CO-haltiges Gas bei unter 600° strömen, um elementares pyrophores Fe herzustellen, auf das man Wasserdampf bei einer Temp. unter 700° einwirken läßt, um die B. von magnet. Fe zu vermeiden. (**F. P. 606 421** vom 3/11. 1925, ausg. 14/6. 1926.) Kausch.

Holzverkohlungs-Industrie Act.-Ges., Konstanz i. B., *Vergällungsmittel, insbesondere für Salz.* 1. dad. gek., daß es hydrierte Abkömmlinge des Naphthalins u. seiner Homologen u. Prodd. der Holzverkohlung, wie z. B. Teeröle, Acetonöl, Holzgeistöl u. dgl. enthält. — 2. dad. gek., daß die hydrierten Abkömmlinge des Naphthalins ganz oder zum Teil ersetzt sind durch Hydrierungsprodd. des Phenols u. seiner Homologen. (**D. R. P. 431 076** Kl. 12l vom 11/11. 1924, ausg. 28/6. 1926.) Kausch.

B. Laporte, Ltd., und **Horace Edward Alcock**, Luton, Engl., übert. von: **Isaac Ephraim Weber**, Luton, *Wasserstoffsuperoxyd und Blanc fixe.* BaO_2 wird mit H_3PO_4 behandelt, das gebildete Bariumphosphat von der H_2O_2-Lsg. getrennt, das Phosphat in H_3PO_4 gel., der ungel. Rückstand abfiltriert, zur Lsg. H_2SO_4 gesetzt, das gebildete $BaSO_4$ abgeschieden u. ein Teil der H_3PO_4-Lsg. zur Behandlung neuer Mengen von BaO_2 verwendet. Ein anderer Teil des H_3PO_4 dient zum Lösen des Bariumphosphats. (**A. P. 1 587 450** vom 10/8. 1925, ausg. 1/6. 1926.) Kausch.

Soc. de Recherches et de Perfectionnements Industriels & Soc. d'Électro-Metallurgie de Dives, Frankreich, *Zinnfluorsilicat.* Man läßt in der Kälte oder bei schwacher Erwärmung H_2SiF_6 auf Sn in Ggw. geringer Mengen von HNO_3, NH_4NO_3 oder anderer katalyt., insbesondere oxyd. Stoffe einwirken. (**F. P. 606 541** vom 20/2. 1925, ausg. 15/6. 1926.) Kausch.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Erich Laaser, *Die Verwertung der Abwärme an Kalköfen.* Vortrag. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. **17**. 53—54. 92—94. **18**. 4—6. 10—11. Berlin.) Jung.

G. Keppeler, *Physikalisch-chemische Probleme der Glastechnik und Keramik.* Der Übergang keram. Massen in Glasflüsse ist stetig u. nimmt mit dem Anteil der geschmolzenen Massen zu. Bei keram. Massen ist die verflüssigende Wrkg. des Kalkes am besten bekannt. Erörterung der neueren Anschauungen über die Konst. des Glases. Vf. bezweifelt das Vork. von allotropen Modifikationen im Kühlbereich. Ebenso glaubt er nicht an die Berechtigung, Glas als Kolloid aufzufassen, da es ein homogenes Gemisch ohne Grenzflächen zwischen den Komponenten ist. (Keram. Rdsch. **34**. 425—27. Hannover.) Salmang.

Wilmer Souder und **Peter Hidnert**, *Messungen der Wärmedehnung von geschmolzener Kieselsäure.* Durchsichtiges u. undurchsichtiges Kieselglas wurden zwischen —125 u. 1000° gemessen. Ein Minimum der Länge liegt bei —80°, zu dessen beiden Seiten wieder Ausdehnung stattfindet. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen 20 u. 1000° beträgt $0{,}48 \cdot 10^{-6}$ u. ist bei durchsichtigem u. undurchsichtigem Glas nur wenig verschieden. (Department of Commerce. Scientific Papers of the Bureau of Standards **1926**. No. 524. 23 Seiten. Sep.) Salmang.

—, *Knochenasche, ihre Verwendung für opake, opaline und Rubingläser, sowie in kombinierter Zusammensetzung mit Kryolith, Flußspat und Feldspat.* Gläser mit Knochenasche als Trübungsmittel sind wegen Schmelz-, Verarbeitungs- u. glastechn. Schwierigkeiten heute unmöglich geworden. Für die heutige Industrie kommen nur Kryolith, Flußspat im Verein mit Feldspat u. Kieselfluornatrium in Frage. Hochbleihaltige Gläser werden mit Arsenik opak. Kalk-Boratgläser können auch opak werden. (Sprechsaal **59**. 442—45.) SALMANG.

A. R. Payne, *Natriumchlorid als mögliche Ursache von Blasen in Glas.* Durch Erhitzen von Gläsern unter Vakuum wurde nachgewiesen, daß NaCl sich verflüchtigt, In vollständig Cl-freien Gläsern tritt diese Verflüchtigung nicht auf. Solche NaCl-Beschläge wurden auch im Inneren von Glasblasen gefunden. (Glass Industry **7**. 153—56. Hazel-Atlas Glass Co.) SALMANG

Hans Hirsch, *Die Wirkung verschiedener Formen von Kieselsäure in Porzellanmassen.* 13 verschiedene Kieselsäuremodifikationen wurden in 2 Porzellanmassen eingeführt u. ihr Einfluß auf das Fertigerzeugnis studiert. Krystalliner Quarz fördert die Transparenz. Die mechan. u. elektr. Eigenschaften werden von Flint, Quarzsand u. den sandigen Kaolin-Schlämmrückständen günstig beeinflußt, das gilt besonders von der Schlagbiegeprobe u. der Zugfestigkeit. Kaolinrückstand u. Schliffsand sind vorzügliches Rohmaterial für elektrotechn. Porzellan. Auch Gemische sind geeignet. Die aus dem Porzellan isolierten Nadeln hatten die Zusammensetzung des Mullits. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **7**. 49—87. Berlin.) SALMANG.

Hermann Salmang, *Über den Einfluß der Korngröße von Fluß- und Magerungsmitteln auf den Kegelschmelzpunkt von Tonen.* Kaolin wurde mit wechselnden Mengen von Quarz, Feldspat u. Glimmer versetzt, deren Korngröße von 2,3 bis 1500 μ geändert wurde. Bei großer Anheizgeschwindigkeit (15° je Minute) wurden bei Massen von derselben chem. Zus. Unterschiede von 3—$5^1/_2$ Segerkegel gefunden, wenn nur die Korngröße der Magerungsmittel geändert wurde. Der KSP. lag bei den grobkörnigen Mischungen am höchsten. Bei Minderung der Anheizgeschwindigkeit auf 5° je Minute lagen alle KSP. nahe beieinander u. zwar bei niedrigen Werten. Der Kegelschmelzversuch sollte deshalb mit einer Anheizgeschwindigkeit von höchstens 5° je Minute durchgeführt werden, bei viel grobkörnigem Quarzsand noch langsamer, um die Verhältnisse des Industrieofens möglichst nachzuahmen. Segerkegel, die nur als Meßinstrument (nicht zur Ofenbrandkontrolle) dienen, würden genauer anzeigen, wenn ihre Flußmittel nur feinstes Korn (2—3 μ) haben. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **7**. 100—09. Aachen, Techn. Hochsch.) SALMANG.

G. N. White, *Färbung von Beton: Erläuterung eines neuen Verfahrens.* Brauchbar sind Farbstoffe, die unlöslich u. unangreifbar gegenüber Atmosphärilien sind. Die Farbstoffe werden dem Beton in gel. Form zugesetzt, die auf den Zementteilchen durch Oxydation in den unlöslichen Zustand übergehen. Reiner Zement erfordert 0,4$^0/_0$ Farbstoff, die Zementsandgemische viel weniger, ohne an Farbtiefe einzubüßen. (Chem. Age **14**. 435.) SALMANG.

Alex. Hasch, *Versuche mit Elektroschmelzzementen.* Es wurden Normenfestigkeiten verschiedener Schmelzzemente festgestellt. Die Anfangsfestigkeiten sind groß, hinderlich steht ihrer Verwendung die Temp.-Steigerung beim Abbinden entgegen, die in großen Stücken bis zu 40° über Lufttemp. betragen kann. (Mitteil. Staatl. Techn. Versuchsamts **15**. 79—86. Wien.) SALMANG.

A. Bigot, *Die Pflastermaterialien. Vom Naturstein zum Kunststein.* (Vgl. Chimie et Industrie **9**. 851; C. **1923**. IV. 714.) Vf. erörtert die Eigenschaften der zum Pflastern verwendeten Natur*steine*, ihre Prüfung u. die Herst. von Kunststeinen. (Chimie et Industrie **15**. 851—70.) JUNG.

Vogeler, *Eine Bindemittelstudie ,erläutert am Thurament.* Thurament ist ein neuer künstlicher Traß aus abgeschreckter bas. Schlacke, dessen Zus. in einem Diagramm

in Vergleich zu anderen Mörteln gezeigt wird. Basen (CaO, MgO) u. Hydraulen (SiO_2. Al_2O_3 u. Fe_2O_3) sind zu gleichen Teilen darin vorhanden. Er wird mit geringen Mengen Kalk hydraulisch. Die Anfangsfestigkeiten sind gering, werden aber gut. Angaben über Festigkeiten, Baumischungen, Säurebeständigkeit, Schwindung u. Abbindetempp. werden in Zahlen u. Schaubildern gegeben. Ferner Angaben über Lagerung, Wirtschaftlichkeit u. Anwendungsgebiete. (Tonind.-Ztg. **50**. 901—02. 948—50. 960 bis 961. Naumburg.) SALMANG.

Hans Hirsch, *Temperaturmessung beim Druckerweichungsversuch.* (Keram. Rdsch. **34**. 430—32. — C. **1926**. II. 637.) SALMANG.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

W. Hundhammer, *Bestehen bei Kalkstickstoffdüngung Gefahren für die Haustiere?* Kalkstickstoff hat schädliche Wrkgg. örtlicher u. resorptiver Art. Die akut tödliche Dosis für Kaninchen beträgt 3 g pro kg. Die freiwillig von Tieren aufgenommenen Mengen sind aber so gering, daß auch Eintreten einer chron. Vergiftung unmöglich erscheint. Verdacht auf Kalkstickstoffvergiftung kann durch Auffinden von Kohlenpartikelchen in der Magenschleimhaut bestätigt werden. Unters. von Blut, Harn u. Magen auf NH_3 oder dessen Salze gibt keine Anhaltspunkte. Der Magensaft reagiert auch bei schwerer Vergiftung sauer. (Arch. f. wiss. u. prakt. Tierheilk. **53**. 428—43. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 357. München, Univ. Ref. KRZYWANEK.) SPIEGEL.

Werner Schleusener, *Der Verlauf der Nährstoffaufnahme und Trockensubstanzbildung einiger Hirsearten unter verschiedenen Düngungsverhältnissen.* Bericht über Düngungsverss. mit Setaria italica, Sorghum saccharatum u. vulgare, sowie Panicum miliaceum, wobei sich ergab, daß der Verlauf der Nährstoffaufnahme dem der Sommergetreidearten, besonders der Gerste, vollkommen entspricht. Obwohl der absol. Nährstoffbedarf der Hirse geringer ist als bei der Gerste, so kann sie doch nicht als anspruchslos bezeichnet werden. Am anspruchvollsten ist Panicum, die Setaria steht in der Mitte, die Sorghumhirsen sind am genügsamsten. N-Düngung schien in allen Fällen den Ertrag zu steigern. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung, Abt. A. **7**. 137—65. Breslau, Inst. f. Pflanzenbau u. Pflanzenzüchtung d. Univ.) GRIMME.

L. Rubentschik, *Zur Mikrobiologie des Bodens der Rieselfelder.* Bericht über Unterss. des aus Quarzsand mit reichem Muschelgehalt bestehenden Bodens des Odessaer Rieselfeldes an Proben aus ca. 8 cm Tiefe bzgl. Zahl u. Arbeit der Bakterien u. Unters. von Vertretern der biolog. wichtigsten Bakteriengruppen (nitrifizierende, denitrifizierende, salpeterassimilierende u. harnstoffzersetzende) in Reinkulturen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **106**. 265—74. Odessa [Ukraine], Bez.-Gesundheitsamt.) SPIEGEL.

Oscar Loew, *Notiz über Stimulierung der Pflanzenentwicklung durch Jodkalium.* Nach Verss. des Vf.s u. von UCHIYAMA wirkt KJ kräftig stimulierend auf das Pflanzenwachstum, nur muß man sich vor zu hoher Konz. hüten, da sonst leicht Giftwrkg. die Stimulierungskraft herabdrückt. Es genügen, um Maximalwrkgg. zu erzielen, 500 g KJ in 1 ha Boden. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung, Abt. A. **7**. 233—34. München.) GRIMME.

Walther Herzog, *Die neuere Entwicklung der Schädlingsbekämpfung mittels Blausäure.* Vf. behandelt die Bedeutung der Schädlingsbekämpfung mit *HCN* u. beschreibt die neue Anwendungsart in Form von mit HCN getränkter Kieselgur, „Zyklon B", unter Zusatz eines Stabilisators. (Chem.-Ztg. **50**. 493—94.) JUNG.

Anneliese Niethammer, *Ein Beitrag zur Samendesinfektion.* Einer eingehenden Würdigung der bisherigen Methoden u. der Literatur folgt eine Besprechung der Faktoren, die für eine Totaldesinfektion maßgebend sind, insbesondere bei Anwendung von Chlorkalk als Desinfizienz. Aus eingehenden Verss. ergab sich, daß für eine Totaldesinfektion auch die Herkunft, die Lagerung u. die Oberflächenbeschaffenheit des

Samens mitbestimmend ist. Aus Verss. die mit einer Reihe anderer Chlorpräparate angestellt wurden, ergab sich, daß *Uspulun* für die sterile Kultur höherer Pflanzen empfohlen werden kann. (Biochem. Ztschr. **172**. 173—211. Prag, Deutsche Univ., Pflanzenphysiolog. Inst.) HAASE.

—, *Zur Bestimmung und Beurteilung der Bodenacidität.* Vorschläge der II. Kommission (für chem. Bodenanalyse) der Intern. bodenkundl. Gesellschaft. Der Boden ist im lufttrockenen Boden möglichst bald nach der Probenahme zu untersuchen. Es wird vorgeschlagen, die Best. der p_H-Zahl in wss. u. KCl-Aufschlämmung, der hydrolyt. u. der Austauschazidität, des Pufferungsvermögens u. des austauschbaren CaO. Für wissenschaftliche Unters. ist maßgebend die elektrometr. p_H-Best., wo möglich mit der Chinhydronelektrode, u. zwar in der Aufschlämmung, nicht Filtrat, des Bodens in W. bezw. n. KCl-Lsg. Verhältnis von Boden : Fl. = 1 : 2,5. Das verwendete dest. W. soll die CO_2-Tension der Außenluft haben. Austausch- u. hydrolyt. Acidität sind im Filtrat der Bodenausschüttelung mit n. KCl- bezw. n. Na-Acetat- u. auch n. Ca-Acetatlsg. zu bestimmen. Schütteldauer 1 Stde. Verbrauchte ccm $^1/_{10}$-n. NaOH für 125 ccm Filtrat angeben. Die Methode ist stets anzugeben. Betreffend die Best. des Sättigungsgrades des Bodens sollen folgende Methoden erprobt werden: Best. der austauschbaren Basen „*S*“: die Methoden von HISSINK, von GEDROIZ (mit n. NH_4Cl u. 0,05-n. HCl) u. von KELLEY. — Best. des Sättigungsgrades „*V*“: Die Methoden von HISSINK, direkte konduktometr. Titration, von BOBKO-ASKENASI mit $BaCl_2$, von GEHRING-PEGGAU-WEHRMANN. — Die Laboratoriumsmethoden sollen durch Feldvers. kontrolliert werden, wobei von der errechneten CaO-Menge (zur Erreichung von $p_H = 7,0$) 0, $^1/_3$, $^2/_3$, $^3/_3$ u. $^4/_3$ zugesetzt werden. Grunddüngung: N als $(NH_4)_2SO_4$, P_2O_5 als Superphosphat, K_2O als 40%ig. Kalisalz, alles in feldmäßigen Gaben. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung, Abt. A. **7**. 235—36.) GRIMME.

J. Clarens, *Methode zum Studium der Reaktion der Böden hinsichtlich der Alkalien.* Die bisherigen Bestst. der Rk. eines Bodens scheinen dem Vf. den wirklichen Verhältnissen nicht zu entsprechen, da die zur Best. verwandten Methoden auf schnell verlaufenden Rkk. beruhen. Er hat daher vorgeschlagen, die Menge des gebundenen Alkalis durch Oxydation von Hydrochinon zu bestimmen. Er konnte feststellen, daß Hydrochinon bei O-Überschuß sich entsprechend der anwesenden Alkalimenge oxydiert; aus der manometr. verfolgten Druckabnahme konnte er die Menge des unverbrauchten Alkalis finden. Diese Methode gibt zwar auch keine Absolutwerte, aber doch Vergleichswerte, die der Wirklichkeit mehr entsprechen. Der Versuchsgang war folgender: 2 g Boden werden mit einer genau bestimmten Menge Alkali versetzt u. 48 Stdn. geschüttelt, dann mit einem Überschuß von Hydrochinon u. Sauerstoff versetzt u. wieder $3^1/_2$ Stdn. in verschlossener Flasche geschüttelt; am Manometer wird die Druckabnahme abgelesen u. mit einer vorher empir., ohne Zusatz von Boden bei verschiedenen Alkalimengen, geeichten Kurve verglichen u. daraus die Differenz abgelesen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 795—802.) HAASE.

Otto Kunze, Leipzig, *Mittel zur Vertilgung von Schädlingen,* 1. gek. durch Mischungen von unter Einw. von Luft u. Säure, SO_2 oder andere Stickgase abgebenden Stoffen, wie Hydrosulfite, Sulfoxylate, Disulfite, mit Cl_2 oder HCl entwickelnden Verbb., wie Chlorate u. Chloride, oder andere Stickgase, die mit nicht eintrocknenden Stoffen in Pastenform gebracht werden. — 2. gek. durch Verwendung von leicht ranzig werdenden bezw. Säure abspaltenden Fetten oder Ölen. — Es wird eine sichere Abtötung der verschiedenen Schädlinge, wie *Flöhe, Wanzen, Schwaben, Asseln, Milben, Käfer, Schnecken,* auch der *pflanzlichen Schädlinge,* sowie *kleiner Nagetiere* erreicht. Zur Herst. der Pasten kann man feste oder fl., pflanzliche, tier. u. mineral. Fette u. Öle, Seifen, Kunstharze, wie CH_2O-Kondensationsprodd., Harze, Cumaronharze, Naphtholpech, Glycerinpech, Mineralölrückstände, Steinkohlenteer, Steinkohlenpech,

Braunkohlenteer, Braunkohlenpech, Kautschuk, Guttapercha, Kunstgummi, Factis, geschwefelte Öle benutzen. Für gewisse Tiere kann man noch Gifte hinzufügen. Die Öle u. Fette, wie *Ricinusöl* entwickeln beim Ranzigwerden SO_2. (**D. R. P. 428 251** Kl. 451 vom 7/3. 1924, ausg. 28/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Oskar Falek**, Dessau), *Herstellung von Quecksilber in fein verteilter, haltbarer Form enthaltenden Mitteln*, dad. gek., daß man solche Mischungen aus Al-Pulver u. Hg-Verbb., die intermediär Al-Amalgam bilden, wahlweise mit einer solchen Wassermenge zersetzt, daß streufähige Pulver bezw. Pasten entstehen, denen Zusätze abschwächender oder verstärkender Art gegeben werden können. — Man reibt z. B. Al-Späne mit HgO oder Hg_2O oder $HgCl_2$ u. W. zusammen. Die feuchte, amalgamierte M. zerfällt je nach ihrem Gehalt an W. sofort oder nach längerem Stehen unter Gasentw. u. Verdampfung des W. zu einem staubigen, sehr lockeren, gleichmäßig grauen *Pulver* aus $Al(OH)_3$ u. fein verteiltem Hg, mit 11—7% Hg, das durch Verreiben mit Bolus abgeschwächt oder durch Zusatz anderer therapeut. oder Schädlingsbekämpfungsmittel in seiner Wrkg. verstärkt werden kann. — In ähnlicher Weise läßt sich aus Al-Spänen, HgO u. W. eine gleichmäßige graue *Paste* mit 3—4% Hg gewinnen. Die Prodd. finden in der *Therapie* u. zur *Schädlingsbekämpfung* Verwendung. Eine unerwünschte Aufnahme von Hg durch die Haut tritt bei den Prodd. nicht ein. (**D. R. P. 427 116** Kl. 30h vom 9/11. 1924, ausg. 24/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

E. L. Tucker, **J. F. Gates** und **R. E. Head**, *Der Einfluß von Cyanverbindungen auf die Schwimmfähigkeit reiner sulfidischer Mineralien.* Vff. untersuchten *Chalkopyrit, Chalkocit, Bornit* u. *Pyrit* in dest. W. unter Standardbedingungen. Es zeigt sich, daß die Anwendung von Cyanverbb. zusammen mit CaO eine geringere Wrkg. auf Pyrit hat als CaO für sich. Die Schwimmfähigkeit von Pyrit wird durch die CaO-Cyanidkombination stärker verlangsamt. Die mkr. Unters. der Oberfläche flotierter Pyritteilchen zeigt Oberflächeneffekt in Form adsorbierter Salze; eine Filmbildung tritt nicht auf. Es wird der die Schwimmfähigkeit herabsetzende Einfluß hoher Kalkalkalinität bei Chalkocit gezeigt u. auf die Alkalinitätkontrolle hingewiesen, wenn Pyrit von Chalkociterzen getrennt werden soll. Mikrochem. Verss. an aus der Oberfläche von flotiertem Pyrit herrührenden Teilchen zeigen die Ggw. von Ferrieisen, wenn CaO u. Cyanverbb. zusammen u. auch wenn letztere für sich benutzt wurden. (Mining and Metall **7**. 126—29.) K. WOLF.

W. Luyken und **E. Bierbrauer**, *Die Ermittlung der wirtschaftlich günstigsten Anreicherung auf graphischem Wege — ein Beitrag zur Frage rationeller Betriebsgestaltung in Erzaufbereitungen.* Vff. erörtern die Beziehung zwischen Mengenausbringen u. Konzentratgehalt; ihre Abhängigkeit vom Metallgehalt, dem Erzgefüge u. dem Anreicherungsverf. Unter Ablehnung der Ermittlung des größten Erlöses für die Tonne Fertigerz nach TAFELMACHER (Metall u. Erz **20**. 144; C. **1923**. IV. 917), wird aus der Wirtschaftscharakteristik der Höchstgewinne je Tonne Fördererz u. damit der höchste Gesamterfolg abgeleitet u. graph. zur Darst. gebracht. (Metall u. Erz **23**. 249—61. Düsseldorf, Kaiser-Wilhelm-Inst.) K. WOLF.

Grard, *Einfluß der thermischen Arbeitszone auf die Wahl der Metalle für Flugzeugmotore. Anwendung an Ausströmventilen.* Bei den für Ausströmventile von Flugzeugmotoren gewählten Stählen sind zu berücksichtigen: eine sehr ausgedehnte therm. Arbeitszone, die Schlagfestigkeit, Härte, Kerbzähigkeit, Inoxydierbarkeit auf der ganzen Zone, Leitfähigkeit u. ein möglichst geringes Gewicht. Durch das Einführen von Zusatzmetallen ist es möglich, diese Anforderungen zu erfüllen. Vf. zergliedert seine Arbeit in 3 Teile u. behandelt im 1. Teil die Arbeitsanalyse an Ausströmventilen

im 2. die metallurg. Seite u. im letzten Teil die Erfahrungen die an *Cr-Si-Stählen* gewonnen wurden. (Rev. de Métallurgie **23**. 317—30.) KALPERS.

Robert D. Ferron, *Moderne Methoden der Zinnkonzentration in Bolivia.* Beschreibung einer neuen Aufbereitungsanlage für Zinnerze, ihrer Wirkungsweise u. ihres Wirkungsgrads. (Eng. Mining Journ.-Press **121**. 1043—45.) ENSZLIN.

B. Bogitch, *Über die Entfernung des Eisens aus den Kupfer- und Nickelsteinen. Cu* u. *Ni* werden bei der Enteisenung oxydiert u. zwar in dem Verhältnis, in dem die Entfernung des *Fe* vorgeschritten ist. Dies steht auch im Einklang mit dem Massenwirkungsgesetz. Wenn auch die Oxydation des Ni mehr Wärme entwickelt als die des Cu, so sind die Oxydationsverluste in den Schlacken beim Ni-Stein doch schwächer während fast der ganzen Dauer der Enteisenung. Je saurer die Schlacke ist, um so mehr steigen die Verluste durch Mitreißen; doch es ändern sich die Verluste durch Oxydation (Verhältnisse NiO/FeO u. Cu_2O/FeO) nicht. Die aufgestellten Kurven gestatten die annähernde Berechnung der Wrkg. der Enteisenung, d. h. des Verhältnisses des von Fe befreiten Metalles zu dem Ausgangsstoff. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1473—75.) KALPERS.

Paul Haenni, *Das Bor im Aluminium und in den Aluminiumlegierungen.* Zur Zubereitung der untersuchten *Al-B-Legierungen* dienten die bisher bekannten Verff., nämlich Zubereitung 1. aus Borsäureanhydrid u. Al nach SAINTE-CLAIRE-DEVILLE u. nach HAMPE, 2. aus Al, Borsäureanhydrid u. Flußspat, 3. aus Al, Borsäueranhydrid u. Kryolith, 4. aus Borfluorid u. Al, 5. auf aluminotherm. Wege aus Borsäureanhydrid u. Al, 6. auf aluminotherm. Wege mit Chlorat nach KÜHNE, 7. auf aluminotherm. Wege in Anwesenheit von S, 8. durch direkte Verb. von B mit Al a) in einem H-S-Strom b) ohne Gasstrom. Die Al-B-Legierungen waren bisher weder in therm. noch in mikrograph. Beziehung untersucht worden. Es ist dem Vf. nunmehr gelungen, einige Klarheit in die Probleme des Al-B-Diagramms zu bringen u. zwar wurde gefunden, daß das Eutektikum bei 1,7% *Bor* erscheint, nämlich bei 565°, während durch Kleingefügeaufnahmen das Auftreten u. die Verteilung der AlB_2-Nadeln verfolgt werden kann. Die mechan. Eigenschaften sind an *Al-B-, Al-Cu-B-, Al-Si-B-* u. *Al-Zn-B-Legierungen* untersucht worden. Von Interesse erschien noch die Prüfung des Einflusses von B auf die Korrosion der Leichtlegierungen. (Rev. de Métallurgie **23**. 342 bis 352.) KALPERS.

A. Portevin und **P. Chevenard**, *Verwickelte Erscheinungen bei der Härtung gewisser Legierungen.* Es ist wiederholt versucht worden, den beim Härten von Legierungen erfolgenden Vorgang mit demjenigen der Stähle in Vergleich zu ziehen u. beide Erscheinungen in Wechselbeziehungen zueinander zu bringen. Es können auf Grund der letzten Verss. 2 Hauptfälle unterschieden werden: 1. die Erscheinungen sind in genügender Weise ausgelegt worden durch Betrachtung von nur 2 Zuständen, nämlich eines stabilen γ-Zustandes in der Wärme u. eines stabilen α-Zustandes in der Kälte. Als industrielle Beispiele lassen sich der Troostitstahl u. die Leichtlegierungen *Al-Mg_2-Si* u. *Al-Al_2Cu* anführen; 2. es tritt ein 3. Zwischenzustand hinzu wie der martensit bei den Stählen, ein labiler Zustand λ. Zu dieser Gruppe gehört die Härtung von Al-Bronze. Bisher fehlte die Feststellung der Umwandlung $\lambda \longrightarrow \gamma$, aus welcher Erscheinung der Nachweis des Bestehens eines labilen Gleichgewichtes $\gamma \rightleftarrows \lambda$ seinen Abschluß gefunden hätte. Durch die dilatometr. Unters. der Härteerscheinungen ist nunmehr das Bestehen dieses labilen Härtezustandes bestimmt worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1143—45.) KALPERS.

J. Laissus, *Zementation von Eisen- und Kupferlegierungen durch das Wolfram, Molybdän und Tantal.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 465; C. **1926**. I. 3176.) Die pulverförmigen Zementationsmittel hatten folgende Zus.: *Ferro-Molybdän*: 1,86% C, 71,85% Mo, Rest Fe; *Ferro-Tantal*: 1,00% C, 29,26% Ta, 1,96% Si, Rest Fe. Bei der Zementation mit *Ferro-Molybdän* wurde das Bestehen der Zone einer festen Lsg.

(Verschwinden des Perlits) u. einer äußeren glänzenden Schicht bei Fe-Legierungen nachgewiesen; diese letzte Schicht wird durch eine feste Lsg. u. eine Verb. (wahrscheinlich Fe_3Mo_2) gebildet, indem ihre Dicke mit der Zeit u. Temp. wächst. Neben der Zone einer festen Lsg. konnte bei der Zementation mit *Ta* eine 2. Zone einer festen Lsg. festgestellt werden, die von einer Temp. von 100° ab eutekt. Felder einschließt u. deren Dicke sich ebenfalls nach der Zeit u. Temp. richtet. Von Cu-haltigen Legierungen wurden zementiert *Elektrolyt-Cu* u. *Messing* mit 71% Cu. Hierbei wurden mikrograph. zementierte Schichten von beträchtlicher Dicke beobachtet. Die Ergebnisse selbst sind in Zahlentafeln wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1152—54.) KAL.

Chevenard, *Art der Isothermen im Intervall —200 bis +1000°, die den Widerstand und die thermo-elektrische Kraft der umkehrbaren Eisen-Nickel-Legierungen darstellen.* Es erschien von Interesse, zu untersuchen, ob die Prüfung des Widerstandes u. der thermoelektr. Kraft von *Fe-Ni*-Legierungen zwischen —195° u. +1000° neue Anhaltspunkte zugunsten des Bestehens von *Fe_2Ni* zutage fördern würden. Die Vers.-Legierungen wurden durch *Mond-Ni* u. *Elektrolyt-Fe* hergestellt. Die magnet. Umwandlung der umkehrbaren Fe-Ni-Legierungen drückt sich in der Widerstand-Temp.-Kurve durch einen Richtungswechsel aus, indem die Temp. des stärksten Knickpunktes mit dem Curiepunkt zusammenfällt. Die Isothermen der thermoelektr. Kraft zeigen in ihrer Gesamtheit dieselbe Art wie diejenigen des Widerstandes. Wenn auch die Ergebnisse die Verb. Fe_2Ni nicht deutlich zum Ausdruck gebracht haben, so widerlegen sie aber auch nicht ihr Bestehen. Genauere Angaben könnte man möglicherweise durch Anstellung von Verss. bei Tempp. unter —195° erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1388—91.) KALPERS.

P. Chevenard, *Dilatometrische Unregelmäßigkeit der paramagnetischen Nickel-Chromlegierungen; Verwendung der Legierung als Dilatationsmaß.* Die Unregelmäßigkeit der paramagnet. *Ni-Cr*-Legierungen ist vergleichbar mit derjenigen der Cu-reichen festen *Cu-Al*-Lsgg. Zur fast volständigen Unterdrückung der Ni-Cr-Legierungen genügt es, den Mn-Gehalt zu steigern, einige Hundertstel Fe einzuführen u. einen Teil des Cr durch W zu ersetzen. Bei einer solchen Zus. zeigt die dilatometr. Kurve mehrere abgeschwächte u. abgestufte Bögen an Stelle eines einzigen Bogens u. unterscheidet sich nur wenig von einer Kurve mit einem gleichmäßigen Lauf. Eine zweckmäßige Legierung enthält 7% Cr, 5% W, 3% Mn, 3% Fe, Rest Ni. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1281—83.) KALPERS.

Léon Guillet, *Über die Härtung der Blei-Antimon-, Blei-Zinn- und Blei-Antimon-Zinn-Legierungen.* Es besteht eine feste Lsg. *Pb-Sb* mit bis zu 2,5% *Sb*, dabei vermindert sich der Grenzgehalt mit der Temp. Durch Härten wird die 2,5%-Legierung härter u. ihre Festigkeit nimmt mit der Zeit zu. Es ist dies eine ähnliche Erscheinung wie bei der Behandlung des Duralumins. Die Unters. der Härtungsmöglichkeit zeigte bereits industrielle Nachwirkungen; so macht man sich die Härtung dieser Legierungen zunutze bei der Herst. von Geschossen, der Akkumulatorenplatten u. besonders bei den für den Zeitungsdruck verwendeten *Pb-Sn-Sb*-Legierungen. Der Zylinder mit den Schriftzeichen wird um den Preßzylinder gebracht, während die gehärtete Legierung noch ziemlich weich ist; einige Stunden genügen dann, um ihm eine große Härte zu verleihen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1362—63.) KALPERS.

Léon Guillet, *Über die Zementation des Kupfers, Nickels und ihrer Legierungen durch das Zinn.* Als Zementierlegierung diente eine solche von 75% *Cu* u. 25% *Sn*, zu der noch 5% Ammoniumchlorid hinzukam. Es ergaben sich die in der Tabelle angegebenen Werte (Zementationstemp. 700°, Dauer des Arbeitsvorganges 48 Stdn.). Durch diese erzielte Härtezunahme dürfte es möglich werden, derartige Legierungen für Verwendungszwecke heranzuziehen, für die man sich bisher teurer Legierungen bediente. Schwierigkeiten bestehen noch in der Arbeitsweise mit dem pulverförmigen Zementierungsmittel. Voraussichtlich wird der Trommelofen hier Abhilfe schaffen.

Legierungen	Zementationstiefe in mm	Kugeldruckhärte im Innern	Kugeldruckhärte auf der Oberfläche
Reines Cu	0,27	39,5	50
Messing mit 67% Cu . . .	0,70	56,5	164,5
Messing mit 60% Cu . . .	0,55	85	149,5
Bronze mit 90% Cu . . .	1,00	92	206,5
Reines Nickel	sehr wenig	97	93,5
Kupfernickel mit 80% Ni .	0,35	78	225
Cu 60%, Ni 20%, Zn 20% .	0,50	107	145,5

(C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1363—65.) KALPERS.

Léon Guillet, *Über die Zementation des Kupfers und seiner Legierungen durch das Aluminium.* Die Zementation erfolgte mit einer *Al-Cu*-Legierung von 20% Al, die pulverförmig noch mit 5% *Ammoniumchlorid* versetzt wurde. Die Eindringungstiefe an Cu bei 24 Stdn. langer Dauer des Vers. u. bei einer Arbeitstemp. von 800° betrug 0,6 mm. Der Vorteil der Anwesenheit von Ammoniumchlorid geht daraus hervor, daß bei 2 Verss. von 6 Stdn. Dauer u. bei 750° Arbeitstemp. eine Eindringungstiefe von 0,1 mm ohne u. von 0,3 mm mit Ammoniumchlorid festgestellt wurde. Bei Cu-Legierungen erhielt Vf. folgende Werte (Temp. 700°, Dauer der Verss. 48 Stdn.):

Legierung	Eindringungstiefe in mm	Kugeldruckhärte zementiert im Innern	Kugeldruckhärte nicht gehärtet auf der Oberfläche
Messing mit 67% Cu . . .	0,80	55	114
Messing mit 60% Cu . . .	1,05	81	105
Bronze mit 90% Cu . . .	0,85	76	81
Bronze mit 84% Cu . . .	1,65	155	110
Cu-Ni mit 20% Ni . . .	0,22	77	86
Neusilber mit 60% Cu und 20% Ni . .	1,33	135	64

Bei Arbeitstemp. von 800° wurden noch größere Eindringungstiefen erhalten. Die bisherigen Bemühungen, *Al* durch *Cu* zu zementieren, sind mißlungen, da das Al bei 650° schmilzt u. man bei niedriger Temp. arbeiten muß. Ein Gelingen dieses Gedankens wäre insofern von Interesse, als man hierdurch das Al härter gestalten u. ihm die für ein Reibungsmetall gewünschten Eigenschaften verleihen könnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1447—49.) KALPERS.

B. Bogitch, *Über die Granulierung der Schlacken und Metalle.* Die Granulierung durch Härten in k. W. ist in der Metallurgie sehr verbreitet. In ähnlicher Weise wie die bekannte Granulierung der Schlacke läßt sich auch eine Granulierung der geschmolzenen Metalle durchführen, die es ermöglicht, die Metalle zu reinigen oder ihnen die für gewisse Verwendungszwecke am besten geeignete Korngestalt zu verleihen. Zu diesem Zweck läßt man das Metall in einem dünnen Strahl aus einer Höhe von einigen Metern in eine tiefe u. mit W. gefüllte Grube stürzen. Zur Verbesserung dieser Arbeitsweise schlägt Vf. die Verwendung von Druckluft vor, die in den unteren Teil des Behälters u. über dem Fallpunkt des fl. Schlacken- oder Metallstrahles eingeblasen wird. Durch die Druckluft erfolgt einerseits eine heftiges Durcheinandermischen des Wassers andererseits wird das Hinunterfallen der Partikeln so verlangsamt, daß sie erstarren bevor sie den Boden erreicht haben. Auf Grund der ausgeführten Verss. kann man sagen daß die Verwendung von Druckluft es gestattet, die Abmessungen des Härtebehälters u. der Fallhöhe zu vermindern. Außerdem ist es möglich, die Härtung in sehr h. W vorzunehmen u. eine beträchtliche Menge Kalorien aufzuspeichern, die bei einer W.

Temp. von rund 100° zur Speisung von Kesseln, Räumlichkeiten u. a. m. Verwendung finden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1221—23.) KALPERS.

R. Girard, *Untersuchungen über die Korrosion und das Einrosten von Stahl und Eisen.* Der untersuchte Stahl hatte die Zus.: 0,42% C, 0,070% P, 0,69% Mn, Spuren von Si, das Eisen 3,47%, Gesamt-C, 3,12% Graphit, 0,35% gebundener C, 2,19% Si, 1,89% P, 0,062% S, 0,52% Mn. Die Abmessungen der Probestücke betrugen 40 × 140 × 5 mm. Die Stücke selbst wurden in bearbeitetem u. in roh gegossenem Zustande dem Angriff von Schwefelsäure, Salzsäure u. Kohlensäure ausgesetzt. Bei starker Konz. der Säuren wurde poliertes Eisen etwas mehr angegriffen als Stahl, roh gegossenes Metall dagegen eine zeitlang durch die Gußhaut beschützt. (Rev. de Métallurgie **23**. 361—67.) KALPERS.

Compagnie du Boleo, San Francisco, übert. von: **Harry W. Morse**, Stanford University, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Metallen aus ihren Erzen.* — Man unterwirft die Erze in Form eines Breies einem Flotationsverf. unter Verwendung eines Flotationsmittels, das aus einem Alkalimetallxanthat u. einem Alkalimetallchlorid (NaCl) besteht. (**A. P. 1 587 789** vom 29/7. 1925, ausg. 8/6. 1926.) OELKER.

Pierre Joseph François Souviron, Frankreich, *Extraktion des Mangangehalts aus Okern, Erden und verschiedenen Farbstoffen.* Die Farbstoffe werden mit einer Lsg. von $FeSO_4$ oder jedem anderen Fe-Salz behandelt, wodurch die höheren Mn-Oxyde reduziert u. gel. werden. (**F. P. 606 417** vom 3/11. 1925, ausg. 14/6. 1926.) KAUSCH.

IX. Organische Präparate.

Beniamino Melis, *Vervollständigungen und Neuerungen bei der technischen Extraktion von Citronensäure aus Citronensaft.* Der Rohsaft wird mit einem Klärungsmittel, wie Kieselgur, Kaolin, Talkum, Gips im Verhältnis 1 : 5 versetzt u. nach tüchtiger Durcharbeitung auf Filterpressen filtriert. Filtrat mit starker Kalkmilch, frei von MgO, unter Zusatz in kleinen Portionen neutralisieren, schließlich mit Schlemmkreide. (Annali Chim. Appl. **16**. 135—41. Intra.) GRIMME.

Ricard Allenet & Cie., Melle, Deux-Sèvres, Frankr., *Butylchloride.* (**D. R. P. 430 682** Kl. 12o vom 28/10. 1922, ausg. 30/6. 1926. F. Prior. 28/12. 1921. — C. **1923**. II. 907.) SCHOTTLÄNDER.

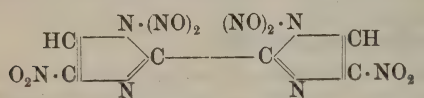
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., übert. von: **Dr. Schmitz & Co. G. m. b. H.**, Düsseldorf, *Halogensubstituierte Alkohole.* (**E. P. 235 584** vom 11/6. 1925, ausg. 27/6. 1926. D. Prior. 12/6. 1924. — C. **1926**. I. 3627 [A. P. 1 572 742].) SCHOTTLÄNDER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., und **Hans Meerwein**, Königsberg i. Pr., *Halogensubstituierte Alkohole.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daß man hier die in prim. Alkoholen gel. *halogensubstituierten Aldehyde* mit *Al-Alkoholaten* u. $AlCl_3$ behandelt. — Z. B. wird in A. gel. *Butylchloral*, $CH_3 \cdot CH(Cl) \cdot CCl_2 \cdot CHO$, mit geschmolzenem $Al(OC_2H_5)_3$ u. $AlCl_3$ in einem mit Rückflußkühler versehenen Gefäß, unter Durchleiten von N_2 oder H_2, 14 Stdn. auf 135° erhitzt. Nach Beendigung der Entw. von *CH_3CHO* wird der A. bei 120° abdest., der Rückstand mit verd. H_2SO_4 angesäuert u. der Dampfdest. unterworfen. Man erhält so den *β,β,γ-Trichlorbutylalkohol*, $CH_3 \cdot CH(Cl) \cdot CCl_2 \cdot CH_2OH$, F. 62°. In analoger Weise lassen sich andere halogensubstituierte Aldehyde, wie *Tribromacetaldehyd* oder *Monochlorcrotonaldehyd*, $CH_3 \cdot CH : C(Cl) \cdot CHO$, zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren. (**E. P. 251 890** vom 11/6. 1925, ausg. 3/6. 1926. **Zus. zu E. P. 235 584; vorst. Ref.**) SCHOTTLÄNDER.

Carbide & Carbon Chemicals Corporation, New York, übert. von: **Fred W. Lommen**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von Crotonaldehyd.*

Man trägt in sd. verd. Säure *Aldol* ein u. entfernt den entstandenen Aldehyd möglichst schnell aus dem Reaktionsgemisch, unter Aufrechterhaltung der ursprünglichen Säurekonz. — Z. B. gibt man zu einer sd. verd. H_2SO_4 langsam *Aldol*, wobei es sofort in W. u. *Crotonaldeyhd* zerfällt, der möglichst schnell aus dem Reaktionsgefäß abdest. wird. Das etwa in die Vorlage mit übergegangene W. wird in das Reaktionsgefäß zurückgeleitet. Die Säurekonz. soll zweckmäßig unterhalb $5^0/_0$ liegen. An Stelle der verd. H_2SO_4 kann auch verd. H_3PO_4 Verwendung finden. Die Ausbeute an *Crotonaldehyd* beträgt über $90^0/_0$ der Theorie. Eine B. von Kondensationsprodd. oder Zerss. werden so fast ganz ausgeschaltet. (**A. P. 1 587 661** vom 24/8. 1925, ausg. 8/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Kurt Lehmstedt, Hannover, *Herstellung eines Nitroderivates des Glykosins (Diimidazolyls)*, dad. gek., daß man HNO_3 auf Glykosin — zweckmäßig in Ggw. konz. H_2SO_4 — einwirken läßt. — Z. B. wird *Glykosin* in einem Gemisch von rauchender HNO_3 u. konz. H_2SO_4 gel., dann allmählich auf 165° erhitzt u. bis zur Beendigung der Entw. nitroser Gase bei dieser Temp. gehalten. Nach dem Abkühlen wird mit W. verd. u. nach einigem Stehen abfiltriert. Man kann auch das Glykosin in H_2SO_4 lösen u. in die Fl. $NaNO_3$ oder ein $NaNO_3$-$NaNO_2$-Gemisch eintragen u. dann wie oben weiter verfahren. Das *Tetranitroglykosin*, $C_6H_6O_{10}N_8$ bezw. $C_6H_2O_8N_8 \cdot 2\,H_2O$, aus h. W. gelbe, rechteckige Prismen, F. 276° unter Zers., l. in A., Ä. u. Eg., bildet Salze der Formel: $C_6H_4O_{10}N_8Me^I_2$, ist also eine zweibas. Säure. Ihre in W. nur wl. Alkalisalze, rote Nadeln, verpuffen beim Erhitzen mit großer Heftigkeit. Durch Red. der Nitroverb. lassen sich verschiedene *Farbstoffe* (vgl. hierzu D.R.P. 419 962; C. **1925**. II. 1899) erhalten.



Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 wird NO u. HNO_3 abgespalten. Durch Kochen mit $FeCl_2$ u. HCl lassen sich die an N gebundenen NO_2-Gruppen als NO abspalten, woraus sich das Vorhandensein von 2 Nitrimingruppen ergibt. Vermutlich kommt der Verb. die vorstehende Zus. eines *Tetranitro-(4,4′-N,N′)-di-(2,2′)-imidazolyls* zu. (**D. R. P. 427 954** Kl. 12p vom 3/8. 1921, ausg. 23/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

E. Merck (Erfinder: **Claus Diehl**), Darmstadt, *Darstellung von substituierten Allophansäurealkylestern* vom Typus: $NH(R_1) \cdot C:(X) \cdot N(R)CO_2 \cdot$Alkyl, R = H oder Alkyl, R_1 = Alkyl oder Aryl, X = Sauerstoff oder Schwefel, darin bestehend, daß man die entsprechenden Harnstoffe bezw. Sulfoharnstoffe mit neutralen Kohlensäurealkylestern u. Alkoholat, zweckmäßig unter geringem Druck, zur Umsetzung bringt. — Z. B. wird *Monomethylharnstoff* mit *Kohlensäurediäthylester* u. $NaOC_2H_5$ (aus absol. A. u. metall. Na) 2 Stdn. unter Druck auf 80° erhitzt, der A. abdest., der Rückstand in W. gel. u. mit Mineralsäure schwach angesäuert, wobei sich der *N,ω-Methylallophansäureäthylester*, mattes Krystallpulver, F. 136—137°, rein abscheidet. — *N,ω-Methylallophansäuremethylester*, F. 163°, analog aus *Monomethylharnstoff*, $NaOCH_3$ u. *Kohlensäuredimethylester* erhalten. — *Dimethylharnstoff*, F. 182°, u. *Diäthylcarbonat* geben analog den *N,ω-Dimethylallophansäureäthylester*, aus Essigester-PAe. Krystalle, F. 77 bis 80°. — *Allylharnstoff* u. *Diäthylcarbonat* liefern den *N,ω-Allylallophansäureäthylester*, aus A.-PAe. Spieße, F. 69—70°. — *N,ω-Phenylallophansäureäthylester*, aus Ä. rhomb. Blättchen, F. 105°, wird durch Kondensation von *Phenylharnstoff* u. *Diäthylcarbonat* gewonnen. — Beim 2-std. Erhitzen von *Allylthioharnstoff* mit *Diäthylcarbonat* u. einer Lsg. von Na in absol. A. in der Druckflasche auf 100° entsteht der *N,ω-Allylthioallophansäureäthylester*, aus verd. A. Krystalle, F. 47—49°. Das Verf. ermöglicht die Darst. schwer oder bisher überhaupt nicht darstellbarer Verbb., wie des *N,ω-Dimethylallophansäureäthylesters*. (**D. R. P. 427 417** Kl. 12o vom 14/6. 1924, ausg. 8/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Schmidt** und **Adolf Johannsen**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur katalytischen Darstellung primärer aromatischer Amine* aus den zugehörigen Nitroverbb. mit CO enthaltenden Gasen in Ggw. eines Katalysators, 1. darin bestehend, daß man diese Gase während des ganzen Reduktionsvorganges frei von Metallcarbonylen hält. — 2. darin bestehend, daß man auf der Innenseite der Kontaktvorr. u. der Zuleitungsröhre Fe ausschließt. — Z. B. wird über eine Kontaktmasse, hergestellt nach D. R. P. 352 439, Beispiel 2; C. **1922**. IV. 177 bei 180—250° ein Gemisch von *Nitrobenzol*dämpfen u. *Wassergas*, das in üblicher Weise entschwefelt u. sodann durch Überleiten über aktivierte Kohle von Metallcarbonylen, besonders $Fe(CO)_4$ befreit ist, geleitet. Man trägt dabei Sorge, daß das Gas weiterhin in den Zuleitungsröhren u. im Kontaktraum nicht mit Fe in Berührung kommt, indem man Fe-freie Kontaktmassen verwendet u. die mit den CO-haltigen Gasen in Berührung kommenden Teile der Kontaktvorr. u. die Zuleitungsrohre aus anderen Stoffen als Fe herstellt oder mit diesen überzieht, sie z. B. verkupfert. Die Kontaktmasse bleibt lange haltbar u. liefert in quantitativer Ausbeute *Anilin* neben W. u. CO_2. Nach Absorption der CO_2 kann man das die Vorr. verlassende Gas von neuem verwenden. Das feuchte Anilin wird durch Dest. völlig rein erhalten. Die Red. der Nitroverbb. kann in gasförmigen, wie in fl. Zustande in Lsg., mit oder ohne Anwendung von Druck, ausgeführt werden. (**D. R. P. 429 102** Kl. 12q vom 29/8. 1924, ausg. 20/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

C. F. Boehringer & Söhne G. m. b. H., Mannheim-Waldhof (Erfinder: **Albert Rothmann**, Heidelberg, und **Helmut Stein**, Mannheim), *Darstellung der 4-Oxydiphenyl-4'-arsinsäure*, dad. gek., daß man 4'-Amino-4-oxydiphenyl diazotiert u. die Diazoniumsalze mit Arseniten umsetzt. — Z. B. wird *4'-Amino-4-oxydiphenylchlorhydrat* mit konz. HCl u. $NaNO_2$ diazotiert u. die Diazolsg. in eine wss. Na_2AsO_3-Lsg. unter Rühren einlaufen gelassen. Zur Vollendung der unter Schäumen erfolgenden Rk. wird kurze Zeit auf ca. 80° erwärmt, durch Zugabe von konz. HCl dunkelbraune wl. Verunreinigungen ausgefällt, von diesen filtriert, die noch stark alkal. reagierende, rotgefärbte Lsg. unter Zusatz von Tierkohle eingeengt u. die rohe Säure durch HCl abgeschieden. Nach Umlösen aus h. W. erhält man weiße Flocken. Die *4-Oxydiphenyl-4'-arsinsäure*, $(OH)^4 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot (AsO_3H_2)^{4'}$, aus Eg. bis 300° noch nicht schm. Krystalle, l. in Alkalien, h. W., A. u. Eg., unl. in Ä. u. Bzl., hat wertvolle chemotherapeut. Eigenschaften u. dient auch als Ausgangsstoff für andere therapeut. wertvolle Verbb. (**D. R. P. 429 103** Kl. 12q vom 3/9. 1924, ausg. 20/5. 1926.) SCHOTTL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Streitwolf**, Frankfurt a. M., und **Paul Fritzsche**, Höchst a. M.), *Darstellung eines in wässeriger Lösung beständigen Derivates der 4-Amino-2-auromercaptobenzol-1-carbonsäure*, gek. durch Einw. von Formaldehydalkalidisulfit auf das Na-Salz der Säure. — Man löst z. B. äquimolekulare Mengen *4-amino-2-auromercaptobenzol-1-carbonsaures Na* u. $CH_2O + NaHSO_3$ in W., gießt die klare Lsg. in CH_3OH, wäscht den abfiltrierten Nd. mit CH_3OH u. Ä. u. trocknet im Hochvakuum. Das gelbe Prod. ist in W. sll. mit fast neutraler Rk. u. die wss. Lsg. ist unter N_2 auch in der Wärme haltbar. Die oben erhaltene wss. Lsg. kann auch unmittelbar zu *Injektionszwecken* verwendet werden. Eine Abspaltung von Au durch das Formaldehydalkalidisulfit tritt selbst in der Wärme nicht ein. Das Präparat widersteht in üblicher tropensicherer Verpackung auch trop. Klima. (**D. R. P. 429 150** Kl. 12q vom 10/6. 1922, ausg. 20/5. 1926.) SCHOTTL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Kolle**, **Hugo Bauer**, **Karl Streitwolf**, Frankfurt a. M., **Julius Hallensleben**, Höchst a. M., und **Alfred Fehrle**, Soden, O. T.), *In Wasser lösliche, organische Arsen- und Antimonverbindungen.* Zu dem Ref. nach E. P. 226 686 u. Schwz. PP. 107 537, 107 538, 107 539; C. **1925**. II. 328 (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning) ist folgendes nachzutragen: Wahrscheinlich erfolgt bei der gleichzeitigen oder aufeinanderfolgenden

Einw. von *Zuckerarten* u. *Epihydrinalkohol*, bezw. *Äthylenoxyd* oder *Homologen* oder *Derivv.* dieser Oxyde auf *Arsenobenzole, Stibiobenzole, Arsenostibiobenzole* oder die entsprechenden *Arsin-* u. *Stibinsäuren* mit einer oder mehreren *NH_2-Gruppen* im Mol. die nachstehende Rk.: I. $Aryl \cdot NH_2 + C_6H_{12}O_6 = H_2O + ArylNH \cdot C_6H_{11}O_5$, bezw. bei den mit Alkylenoxyden vorbehandelten Prodd.:

$$II.\ ArylNH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH + C_6H_{12}O_6 = H_2O + Aryl \cdot N \cdot (CH_2 \cdot CH[OH] \cdot CH_2[OH]) \cdot (C_6H_{11}O_5).$$

Außer den bereits in dem früheren Ref. angeführten Beispielen sind noch folgende angegeben: *Einwirkungsprodd.* von: *Äthylenoxyd* u. *Galaktose* auf *3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzol*, gelbliches, in W. ll. Pulver; — *Glycid* u. *Galactose* auf *p-Aminophenylarsinsäure*; — *Epichlorhydrin* u. *Glucose* auf *3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzol*; — *Glycid* u. *Glucose* auf *m-Aminophenylstibinsäure*; — u. von: *Glucose* u. *Glycid* auf *3,3'-Diaminostibiobenzol*, fast weißes, in W. mit gelblicher Farbe klar l. Prod. (**D. R. P. 430 886** Kl. 12q vom 2/6. 1923, ausg. 28/6. 1926. **Zus. zu D. R. P. 412 171**; **C. 1925. II. 327.**. Vgl. auch: D. R. P. 413 837 (**früheres Zus.-Pat.**); C. **1925**. II. 1224.) SCHOTTLÄNDER.

Carbide & Carbon Chemicals Corporation, New York, V. St. A., *Benzaldehyd und Benzoesäure.* (**D. R. P. 430 959** Kl. 12o vom 17/4. 1923, ausg. 30/6. 1926. A. Prior. 4/5. 1922. — C. **1925**. I. 1132.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Diphenylbernsteinsäuredinitril* aus α-Phenylzimtsäurenitril, darin bestehend, daß man dieses mit Alkalicyaniden behandelt u. zur Bindung des entstehenden freien Alkalis Salze schwächerer Basen zusetzt. — Z. B. gibt man zu der sd. alkoh. Lsg. von *α-Phenylzimtsäurenitril* langsam eine h. wss. KCN-Lsg. Sobald sich die Lsg. dunkel färbt, gibt man in kleinen Anteilen eine gesätt. NH_4Cl- oder $MgCl_2$-Lsg. hinzu. Nach ca. $^3/_4$-std. Kochen scheidet sich das *Diphenylbernsteinsäuredinitril* ab. Nach dem Filtrieren u. Auswaschen mit h. W. ist es farblos u. genügend rein zur Herst. von *Farbstoffen* oder *pharmazeut. Prodd.* (**D. R. P. 427 416** Kl. 12o vom 8/7. 1924, ausg. 8/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Geza Austerweil, Boulogne s. S., Frankr., *Verfahren zum Abtrennen von Nopinen aus Pinen-Nopinengemischen*, dad. gek., daß Gemische dieser beiden Terpene mit mit W. verd. organ. Lösungsmm., deren wss. Verd. je nach der angewandten Temp. wechselt, systemat. ausgelaugt werden, u. daß das in die Waschfl. übergegangene Nopinen in entsprechender Weise, etwa durch Fällung oder fraktionierte Dest., abgeschieden wird. — Z. B. läßt sich aus *französ. Terpentinöl* durch wiederholtes Waschen mit 65—72%ig. A. bei 15° ein ca. 80—82%ig. *Nopinen* (β-Pinen) herauswaschen. Die Löslichkeit des *α-Pinens* in 72%ig. A. beträgt ca. 2%, die des *Nopinens* ca. 9%, in 65%ig. A. 0,6% bezw. 3,3% bei 15°. Diese Löslichkeiten verschieben sich um ca. 30% nach oben bei Anwendung von Isopropylalkohol u. um ca. 20% nach unten bei Anwendung von CH_3OH. Das *Nopinen* soll zur Synthese chem. Prodd., wie *Terpinhydrat* oder *Borneol*, dienen. (**D. R. P. 427 418** Kl. 12o vom 19/11. 1924, ausg. 8/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Géza Austerweil und **Louis Peufaillit**, Paris, *Verfahren zur Trennung von Terpengemischen oder von schwer trennbaren Terpenderivaten*, dad. gek., daß die Terpengemische einer Diffusion durch eine für die verschiedenen Komponenten verschieden durchlässige Membran unterworfen werden, die auf der der Terpenseite entgegengesetzten Seite von Lösungsfl. benetzt ist. — Z. B. läßt sich *Pinen* von *Camphen* durch eine entsprechend vulkanisierte Kautschukmembran trennen, wenn auf einer Seite der Membran A. oder CH_3OH, gegebenenfalls Aceton, die die Membran nicht quellen, auf der anderen Seite das zu trennende Terpengemisch sich befindet. Die Trennung kann sowohl k. als auch w. erfolgen. — Eine Lsg. des bei der Oxydation von *Camphen* zu *Campher* entstehenden *Terpengemisches* in Chlf. oder A. läßt sich

durch eine aus einer gemeinsamen Lsg. von Acetyl- u. Nitrocellulose in Aceton hergestellte Membran gegen A. oder Chlf. trennen, wenn die zu trennenden Prodd. entsprechend gel. werden. — Das Verf. kann auch zur Trennung wertvoller Bestandteile aus *äth. Ölen,* sowie zur *Entterpenierung äth. Öle* dienen. Infolge Abwesenheit einer Temperaturerhöhung leiden hierbei feinere Riecheigenschaften nicht. Techn. kann das Verf. außer mit flacher Membran auch derart ausgeführt werden, daß in einem Bündel- oder Schlangenkühler Kautschuk- oder Celluloseesterröhren, gegebenenfalls mit Armatur, um dünne Membranen zu haben, in das Röhrensystem derart eingeleitet werden, daß sie, konzentr. in dem Metallröhrensystem gelagert, ein davon ganz abgetrenntes Röhrensystem bilden. Der Kühlmantel dient zur Aufnahme einer auf die erforderliche Temp. gebrachten u. gehaltenen Fl. Durch das eine Röhrensystem wird das zu dialysierende Prod., durch das andere die Aufnahmefl. geleitet; durch je einen regulierbaren Spezialaustritt für jedes Röhrensystem kann die Durchflußgeschwindigkeit geregelt u. so eine weitgehende Trennung der beiden Fll., gegebenenfalls durch Wiederholung derselben Maßnahme, erreicht werden. Läßt man in diesem App. z. B. *Bergamottöl* durchfließen, so wird an der Kautschukrohraußenwand durch A. oder Aceton fast nur reines *Limonen* weggespült. Das äth. Öl reichert sich also an *Terpenderivv.* an. In ähnlicher Weise kann man *Camphen* aus einer Lsg. in *Terpentinöl* durch 95%ig. A. abtrennen. (**D. R. P. 428 860** Kl. 12o vom 6/9. 1922, ausg. 12/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Oxydationsprodukten des Acenaphthens,* dad. gek., daß man dampfförmiges Acenaphthen mit O_2 oder O_2 enthaltenden Gasen bei höherer Temp. in Ggw. geeigneter O_2-übertragender Kontaktmassen oxydiert. — Je nach Wahl der Bedingungen, wie Temp., Luft, Katalysatorart u. -menge, erhält man verschiedene Oxydationsprodd., wie *Acenaphthenchinon, Biacenaphthylidendion, Naphthaldehydsäure, Acenaphthylen* u. *Naphthalsäureanhydrid* einzeln oder in Mischung miteinander in guter Ausbeute. Z. B. wird mit einer geringen Menge *Acenaphthen*dampf beladene Luft über eine auf hohe, aber unterhalb Rotglut liegende Temp. (330—360°) erhitzte V-haltige Kontaktmasse geleitet. Man erhält in guter Ausbeute *Naphthalsäureanhydrid,* F. 268°. — Unter Verwendung einer mit einer größeren Menge *Acenaphthendampf* beladenen Luft u. bei 310—330° unter sonst gleichen Bedingungen entsteht im wesentlichen *Acenaphthylen* neben *Acenaphthenchinon, Biacenaphthylidendion* u. *Naphthaldehydsäure.* (**D. R. P. 428 088** Kl. 12o vom 21/10. 1921, ausg. 24/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin (Erfinder: **Walter Schoeller**, Berlin-Westend, und **Kurt Schmidt**, Berlin-Friedenau), *Darstellung eines jodsubstituierten Oxindols,* dad. gek., daß man eine Lsg. von Chlorjod auf eine Lsg. von Oxindol in konz. Mineralsäure in entsprechendem molekularen Verhältnis einwirken läßt. — Man versetzt z. B. eine Lsg. von *Oxindol* in konz. HCl mit einer Lsg. von Chlorjod in konz. HCl, läßt 2 Stdn. bei 15° stehen u. gießt das Gemisch in Eiswasser. Innerhalb 24 Stdn. scheidet sich ein dunkelbrauner krystallin. Nd. ab, der abfiltriert u. der Wasserdampfdest. unterworfen wird. Der Rückstand wird in verd. NaOH gel. u. mit H_2SO_3 angesäuert. Das so erhaltene *5-Monojodoxindol,* aus 50%ig. A. schwach rotbraune Nadeln, F. 168° unter Zers., zll. in Essigester u. Eg., aus dem es durch wenige Tropfen W. ausgefällt wird, in konz. H_2SO_4 ll. mit rotbrauner Farbe, erst beim Kochen in dieser Lsg. J in großer Menge abspaltend, dient zur Darst. pharmazeut. Präparate. Die Ausbeute beträgt ca. 45% der Theorie. Andere Jodierungsmethoden führen beim Oxindol nicht zum Ziel. (**D. R. P. 429 100** Kl. 12p vom 11/12. 1924, ausg. 20/5. 1926. **A. P. 1 587 866** vom 24/11. 1925, ausg. 8/6. 1926. D. Prior. 10/12. 1924. **E. P. 244 444** vom 23/11. 1925, ausg. 3/2. 1926. D. Prior. 10/12. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin (Erfinder: **Walter Schoeller**, Berlin-Westend, und **Kurt Schmidt**, Berlin-Friedenau), *Darstellung von Di- und Tetrajodisatin*, dad. gek., daß man eine Lsg. von 2 Moll. Chlorjod auf eine Lsg. von 1 Mol. Isatin in konz. Mineralsäure einwirken läßt. — Während bei der unmittelbaren Jodierung von Isatin bisher nur ein Monojodisatin erhalten werden konnte, gelingt es bei der Einw. von Chlorjod nebeneinander das *5,7-Dijod-* u. das *4,5,6,7-Tetrajodisatin* zu gewinnen, die zur Herst. pharmazeut. Präparate dienen sollen. Z. B. werden in konz. HCl gel. *Isatin* u. Chlorjod miteinander gemischt u. nach 1-std. Stehen bei 15° in Eiswasser gegossen. Der nach 24-std. Stehen abgeschiedene Nd. wird filtriert u. durch Dest. mit Wasserdampf vom überschüssigen J befreit. Der Rückstand wird bis zur Lsg. mit $^1/_2$%ig. NaOH behandelt u. die gelbe Lsg. des Na-Salzes des jodierten Isatins mit H_2SO_3 angesäuert. Beim Erhitzen des orangeroten Stoffs mit A. erfolgt leicht Lsg. des größeren Teils, während der Rest nur sehr schwer gel. wird. Beim Versetzen der sd. h. alkoh. Lsg. des leichter l. Teils mit sd. W. bis zur bleibenden Trübung scheidet sich beim Erkalten das *5,7-Dijodisatin* in orangeroten sechsseitigen Blättchen, F. 234° unter Zers., ab. Ausbeute 58% der Theorie auf Isatin bezogen. Der in A. nur swl. Anteil fällt aus der sd. alkoh. Lsg. beim Erkalten in farblosen Spießen, F. 190° unter Zers., aus. Es ist das in h. Eg. u. Essigester zll., in verd. Alkali zwl. *4,5,6,7-Tetrajodisatin*, Ausbeute ca. 6% der Theorie. (**D. R. P. 429 101** Kl. 12p vom 11/12. 1924, ausg. 20/5. 1926. **E. P. 244 443** vom 23/11. 1925, ausg. 3/2. 1926. D. Prior. 10/12. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Dr. Karl Thomä, Chemische Fabrik (Erfinder: **Maximilian Göttler**), Winnenden, Württ., *Darstellung eines Derivates des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolons*, darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 409 715 an Stelle von benzoyliertem Cotarnin *benzoyliertes Hydrastinin* auf *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon* einwirken läßt. — Die Vereinigung der Komponenten erfolgt in der im Hauptpatent für das Benzoylcotarnin beschriebenen Weise. Das *Benzoylhydrastinin-1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon*, citronengelbe, geschmacklose Krystalle, F. 207—208°, durch Mineralsäuren leicht in die Komponenten spaltbar, findet als *Hämostypticum* therapeut. Verwendung. (**D. R. P. 429 219** Kl. 12p vom 27/9. 1924, ausg. 21/5. 1926. **Zus. zu D. R. P. 409715; C. 1925. I. 1912.**) SCHOTTL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Hefti**, Altstetten-Zürich, und **Werner Schilt**, Zürich), *1-Aryl-2,3-dialkyl-4-dimethylamino-5-pyrazolone*. Zu dem Ref. nach Schwz. P. 108 599; C. **1926**. I. 501 (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning) ist nachzutragen, daß man durch Red. von *1,p-Tolyl-2,3-dimethyl-4-nitroso-5-pyrazolon* mit H_2S u. unmittelbare Nachbehandlung des Reduktionsprod. mit CH_2O u. HCO_2H in der Wärme das *1,p-Tolyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon*, F. 106°, u. analog aus dem *1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-4-nitroso-5-pyrazolon* das 1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon, F. 107°, erhält. (**D. R. P. 431 164** Kl. 12p vom 3/3. 1923, ausg. 30/6. 1926.) SCHOTTL.

Carl Mannich, Frankfurt a. M., *Darstellung eines Gemisches von Digitalisglykosiden*, darin bestehend, daß man die Lsg. eines von Ballaststoffen weitgehend befreiten Digitalisblätterextraktes, zweckmäßig des nach D. R. P. 383 480; C. **1924**. I. 2449 hergestellten, in verd. A. mit bas. Pb-Acetat fällt, das Filtrat entbleit u. die Pb-freie Lsg. bei neutraler Rk. im Vakuum bis zur Ausscheidung der Glykoside einengt. — Die *Glykoside* scheiden sich als schwach gefärbte, etwas gequollene Körner ab. Sie werden mit wenig W. gewaschen u. durch Auflösen in verd. A. u. langsames Verdunsten der Lsg. weiter gereinigt u. sind dann frei von Tannoiden, Chlorophyll u. Saponinen. Ihr Wirkungswert erreicht den des reinen *Digitoxins*. Der dieses enthaltende Teil des Gemisches ist in Chlf. l., ein anderer, in Chlf. unl. Teil läßt sich durch k. absol. A. in zwei weitere Teile zerlegen, von denen der eine im A. kaum l. ist. (**D. R. P. 427 274** Kl. 12o vom 15/8. 1923, ausg. 29/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Weyland**, Elberfeld), *Darstellung wasserlöslicher Eiweißderivate*, dad. gek., daß man pflanzliches oder tier. Eiweiß oder solches enthaltende Stoffe, gegebenenfalls unter Druck u. mäßigem Erwärmen, mit Alkylenoxyden behandelt. — Das Eiweiß wird bei dem Verf. verschieden weit gespalten u. enthält in den Spaltungsprodd. das Alkylenoxyd fest gebunden. Die Prodd. dienen zur Darst. techn. oder therapeut. verwendbarer Präparate. Man erhitzt z. B. *Fleischmehl* mit *Äthylenoxyd* 5 Stdn. unter Druck auf 100°. Die braune alkal. Lsg. ist in W. u. A., sowie Mineralsäuren l., gibt mit Tannin, $HgCl_2$ u. Phosphorwolframsäure einen starken Nd., während Pikrinsäure nicht mehr fällt. Dest. man die Fl. unter stark vermindertem Druck, so erhält man ein alkal., bas. riechendes, durch Tannin- u. $HgCl_2$-Lsg. fällbares Destillat. — Ein analoges *Prod.* entsteht aus *Casein* u. *Propylenoxyd.* — Schüttelt man trockenes *Fibrin* längere Zeit bei 15° mit *Äthylenoxyd*, so löst sich das *Prod.* in W. mit alkal. Rk. Die wss. Lsg. gibt mit Säuren eine schwache Trübung, mit A. eine Ausflockung, mit den üblichen Eiweißreagentien sowie mit Neutralsalzen starke Ndd. — Weitere Beispiele betreffen die Umsetzung von *Edestin* aus *Hanfsamen* mit *Äthylenoxyd*, — sowie von mit Ä. extrahierten u. über H_2SO_4 getrockneten *Tuberkelbazillenkulturen* mit *Äthylenoxyd* bei 37°. (**D. R. P. 427 275** Kl. 12p vom 11/1. 1925, ausg. 30/3. 1926.) SCHOTTL.

XV. Gärungsgewerbe.

Charles Schweizer, *Übersicht über die Hefeindustrien.* Gute Übersicht der neueren Literatur über die Rohmaterialien der Gärungsgewerbe, die Hefen u. a. (Chimie et Industrie **15**. 871—80.) HESSE.

C. von der Heide, *Die flüchtigen Säuren im Wein.* Zusammenfassende Darst. (Wein u. Rebe **8**. 50 Seiten. Sep.) TRÉNEL.

C. von der Heide, *Ein rasches Verfahren zur Ermittelung der Ferrocyankaliummenge, die einem eisenreichen Wein zugesetzt werden muß, damit er nicht mehr dem weißen Bruch anheimfällt.* Je 10 ccm des zu prüfenden Weines werden mit steigenden Mengen einer Lsg. von 0,5 g Ferrocyankalium in 100 ccm W. versetzt u. der Nd. mit 0,2%ig. Tannin- u. 0,2%ig. Gelatinelsg. ausgeflockt. Im Filtrat wird auf überschüssiges $Fe^{\cdot\cdot}$ u. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ u. $FeCy_6^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ geprüft u. so das Röhrchen ermittelt, in dem weder überschüssiges Fe noch überschüssiges $FeCy_6^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ vorhanden ist. (Wein u. Rebe **7**. 7 Seiten. Sep.) TRÉNEL.

Lufrano, *Weinessig-, Essig- und Essigsäuregewinnung in Italien.* Beschreibung der dortigen Weinessiggewinnung, krit. Bemerkungen über den Orléansprozeß u. Schilderung des deutschen Verf. nach HAGEMANN u. SCHÜZENBACH im Vergleich mit dem Verf. des Vf. (vgl. HASSACK u. WEEHAWKEN, S. 297). (Dtsch. Essigind. **30**. 190—91.) HAHN.

Albert Sinaï, Frankreich, *Weinsterilisation* durch Zentrifugieren, gegebenenfalls in Ggw. inerter Gase. (**F. P. 605 149** vom 17/1. 1925, ausg. 20/5. 1926.) KAUSCH.

E. S. Sandberg, Skutskär, und **H. A. E. Nilsson**, Ockelbo, *Alkoholherstellung aus Sulfitablauge.* Die in bekannter Weise auf eine für die Gärung geeignete Konz. eingedampfte u. eventuell neutralisierte Lauge wird vergoren, dann auf eine sehr hohe, für die weitere Verarbeitung auf organ. Substanz geeignete Konz. (etwa 50% oder mehr Trockensubstanz) eingedampft, worauf das wss. alkoholhaltige Kondensat zwecks Gewinnung des A. in einem Kolonnenapp. dest. wird. — Die B. von Krusten auf den Kolonnenböden wird vermieden. (**D. R. P. 430 076** Kl. 6b vom 9/9. 1919, ausg. 9/6. 1926. Schwed. Priorr. 16/10. 1917 u. 10/4. 1919.) OELKER.

Rudolf Römer, Holland, *Herstellung von Zucker und Alkohol aus Holz und anderen cellulosehaltigen Stoffen.* — Man verarbeitet das Holz, z. B. Sägemehl, mit W., dem man etwa 1% H_2O_2 zugesetzt hat, zu einem Brei, leitet in diesen wiederholt bis zur Sättigung

Cl-Gas ein, wäscht so lange mit W. aus, bis das Filtrat keine Cl-Rk. mehr gibt u. verzuckert dann die M. in bekannter Weise mittels einer Mineralsäure. (**F. P. 600 642** vom 9/7. 1925, ausg. 11/2. 1926. D. Prior. 2. u. 25/9. 1924, und **E. P. 240 475** vom 24/9. 1925, Ausz. veröff. 18/11. 1925. Prior. 25/9. 1924.) OELKER.

Philippe Malvezin, Frankreich, *Konservierung oder Veredelung flüssiger Nahrungsmittel, insbesondere Wein u. dgl.* mit Hilfe inerter, mit Gasen oder Fll., die dieser Verbesserung dienen sollen, beladener Absorptionsmittel in Patronen (Holzkohlenpulver imprägniert mit O_2, Luft, fl. O_2, gasförmigem oder fl. N_2). (**F. P. 606 196** vom 13/2. 1925, ausg. 9/6. 1926.) KAUSCH.

Eduard Jalowetz und **Max Hamburg**, Wien, *Herstellung eines weinartigen Getränkes aus Malz.* Vor der Vergärung der Malzwürze mit Weinhefe werden daraus die Geruchs- u. Geschmackstoffe entfernt, u. zwar die ersteren durch Abblasen u. die letzteren durch Ausfällung der geschmackstörenden Eiweißstoffe. (**Oe. P. 103 483** vom 4/11. 1924, ausg. 10/6. 1926.) OELKER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Axel Holst und **Wilhelm Fleischer**, *Ein Beitrag zur Frage der Konservierung antiskorbutischer Nahrungsmittel.* Der Verlust der antiskorbut. Wirksamkeit von Weißkohl läßt sich bei vollkommenem Trocknen durch Aufbewahren über P_2O_5 großenteils vermeiden, ebenfalls durch Einw. von Formalindampf. Er dürfte also durch ein Enzym bedingt sein. Da Konservierung mit CH_2O gewisse Nachteile hat, wird ein anderes Verf. zur Herst. von „Dauerkohl“ erprobt. (Arch. f. Schiffs- u. Tropenhyg. **29**. Beih. 1. 163—68. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 69. Oslo, Univ. Ref. SPITTA.) SPIEGEL.

Carl L. Alsberg und **Elizabeth P. Griffing**, *Die Wirkung trockenen Mahlens auf Gele.* (Vgl. Cereal Chemistry **2**. 325; C. **1926**. I. 2261.) Stärke wird dabei weitgehend l. in W., die Lsgg. gehen nach einiger Zeit in Gelform über. *Gliadin* u. *Glutemin* (*Gluten*) aus stark gemahlenem Mehl quellen weniger als sonst. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **23**. 142—43. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 203. Stanford Univ. Ref. RHODE.) SP.

T. Häkkinen, **L. Lundin**, **M. Ch. Ehrström** und **Harald Henriksson**, *Zur Kenntnis des Nährwertes des finnischen Rindfleisches.* Untersucht wurden 3 Rinderkörper: I., sehr fett, Weichteile 75,9%, II., mittelgut, Weichteile 72,9%, III., sehr mager, Weichteile 66,8%. Aus gesonderten Unterss. von Weichteilen u. Knochen werden die folgenden Werte für das Gesamtschlachtfleisch errechnet:

Körper		Genießbare Substanz					Abfall	Calorien
		Eiweiß %	Fett %	N-freie-Extraktivstoffe %	Asche %	Trockensubstanz %	%	pro kg
I.	Vorderteil	11,0	22,9	0,1	0,7	34,7	20,3	2584
	Hinterteil	11,3	24,2	0,0	0,7	36,2	18,3	2715
	Ganzer Körper	11,1	23,5	0,1	0,7	35,4	19,3	2643
II.	Vorderteil	15,6	12,6	0,1	0,9	29,2	24,1	1816
	Hinterteil	16,1	13,0	0,0	0,9	30,1	21,5	1872
	Ganzer Körper	15,8	12,8	0,1	0,9	29,7	22,9	1844
III.	Vorderteil	16,6	6,2	0,0	1,1	23,9	32,9	1259
	Hinterteil	18,8	6,1	0,0	1,3	26,2	27,3	1338
	Ganzer Körper	17,6	6,2	0,0	1,2	24,9	30,1	1295

Danach erscheint II. gleichwertig mit dem in Schweden in öffentlichen Anstalten verbrauchten Fleisch nach Angaben von ALMÉN. (Skand. Arch. f. Physiol. **48**. 55—60. Helsingfors, Univ.) SPIEGEL.

Decio Vita, *Künstliches Überziehen von gebranntem Kaffee.* Gebrannter Kaffee wurde mit „Somplex“ bezw. Vaselinöl behandelt u. dann feuchter Luft ausgesetzt. Aus den zahlreichen Tabellen ergibt sich, daß diese Behandlung nicht imstande ist, die Aufnahme von W. zu unterbinden oder Geruch u. Geschmack zu konservieren. Die Verff. sind zu verwerfen. (Annali Chim. Appl. **16**. 142—53. Rom.) Grimme.

Ch. Porcher, *Die Wirkung der Hitze auf den Komplex Calciumcaseinat + Calciumphosphat. Größere Sensibilität der phosphatischen Micellen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1534; C. **1926**. I. 259.) Die bei Einw. der Wärme gemachten Beobachtungen bestätigen die bzgl. der Labwrkg. gezogenen Schlüsse (l. c.). (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1247—49.) Spiegel.

W. Blumenberg, *Experimentelle Untersuchungen über den C-Vitamingehalt der Kuhmilch und über den Einfluß der verschiedenen Pasteurisierungsverfahren.* Verss. an Meerschweinchen ergaben einen gewissen, aber geringen Gehalt an Vitamin C in roher, nie > 24 Stdn. alter Milch, bei deren Verfütterung immerhin echte skorbut. Erkrankung auftreten kann. Pasteurisierung von $^1/_2$ Stde. bei 63° schädigt das Vitamin mehr als $^1/_4$ Stde. bei 85°, einmaliges schnelles Aufkochen der pasteurisierten Milch vernichtet die Schutzwerte nicht weiter, Sterilisierung völlig. Vor Übertragung der Ergebnisse derartiger tierexperimenteller Unterss. auf die menschliche Pathologie wird gewarnt. (Ztschr. f. Kinderheilk. **40**. 177—96. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 69. Königsberg i. Pr., Univ. Ref. Behrendt.) Spiegel.

Arthur Huch und **Hermann Serger**, Braunschweig, *Herstellung von Dauerkonserven,* bei der die Nahrungsmittel in nicht sterilem Zustande in die Behälter (Büchsen) gefüllt, in ihnen dann verschlossen u. erhitzt werden, dad. gek., daß man die Büchsen zunächst möglichst schnell über die Bruttemp. hinaus u. dann mindestens doppelt so lange wie bisher beim Pasteurisieren dieser Nahrungsmittel auf eine über 37,5°, aber unter 100° liegende Temp. erhitzt. — Bei diesem Verf. werden die Vitamine u. Eiweißstoffe in ihren für die Ernährung wichtigen Eigenschaften nicht geschädigt. (**D. R. P. 418 416** Kl. 53c vom 24/8. 1922, ausg. 21/5. 1926.) Oelker.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

F. H. Rhodes und **H. E. Goldsmith**, *Einfluß verschiedener schwarzer Pigmente auf den Oxydationsgrad von Leinöl.* Durch Diagramme veranschaulichte quantitative Untersuchungsergebnisse über den Einfluß von Lampen-, Bein- u. Rebschwarz handelsüblicher Qualität auf die prozentuale Oxydation von Leinölaufstrichen. In allen Fällen wurde die Trocknung stark verzögert, am wenigsten durch Rebschwarz. Auch mit Co- u. Pb-Sikkativen versetztes Leinöl trocknet wesentlich langsamer in Ggw. jener Pigmente, die indessen auf die Trockengeschwindigkeit von Mn-Firnis ohne Einfluß sind. Es wird nachgewiesen, daß keinesfalls Verunreinigungen der Pigmente die Verzögerung bedingen. Vielmehr adsorbieren die Pigmente die autokatalyt. wirkenden intermediären Oxydationsprodd. des Leinöls, sowie einen Teil der Sikkative. Erst nach Sättigung der Pigmente können jene Katalysatoren wieder wirken. Das dichte Rebschwarz mit seiner geringeren Oberfläche verzögert demzufolge am wenigsten. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 566—70. Ithaca (N. Y.), Cornell Univ.) Heller.

H. P. Kaufmann, *Die Ermittlung der Zusammensetzung von Holzölen mit Hilfe der Rhodanzahl.* (Vgl. Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **263**. 675; C. **1926**. I. 2021.) Im Dunkeln lagern folgende Stoffe in Eg.-CCl_4-Lsg. *Rhodan* an: *Äthylen* (schwer), *Butylen, Phenylacetylen, Tolan, Anethol, Safrol, Allylalkohol, Ölsäure, Elaidinsäure, Erucasäure, Brassidinsäure, Ricinolsäure, Ricinelaidinsäure, Acetessigester, Acetyldibenzoylmethan, Diacetylbernsteinsäureäthylester* ($\alpha_2\beta$), *Formylphenylessigester* (γ), *Antipyrin, Pinen.* Keine Addition erfolgte bei gleichen Versuchsbedingungen bei

Acetylen, Styrol, Stilben (im Dunkeln), *Crotonsäure, Fumar-* u. *Maleinsäure, Zimtsäure* u. deren *Methylester, Zimtaldehyd, Diacetylbernsteinsäureester* (α,β u. α), *Stearolsäure* u. *Behenolsäure*. Die drei erstgenannten Stoffe binden Rhodan bei Belichtung. — Über *Rhodanometrie* vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 934; C. **1924**. II. 373. — Die *Rhodanzahl* gibt die Menge des angelagerten Rhodans in $^0/_0$ des benutzten Fettes an; zur Ermittlung der rhodanometr. J-Zahl (J.-Z. r.) wird die Rhodanzahl mit dem Faktor 2,186 multipliziert. Ein Vergleich von Rhodanzahl (Rh.-Z.) u. J-Zahl (J.-Z.) wird aus folgender Tabelle ersichtlich.

	Rh.-Z.	J.-Z. r.	J.-Z.		Rh.-Z.	J.-Z. r.	J.-Z.
Cocosnußöl . . .	4,3	9,4	9,5	Mohnöl	36	78,7	133,6
Kopraöl	4,4	9,6	9,7	Ricinusöl . . .	37,2	81,5	82,6
Palmkernfettöl .	7,9	17,2	17,5	Sonnenblumenöl .	37,9	82,9	127,7
Kakaobutter . .	17,1	37,5	37,5	Sojabohnenöl . .	38,3	83,65	131,1
Erdnußöl . . .	32	70,1	89,3	Mandelöl . . .	38,9	85,2	97,9
Olivenöl	35	76,5	80,8	Holzöl	39,9	87,4	155
Sesamöl	35,2	77,4	107,1	Lebertran . . .	46,8	102,5	163,5
Maisöl	35,3	77,6	111,7	Leinöl	49,7	110	184,9
Rüböl	35,4	77,8	105,9				

Bei Fetten, deren ungesätt. Bestandteile sich gegenüber Rhodan wie Br verhalten, ist die Rh.-Z. der J.-Z. äquivalent; je größer die Diskrepanz der beiden Werte ist, je höher ist der Prozentsatz an Glyceriden mit mehreren Doppelbindungen, die sich gegenüber Rhodan anders verhalten wie gegenüber dem Halogen. — Da gegen die Auffassung von BÖESEKEN u. RAVENSWAY (Rec. trac. chim. Pay-Bas **44**. 241; C. **1926**. I. 132), daß die *Elaeostearinsäure* 3 Doppelbindungen enthält u. der Linolensäurereihe angehört, die Jodzahlen zu sprechen scheinen, die auf 2 Doppelbindungen stimmen, haben Vff. Br erschöpfend angelagert u. untersucht, wie sich Rhodan verhält. — *β-Elaeostearinsäure*, B. aus Holzöl (KAHLBAUM) + J in Lg. u. Belichtung u. Verseifung des so erhaltenen Glycerids der Säure; weiße Schuppen aus A. u. CH_3OH, F. 72,5°; ist nicht beständig, sondern verändert sich, auch unter CO_2 u. Ausschluß des Lichtes unter teilweiser Polymerisation; die polymerisierten Anteile bleiben beim Lösen der Säure in CCl_4 als gallertartige M. ungel. Aus CCl_4 umkrystallisierte β-Elaeostearinsäure zeigte bei 74° $n_D = 1{,}5000$. Rhodan lagert sich an diese in CCl_4 nur an eine der 3 Doppelbindungen an; J.-Z. r. 90. Dasselbe gilt für das *Glycerid* der Säure; J.-Z. r. 86 (SCHNELLE). — Bei der Anlagerung von Br an β-Elaeostearinsäure (mit Frl. **Lutenberg**) wurden mit Br in CH_3OH, der mit NaBr gesätt. war, zwei Doppelbindungen abgesätt. Zur Absättigung der drei konjugierten Doppelbindungen wurde Br in CCl_4 unter Einw. von Uviollicht angewendet. — Die für 2 Doppelbindungen errechnete J.-Z. ist 182, für 3 273. Letztere ist nach 40 Min. erreicht; bis zu diesem Zeitpunkt findet keine Substitution statt; erst nach Überschreiten der für 3 Doppelbindungen berechneten Wertes fängt Substitution u. B. von HBr an. Die Ansicht von BÖESEKEN u. RAVENSWAY wird damit bestätigt. — Da als ungesätt. Bestandteile des *Holzöls* nur die Glyceride von Ölsäure u. Elaeostearinsäure vorhanden sind, können aus J.-Z. u. Rh.-Z. die Mengenverhältnisse der ungesätt. Bestandteile berechnet werden. Nach Verss. von **E. Schnelle** berechnen sich unter Zugrundelegung der J- u. Rh.-Zahlen für die Zus. der Holzöle folgende Werte: 78,5$^0/_0$ Elaeostearin, 22,8$^0/_0$ Olein (Präparat von BAUER, Stuttgart), 83,9$^0/_0$ Elaeostearin, 7,6$^0/_0$ Olein, 8,5$^0/_0$ Glyceride gesätt. Säuren u. Unverseifbares (Präparat KAHLBAUM), 87,1$^0/_0$ Elaeostearin, 13$^0/_0$ Olein (Präparat EIBNER, München). — Da für die Eignung der Holzöle zu prakt. Zwecken, vor allem als Lackrohstoff, der Gehalt an Elaeostearin allein maßgebend ist, darf die *Rhodanzahl der Fette* die gleiche Beachtung beanspruchen wie die Jodzahl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1390—97. Jena, Univ.) BUSCH.

S. Berlingozzi und **G. Di Mase**, *Das Öl der Salvia Spinosa aus der Cyrenaika.* Samenkörner einer Salvia Spinosa L. aus der Cyrenaika, die dem Samen der Salvia Sclarea (Boll. Chim. Farm. **63**. 721; C: **1925**. I. 2233) sehr ähneln, wurden getrocknet, zerkleinert u. im Soxhlet mit einem Ä.-PAe.-Gemisch extrahiert: 9,43% W.; 19,65% Öl. Das Öl ist eine ziemlich leicht bewegliche, klare, gelbgrüne Fl. von nicht unangenehmem Geschmack u. schwach aromat. Geruch. $D.^{15}$ 0,9298; wird bis —15° nicht fest; Brechungsindex bei 15° (Abbe) 1,4799; F. der Fettsäuren 5—9°, E. der Fettsäuren 3—5°; SZ. 1,66; VZ. 193,07; EZ. 191,41, Hehnerzahl 94,22; Reichertzahl 1,3; relative J-Zahl 159,2; absol. J-Zahl 203,6; Thermo-Schwefelsäurezahl 132°; Rk. von HEYDENREICH: braunes Häutchen; Rk. von HAUCHECORNE: rote Färbung; Elaidinprobe: gelbbraune, halbfl. M.; Best. der Br-Verbb. der Leinölsäure: durch Behandlung der Fettsäuren mit Br in äther. Lsg. bei Ggw. von Essigsäure wurde ein weißer Nd. erhalten. F. gegen 178°; 41% Br-Verbb. Als Siccativ ist das Öl noch besser geeignet als das von Sclarea. (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. [Napoli] [3] **31**. 156 bis 57. 1925. Neapel, Univ.) LEHMANN.

Mosca F. Traetta, *Einige Untersuchungen über Olivenöl.* I. Oliven müssen möglichst sofort nach der Ernte verpreßt werden, da sonst infolge von Gärungserscheinungen Veränderung des Öles stattfinden kann. Das gleiche ist der Fall bei V. von Insektenfraß. Vf. konnte nach geeignetem Verf. von Olivenfrüchten drei verschiedene *Stämme von Saccharomyces* isolieren, welche die erwähnten Zers. auslösen. Beschreibung der Mikroorganismen im Original. Nachstehend Kennzahlen von Ölen aus frischen, vergorenen u. durch Insektenfraß zerstörten Oliven:

Kennzeichnung	$D._{15}$	E °	F der Fettsäuren °	E der Fettsäuren °	Refraktion (25°)	TORTELLI-Zahl °	S.-Z.	V.-Z.	REICHERT-MEISSL-Zahl	HEHNER-Zahl	Acetyl-Zahl	relative Jodzahl	absol. Jodzahl	Unverseifbares %
Oliven aus Rom:														
Gute Oliven . . .	0,916	—2	25–28	20–19	60,8	47	1,22	185	1,1	94	8	79	97	0,95
Angefressene Oliven	0,916	+2	30–31	23–19	61,2	44	4,19	182	2,2	95	12	81	94	0,70
Gegorene Oliven .	0,916	—1	30–31	22–21	60,3	46,5	3,04	188	2,6	94	7	75	98	1,04
Künstl. gegorene Oliven	0,916	—1	29–31	25–24	57,0	41	5,58	186	1,0	91	6	77	95	0,99
Oliven aus Matera:														
Gute Oliven . .	0,918	—2	20–21	29–28	61,8	44,5	1,02	185	1,15	94	8,5	84	97	0,97
Angefressene Oliven I . . .	0,915	+2	19–20	30–28	60,0	44,5	5,14	184	2,06	92	10	83	96	0,95
Angefressene Oliven II . . .	0,917	+2	20–21	28–26	61,3	44	4,36	186	2,17	95	7,3	82	98	1,2

(Annali Chim. Appl. **16**. 169—77. Rom.) GRIMME.

Charles Daboust, *Die Abfallfette.* Vortrag über die verschiedenen Abfallfette, insbesondere Knochen-, Woll- u. Gerbereifette, ihre techn. Gewinnung, teilweise an Hand von Abbildungen. Ausführlicher beschrieben ist das Verf. von DUHAMEL. (Bull. Soc. encour. industrie nationale **1926**. 365—83.) HAASE.

Joseph B. Crowe, *Sulfonierte Öle.* Darst., Eigenschaften, Verwendung, insbesondere Analyse der wichtigsten hierher gehörigen Fabrikate. Als Kriterium der Güte eines sulfonierten Öles wird sein Gehalt an Sulfoverbb. bezeichnet. Seife als Füllmittel vermindert den Wert beträchtlich. (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 379—82. Lowell Textile School.) HELLER.

Maurice de Keghel, *Das „Tallöl" oder „flüssiges schwedisches Harz" und seine Verwendung.* Unter diesen Namen werden recht verschiedenartige Prodd. verstanden. Insbesondere ist zu unterscheiden zwischen dem Tallöl aus der Sulfatzellstoff- u. dem aus der Sulfitzellstoffabrikation. Dieses ist geruchlich angenehmer, reich an Sulfonierungsprodd. u. läßt sich mittels Cl bleichen. Im allgemeinen ist „Tallöl" ein Gemisch aus fl. Fettsäuren (ca. 50%), Harzsäuren, einigen Prozenten Harzseifen u. W. — Beschreibung seiner Eigenschaften, insbesondere der Löslichkeit u. des Verh. gegen Metalle. Zn zeigt die geringste, Al die beste Widerstandsfähigkeit. — Die *Best. der VZ.* nach den üblichen Methoden gibt zu niedrige Werte. Richtige werden wie folgt erhalten: nach der Verseifung mit alkoh. Kali wird der A. unter Rühren größtenteils verjagt. Abermaliges Lösen in 50 ccm A. u. 40 ccm dest. W. u. nochmaliges Eindampfen. Die trockne Masse in 50 ccm A. bei 65° lösen u. bei dieser Temp. $^1/_4$ Stde. rühren, dann mit $^1/_2$-n. Säure zurücktitrieren. (Rev. chimie ind. **35**. 170—73.) Hell.

Technical Research Works Ltd., London, *Herstellung und Wiederbelebung metallischer Katalysatoren für die Benutzung der Wasserstoffanlagerung an Öle u. dgl.* (**D. R. P. 429 877** Kl. 23d vom 2/7. 1924, ausg. 4/6. 1926. — C. **1925**. II. 108.) Oelker.

David Mc Nicoll, Kingston-upon-Hull, Engl., *Entfernung von färbenden Stoffen aus rohem Baumwollsaatöl und den Nebenprodukten seiner Reinigung.* (**D. R. P. 429 876** Kl. 23a vom 11/1. 1925, ausg. 5/6. 1926. E. Prior. 6/2. 1924. — C. **1925**. II. 1641.) Oel.

Peter Möller Heyerdahl, Bydgö b. Oslo, Norw., *Herstellung von vitaminreichen Nahrungsmitteln* durch Vermischen von Nahrungsstoffen mit vitaminreichen Fettstoffen u. Olivenöl, dad. gek., daß man Lebertran zuerst mit Olivenöl innig vermischt u. alsdann dieses Gemisch dem Hauptbestandteil der Nahrungsstoffe, beispielsweise *Margarine*, einverleibt. — Es soll ein Prod. erhalten werden, daß hinsichtlich Geschmack, Geruch u. Vitamingehalt der natürlichen Butter gleicht. (**D. R. P. 428 897** Kl. 53h vom 1/6. 1924, ausg. 14/5. 1926. E. Prior. 23/11. 1923.) Oelker.

A. Riebeck'sche Montanwerke Akt.-Ges., Halle a. S., *Waschseifen.* (**D. R. P. 430 634** Kl. 23e vom 5/8. 1921, ausg. 18/6. 1926. — C. **1924**. I. 1273 [F. P. 554371].) Oe.

Hermann Bollmann, Hamburg, *Vorrichtung zur Destillation von Fettsäure,* bestehend aus einer unter Vakuum stehenden, aus Schamotte mit einem Metallmantel hergestellten, mit einer Verzögerungsfüllung versehenen Kolonne, in welcher Zwischenböden angeordnet sind, die in ihrer Mitte jeweils eine Öffnung besitzen. — Durch diese Anordnung wird vermieden, daß der mit den flüchtigen Anteilen der Fettsäure belastete Dampf wieder nach unten sinkt. (**D. R. P. 429 446** Kl. 23d vom 3/2. 1925, ausg. 29/5. 1926.) Oelker.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

A. Thau, *Die Verschwelung mit Spülgasen.* Nach den Erfahrungen bei der Braunkohlenverschwelung darf die Dicke einer in der Ruhe verschwelten Kohlenschicht 50—70 mm keineswegs überschreiten, wenn man bei einer nicht über 600° hinausgehenden Wandtemp. mit vollständiger Wärmedurchdringung rechnen will. Das hat u. a. Umständen zur unmittelbaren Erwärmung der Kohle durch Gase, der Methode der „Spülgasschwelung", geführt. Als Wärmeträger, der die Rohkohle durchwandert u. auf die Zersetzungstemp. erhitzt, kann dabei ein brennbares, ein nicht brennbares oder inertes Gas oder überhitzter W.-Dampf dienen. Vf. beschreibt das Verf. von Merz u. Mc Lellan, das die Abdampfwärme der Turbinen verwertet; das Verf. der Midland Coal Products Ltd., das ähnlich dem Maclaurinprozeß die Beschickung in der von außen beheizten Retorte mit erhitztem Schwelgase durchspült; das ebenfalls mit Schwelgas arbeitende Verf. von Hanl; u. als Beispiele von Anlagen, die inerte Gase benutzen, Limbergs Schwelofen, die Schwelanlage der Lurgi, Gesellsch. f. Wärme-

technik, die Schwelöfen von SEIDENSCHNUR u. von PINTSCH. (Glückauf **62**. 668 bis 77. 697—703. Halle [Saale].) BÖRNSTEIN.

C. Holthaus, *Über Verbrennlichkeit von Koks.* (Mitt. Versuchsanst. Deutsch-Luxemburg. Bergwerks- u. Hütten-A.-G. Dortmunder Union **1**. 194—236. 1925. — C. **1926**. I. 2064.) BÖRNSTEIN.

H. V. Renn, *Asche in Gaserzeugerbrennstoff und ihre Bedeutung.* Analysen u. F. von Kohlenaschen. Der F. steigt mit dem SiO_2-Gehalt u. Al_2O_3-Gehalt von 1020 bis 1500°. Der Gehalt an Fe_2O_3 sollte 15—20%, CaO 10% u. l. Salze 10% nicht übersteigen. Kalkgehalt von mehr als 35% erhöht den F. wieder. (Glass Industry **7**. 157—58. Gateshead-on-Tyne.) SALMANG.

Wilhelm Steinkopf und **Theodor Höpner**, *Über die phenolischen Bestandteile eines Generatorteers aus böhmischer Braunkohle.* Der untersuchte Teer war vom Verein für chem. u. metallurg. Produktion in Aussig im Drehrostgenerator unterhalb 600° aus einer böhm. Braunkohle von ca. 3000 Cal. gewonnen. Dunkelbraune, halbfeste M., $D.^{18}_4$ 1,087. Wassergehalt im Durchschnitt 13,85%, Siedebeginn bei 95°. Die *Phenole* wurden aus dem Teer mit NaOH extrahiert. — Zur Trennung u. Identifizierung waren besonders brauchbar *Phenylurethane* u. *Arylglykolsäuren*, von denen eine Reihe bisher fehlender neu dargestellt wurde. Eine Reihe von Abhandlungen über Urteerphenole werden besprochen. FROMM u. ECKARD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 948; C. **1923**. II. 1224) hatten außer *m-Kresolphenylurethan* nur Gemische in den Händen, die beim Umkrystallisieren leicht konstante FF. zeigen. Die von GLUUD u. BREUER (Abh. Kohle **2**. 250; C. **1919**. IV. 915) als Arylglykolsäuren isolierten Phenole sind kaum einheitlich gewesen. Bei den „e-Phenolen" von WEINDEL (Brennstoffchemie **6**. 217; C. **1925**. II. 1908) handelt es sich offenbar um in o-Stellung substituierte Homologe von sehr schwach saurem Charakter. Vff. konnten *Phenol*, die drei *Kresole*, *β-Naphthol*, *1,2,3-* u. *1,3,5-Xylenol* u. *p-Äthylphenol* nachweisen; die Anwesenheit von Phenolen mit längeren Seitenketten wurde sehr wahrscheinlich gemacht.

Versuche. *Vakuumdest. des Teers*: Fraktion 1, $Kp._{15}$ 100—140°, 19,5% des Teers, hellgelbes, sich bald dunkelfärbendes Öl, $D.^{18}_4$ 1,026. Fraktion 2, $Kp._{17}$ 140—121°, 23,6%; dunkel, scheidet Krystalle aus, $D.^{18}_4$ 1,035; Fraktion 3, $Kp._{3-15}$ bis 280°, 21,4%, erst salbenartig, dann dünnfl., $D.^{18}_4$ 1,047; 35,1% hinterbleiben als hartes, sprödes, schwarzes Pech, $D.^{18}_4$ 1,230, mit 3,88% Aschegehalt. Gehalte an Neutralöl, Phenolen, Säuren, Basen:

Fraktion	Basen	Säuren	Phenole	Neutralöl	
1	1	1	62	36	%
2	1	1	57	41	
3	1	1	34	64	

Vakuumdest. der Neutralöle ergab 3 Fraktionen, $Kp._{15}$ 120—170°, $D.^{18}_4$ 0,825, $Kp._{15}$ 150—200°, $D.^{18}_4$ 0,871, $Kp._3$ 170—230°, feste, farblose M. (aus A. + Ä.), $D.^{18}_4$ 0,895. — *Extraktion und Dest. der Phenole.* Der Teer (40 kg) wurde mit Bzl. verdünnt u. mit 10%ig. NaOH durchgeschüttelt, die Phenolatlauge filtriert, mit Bzl. extrahiert u. mit konz. HCl angesäuert. Die Phenole wurden in Bzl. aufgenommen; das Bzl. abdest. 6,18 kg Bzl.-l. u. 6,35 kg Bzl.-unl. Phenole. Durch Vakuumdest. in CO_2-Atmosphäre u. folgende Dest. unter gewöhnlichem Druck wurden 27 Fraktionen erhalten. — *Darst. von Phenylurethanen* nach FROMM u. ECKARD, l. c. Bei *1,3,2-Xylenol* u. *Mesitol* war die Rk. erst nach 1 Stde. beendet, *Carvacrol* gab schlechte Ausbeute u. unreines Rohprod. Das *Phenylurethan des Pseudocumenols* bildet achteckige Plättchen (aus Lg.), das des *1,2,4-Xylenols* rhomb. Täfelchen (aus verd. A.), das des *1,3,4-Xylenols* sechteckige, derbe Krystalle (aus CCl_4); die übrigen bilden Nadeln. — *Phenylurethan des 1,2,3-Xylenols*, $C_{15}H_{15}O_2N$. F. 176°. — *Phenylurethan des 1,2,4-Xylenols*, $C_{15}H_{15}O_2N$. F. 120°. — *Phenylurethan des 1,3,2-Xylenols*, $C_{15}H_{15}O_2N$. F. 133°. — *Phenylurethan*

des *1,3,4-Xylenols*, $C_{15}H_{15}O_2N$. F. 112°. *Phenylurethan des m-Äthylphenols*, $C_{15}H_{15}O_2N$ F. 138,8°. *Phenylurethan des p-Äthylphenols*, $C_{15}H_{15}O_2N$. F. 120°. Tabelle über die Löslichkeiten von Phenylurethanen in A., verd. A., Bzl., Toluol, Lg., CCl_4 vgl. im Original. — *Darst. von Arylglykolsäuren* nach GLUUD u. BREUER, l. c., bei schwach sauren Phenolen, z. B. *Thymol*, durch Verreiben mit Chloressigsäure u. Ätznatron. Die Arylglykolsäuren krystallisieren in Nadeln, nur die des *1,3,2-Xylenols* u. des *m-Äthylphenols* in Blättchen. — *o-Äthylphenoxyessigsäure*, $C_{10}H_{12}O_3$, F. 140—141°. *m-Äthylphenoxyessigsäure*, $C_{10}H_{12}O_3$, F. 75—75,5°. — *p-Äthylphenoxyessigsäure*, $C_{10}H_{12}O_3$, F. 96—97°. — *1,2,3-Xylenoxyessigsäure*, $C_{10}H_{12}O_3$, F. 187°. — *1,3,2-Xylenoxyessigsäure*, $C_{10}H_{12}O_3$, F. 139,5°. — *Mesitoxyessigsäure*, $C_{11}H_{14}O_3$, F. 131,5°. — *Pseudocumenoxyessigsäure*, $C_{11}H_{14}O_3$, F. 132°. — *Nachweis einzelner Phenole im Teer.* Fraktion 1 (Kp. 180—185°) sd. nach mehrmaligem Dest. u. Trocknen über Na_2SO_4 bei 179—181° Erstarrungspunkt 31°, entsprechend 84% *Phenol*; *Benzoesäureester*, F. 68°. — Je 10 g der Fraktionen 1—6 (Kp. 180—185—190—195—200—201—205°) wurden in die Arylglykolsäuren übergeführt. Aus 1. u. 2. *Phenoxyessigsäure*, F. 97—99°, aus 4—6) *p-Kresoxyessigsäure*, F. 136° (aus Bzl.); aus 1—6 *o-Kresoxyessigsäure*, F. 151 bis 152° (aus Chlf.). Aus 3—7 (190—195—200—201—205—210°) *Trinitro-m-kresol* F. 106—107°, aus 5 u. 6), *Dinitro-p-kresol*, F. 84—85° (aus verd. A.) — *Dinitro-p-kresol* durch Erwärmen von p-Kresol mit konz. H_2SO_4, Abkühlen u. Eingießen in 35%ig HNO_3, Umkrystallisieren aus verd. A. — Aus 9. (Kp. 215—220) u. 10. (Kp. 220—225° *Tribrom-1,3,5-Xylenol*, F. 163° (aus verd. CH_3OH), aus 8. (210—215°) über das Na-Salz *1,3,5-Xylenol*, F. 64°. Aus 8. u. 9. *Phenylurethan des 1,2,3-Xylenols*, F. 174°. — Aus 9. über das Ba-Salz *p-Äthylphenoxyessigsäure*, Nadeln (aus Lg.), F. 97°; *Ba-Salz* Blättchen, über das Ag-Salz *1,2,3-Xylenolessigsäure*, F. 186°. — Die Fraktionen $Kp._{14}$ 115—140° wurden über P_2O_5 dest. u. die Dest.-Prodd. über Brom geleitet; es resultierte eine bei 132—142° sd., nach Propylenbromid riechende Substanz, Kp. u. Analyse deuten auf ein Gemisch von $^1/_5$ *Äthylenbromid* u. $^4/_5$ *Propylenbromid*. — Die aus den Fraktionen $Kp._{14}$ 150—155° u. 155—160° ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Lg. umkrystallisiert, mit NaOH umgefällt, dest., als Bzn. u. CCl_4 umkrystallisiert *β-Naphthol*, F. 122—123°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 137—58. Dresden, Techn. Hochschule.) OSTERTAG.

K. Brüggemann, *Tetralin oder Waschöl.* Auf der Zeche Emscher-Lippe ausgeführte Verss. zeigten, daß die Eigenschaften des Tetralins als Waschöl zum Auswaschen von Bzl. u. Homologen aus Kokereigasen nicht der Art sind, um es dem Teeröl überlegen erscheinen zu lassen. (Glückauf **62**. 714—15. Datteln [Westf.].) BÖRNSTEIN.

J. Gwosdz, *Beachtliche Neuerungen im Betriebe amerikanischer Wassergasanlagen.* Beschreibung von neueren App. u. Arbeitsweisen, die sich in der Praxis bewährt haben. (Wasser u. Gas **16**. 841—47.) SPLITTGERBER.

Maurice Deschiens, *Die Herstellung von Acetylen für chemische Zwecke.* Vf. beschreibt die App. zur Entw. von C_2H_2 im Großen. (Rev. des produits chim. **29** 397—404.) JUNG.

Gustav Keppeler, *Torfvergasung und Torfverkokung.* Hochmoortorf eignet sich infolge seiner leichten Verbrennlichkeit u. Aschenarmut zur Vergasung im Generator, wo er ein CH_4-reiches Gas von 1200—1400 Wärmeeinheiten zu liefern vermag. — Es wird der Verlauf der Verkohlung beschrieben, die entweder in stehenden Retorten mit *Außenheizung* oder in Öfen mit *Innen*heizung ausgeführt wird. Als Beispiel ersterer Art wird der Wielandtofen, als solches der letzteren der der Generator-A.-G., die nach dem Verf. der Carbozit-Gesellsch. arbeitet, beschrieben. Der dabei erhaltene Torfkoks aus Hochmoortorf zeigt einen Aschengehalt von nur 2—4%, ist sehr arm an S u. P, sehr reaktionsfähig (Entzündungsp. rd. 230°) u. deshalb für metallurg. Zwecke, z. B. Zn-Dest., sehr geeignet. Die Nebenprodd. Essigsäure, Methylalkohol, Aceton sind wegen ihrer geringen Menge ohne Bedeutung. Hauptbedingung für eine

erfolgreiche Torfverkokung ist die Beschaffung genügender Mengen Rohmaterial durch eine gut arbeitende Organisation der Torfgewinnung. (Stahl u. Eisen **46**. 631—35. 742—50. Hannover.) BÖRNSTEIN.

K. Kostrin und **K. Mischtschenko**, *Prüfung der Arbeit von Destillationsbatterien des Nobelschen Systems.* Es werden die Menge, der Wassergehalt, D., Farbe, Gehalt an harzigen Bestandteilen u. Zündpunkt verschiedener Fraktionen bei Dest. des Erdöls in einer Nobelschen Destillationsanlage angegeben. (Neftjanoe Chozjajstwo **10**. 516 bis 20. Baku.) BIKERMAN.

Dumanois, *Über den durch die sogenannten Antidetonatoren bewirkten Effekt der Entzündungsverzögerung.* Die Entflammungstemp. eines entzündbaren Gemisches wird durch Antidetonatoren (*Tetraäthylblei*) nicht erhöht, wohl aber wird die Entflammung verzögert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1526—28.) BIKERMAN.

Augustus H. Gill und **Helen Gill**, *Eine vielleicht brauchbare Probe auf die Schlüpfrigkeit von Ölen.* Aus einigen Verss. der Verff. scheint hervorzugehen, daß die Probe von PERROTT (Bulletin **192** des Bureau of Mines) zur Kennzeichnung der Schlüpfrigkeit u. damit der Schmierfähigkeit nutzbar gemacht werden könnte. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 527. Cambridge, Massachussets, Institute of Technology.) HELLER.

W. S. James, *Neue Methode der Flüchtigkeitsbestimmung.* Die übliche Methode zur Flüchtigkeitsbest. von Motorölen durch Dest. eines bestimmten Vol. (z. B. nach ENGLER) entspricht nicht dem Vorgange im Motor, wo kontinuierliche Dest. bei gleichbleibender Temp. stattfindet. Vf. verwendet deshalb einen App., in dem das dauernd zufließende Bzn. den Ringraum zwischen zwei konzentr. Röhren passiert, deren Inneres vom Dampfe einer Heizfl. (W., Bzl., Amylacetat) durchströmt wird, so daß das Öl am Ende seines Weges in einen gasförmigen u. einen fl. gebliebenen Teil zerlegt wird, die getrennt aufgefangen, gekühlt u. gewogen werden. Bei diesem Verf. tritt der Beginn der Verflüchtigung bei einer höheren, das Ende bei einer niedrigeren Temp. ein als bei der alten Dest.-Methode. Da sich dabei eine ziemlich genau lineare Beziehung zwischen Temp. u. Flüchtigkeit, bezw. prozentualem Rückstand ergibt, kann man annehmen, daß der durchschnittliche Kp. des untersuchten Bzn. bei der Temp. liegt, bei der 50% verdampfen u. 50% als fl. Rückstand verbleiben. Unter dieser Annahme u. der Berücksichtigung durchschnittlicher Mol.-Geww. sowie einer Partialdrucktabelle erhält man ein ziemlich genaues Bild von dem Verh. eines Brennstoffs im Motorzylinder. (Oil Gas Journ. **24**. No. 50. 78—80.) BÖRNSTEIN.

Pierre Armand Raymond Gauthier, Frankreich (Seine), *Brennstoffbriketts, die ohne Rauch verbrennen.* In ein Bindemittel, welches aus einer Mischung von Mehl o. dgl. mit Kalk, $CaCO_3$ oder Zement u. einem Farbstoff (Preußischblau, Carmin o. dgl.) besteht, trägt man Kohlenstaub ein, arbeitet die Mischung unter Einleiten von Wasserdampf gut durch, bringt sie in die Brikettpresse u. trocknet die fertigen Briketts während des Abtransportes aus der Presse. (**F. P. 567 924** vom 30/8. 1922, ausg. 12/3. 1924.) OE.

Pierre Armand Raymond Gauthier, Frankreich, *Brennstoffbriketts, die ohne Rauch verbrennen.* Staub aller Art wird mit Hilfe von Mehl oder Stärke enthaltendem anderen Stoff mit $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, Zement usw. u. einem Antisepticum (NaF, CaF_2 o. dgl.) gemischt u. geformt. (**F. P. 30 194** vom 18/10. 1924, ausg. 29/3. 1926. **Zus. zu F. P. 567 924; vorst. Ref.**) KAUSCH.

Kohlenveredlung G. m. b. H., Deutschland, *Trocknen fester Körper, insbesondere Kohle.* Das zu trocknende Gut wird mit dampfbeheizten Wänden in Berührung gebracht u. h. Gase werden durch das Gut hindurchgeleitet. (**F. P. 605 093** vom 28/10. 1925, ausg. 19/5. 1926.) KAUSCH.

Deutsche Luftfilter-Baugesellschaft m. b. H., Berlin, *Anlage zum Trocknen der Destillieren von Brennstoffen in Drehtrommeln mit Entstaubungsvorrichtung* für

die Abgase, dad. gek., daß als Entstaubungsvorr. ein mit der Drehtrommel verbundenes, aus unverbrennlichen Stoffen bestehendes, sog. tuchfreies Wanderschichtfilter benutzt wird. — Die Leistungsfähigkeit der Trockentrommelanlage wird wesentlich erhöht. (**D. R. P. 408 224** Kl. 82a vom 9/7. 1921, ausg. 25/5. 1926.) Oelker.

Georg Eickemeyer, Pullach b. München, *Torftrocknung*, dad. gek., daß die Kältemenge des unter den Gefrierpunkt abgekühlten Torfes der Anlage durch Übertragung von dem k. Torf auf den Kompressor u. Kondensator der Kälteanlage u. auf das neu zu gefrierende Gut erhalten bleibt, wobei der gefrorene Torf auftaut. — Das Verf. hat den Vorzug, daß nur eine verhältnismäßig geringe Abkühlung der neu eingeführten Torfmasse jeweils durch die Kälteanlage neu erzeugt zu werden braucht. (**D. R. P. 429 968** Kl. 10c vom 10/12. 1924, ausg. 5/6. 1926.) Oelker.

Vorenbusch & Co., G. m. b. H., Dortmund, *Gewinnung schwefelfreien Gases bei der Kohlendestillation* durch Zusatz von Metalloxyden zur Kohle, dad. gek., daß als Metalloxyd Walzensinter verwendet wird. — Der Walzensinter, der in den Eisenwalzwerken oder Hammerwerken entfällt, besteht aus Fe_3O_4, das beim Vergasungsprozeß in Wechselwrkg. mit der Kohle folgende Umsetzungen erleidet:

$$1.\ Fe_3O_4 + 4C = 3Fe + 4CO \qquad 2.\ Fe + S = FeS$$

Da der Walzensinter aschefrei ist, wird auch die Güte des anfallenden Kokses nicht nachteilig beeinflußt. (**D. R. P. 430 904** Kl. 26a vom 29/4. 1924, ausg. 23/6. 1926.) Oe.

August Holzhausen, Köln-Deutz, *Nutzbarmachung der aus Schwelöfen mit Außenbeheizung in ununterbrochenem Betrieb abziehenden Dämpfe und Gase*, dad. gek., daß das vor der eigentlichen Schwelung sich bildende u. in bekannter Weise für sich abgeführte Wasserdampf-Gasgemisch zwecks Ausnutzung seiner Wärme u. des Heizwertes der darin enthaltenen Gase einer Verwendungsstelle zugeführt wird, nachdem es mit heißeren Schwelgasen in Wärmeaustausch gebracht u. gegebenenfalls unter Spannung versetzt worden ist. (**D. R. P. 428 914** Kl. 10a vom 2/12. 1921, ausg. 15/5. 1926.) Oelker.

Julius Pintsch Akt.-Ges., Berlin, *Vorrichtung zur Bereitung von Ölgas*, dad. gek., daß für die Beheizung der Retorten oder des Generatorschachtes einer Ölgasanlage die Gase der Warmblaseperiode einer Wassergasanlage verwendet werden. — Bei dieser Arbeitsweise kann reines Ölgas gewonnen werden. (**D. R. P. 430 905** Kl. 26a vom 7/11. 1924, ausg. 23/6. 1926.) Oelker.

Nordgas A.-G., Hamburg, *Vorrichtung zum Erzeugen von Hochdruckacetylen* mit einem mit dem Entwickler kommunizierenden Druckbehälter, dad. gek., daß das W. durch eine Einfüllvorr. (Pumpe) unmittelbar in den Gegendruckbehälter gedrückt wird. — Es wird dadurch unmöglich gemacht, daß Luft in den Gasraum des Entwicklers gelangen u. Gas ins Freie entweichen kann. Eine Explosionsgefahr ist infolgedessen ausgeschlossen. (**D. R. P. 429 426** Kl. 26b vom 19/5. 1923, ausg. 26/5. 1926.) Oe.

Edmund Knab, Düsseldorf, *Acetylenentwickler*, dessen Entschlammungsventil durch einen Schwimmer beeinflußt wird, 1. dad. gek., daß der Schwimmer mit dem Ventilkörper teleskopartig verbunden ist. — 2. dad. gek., daß an der Teleskopführung eine Schutzhaube angebracht ist. — Durch die Einrichtung wird bei übermäßig hohem Wasserstand das Ventil durch den Schwimmer selbsttätig gehoben, während bei der Entschlammung das Ventil durch Fußtritt oder Handhebel unabhängig vom Schwimmer gehoben werden kann, also vom Gewicht des Schwimmers entlastet ist. — Durch die Schutzhaube wird eine Verschmutzung der Teleskopführung vermieden. (**D. R. P. 430 228** Kl. 26b vom 6/3. 1925, ausg. 14/6. 1926.) Oelker.

Printed in Germany

Schluß der Redaktion: den 26. Juli 1926.

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II. Nr. 8. 25. August.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Elliot Q. Adams, *Der Gebrauch von hoch- und tiefgestellten Exponenten in der Mathematik und der Chemie.* (Science **63**. 621—22. — C. **1926**. I. 2869.) JOSEPHY.

Georges Homès, *Über das stabile Gleichgewicht physiko-chemischer Systeme.* (Vgl. TH. DE DONDER, C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1922; C. **1925**. II. 1122.) Entw. einiger für verschiedene thermodynam. Funktionen äquivalenter Beziehungen. — Hinweis auf nicht äquivalente Aussagen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] **11**. 724—31. 1925.) CASSEL.

C. N. Hinshelwood und **W. K. Hutchison**, *Ein Vergleich zwischen mono- und bimolekularen Gasreaktionen. Die thermische Zersetzung von gasförmigem Acetaldehyd.* Vff. beschreiben die therm. Zers. von gasförmigem *Acetaldehyd* im Bereich von 430 bis 592°. Die nach dem Schema $CH_3 \cdot CHO \longrightarrow CH_4 + CO$ verlaufende Rk. erweist sich auf Grund von Geschwindigkeitsmessungen als bimolekular u. unter den gewählten Versuchsbedingungen als völlig im homogenen Medium verlaufend. Die Geschwindigkeit kann mittels der Gleichung: $K = 5{,}5 \cdot 10^{10} \sqrt{T} \cdot e^{-45500/RT}$ dargestellt werden (K = Grammolekeln pro 1 l in 1 sec.). — Nimmt man an, daß je 2 zusammenstoßende Molekeln reagieren, deren Energieinhalt beim Zusammenstoß $\geqq$45500 Cal. (für 2 Gramm-Molekeln) beträgt, so läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit mittels einfacher kinet. Ansätze berechnen, die mit der experimentell gefundenen Gleichung befriedigend übereinstimmt. Vff. weisen auf den Kontrast zwischen dieser Rk. u. der, in chem. Beziehung sehr ähnlichen, von ihnen untersuchten therm. Zers. des Acetons (S. 688) hin. Letztere verläuft monomolekular, also anscheinend unbeeinflußt von Zusammenstößen, u. es zeigt sich auch in der Tat, daß die in der Zeiteinheit zersetzte Molekülzahl 10^5-mal größer ist als die Zahl der Molekeln, die in der Zeiteinheit die Aktivierungswärme infolge von Zusammenstößen erhalten könnte. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **111**. 380—85. Oxford.) FRANKENBURGER.

Linus Pauling, *Dielektrizitätskonstante und Molekulargewicht von Bromdampf.* Vf. bestreitet die Schlußfolgerungen einer Arbeit von BRAMLEY (Physical Review **25**. 858; C. **1925**. II. 1329), wonach aus Messungen der DE. für Bromdampf das Mol.-Gew. $(Br_2)_6$ folgen sollte. (Physical Review [2] **27**. 181—82.) CASSEL.

S. Zeitlin, *Die Löslichkeiten von Kaliumhaloiden in Alkohol-Wassergemischen.* (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 39—44. — C. **1926**. II. 175.) BIKERMAN.

A. E. Brodsky, *Anmerkung zu der vorstehenden Arbeit von S. Zeitlin: Die Löslichkeit von Kaliumhaloiden in Alkohol-Wassergemischen.* Die Angaben ZEITLINS bestätigen die Waldensche Regel, wonach die Löslichkeit der $(DE.)^3$ proportional ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 45.) BIKERMAN.

Heinrich Rheinboldt und **Mariette Kircheisen**, *Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme.* 3. Mitt.: *Das „Auftau-Schmelzdiagramm" von Systemen mit Mischkrystallen.* (2. vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **112**. 187; C. **1926**. I. 2873.) Vorliegende Mitt. behandelt Systeme solcher Stoffe, die auch im festen Zustand ineinander l. sind, so daß es zur B. von Mischkrystallen kommt. Je nachdem ob sich die Komponenten im krystallisierten Zustand unbegrenzt oder nur beschränkt mischen, ergeben sich nach ROOZEBOOM (Ztschr. f. physik. Ch. **30**. 385 [1899]) 5 Typen von Zustands-

diagrammen, denen Vff. einen 6. Typus von RUER (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 4 [1907]) beifügen. Stets gilt die völlige Löslichkeit der geschm. Komponenten ineinander als Voraussetzung. Da unterhalb der solidus-Kurve das Gebiet des völlig Erstarrten, oberhalb der liquidus-Kurve das der homogenen Schmelze liegt u. nur in dem durch beide Kurven begrenzten Gebiet Krystalle neben Schmelze vorliegen, so muß theoret. die „Auftaukurve" mit der s-Kurve u. die „Schmelzkurve" mit der l-Kurve zusammenfallen. Die prakt. Resultate werden dieser Forderung gerecht. Die 6 Typen werden durch folgende Beispiele belegt: *Naphthalin—β-Naphthol, d-Carvoxim—l-Carvoxim, Naphthalin—β-Naphthylamin, p-Bromjodbenzol—p-Dijodbenzol, p-Chlorjodbenzol—p-Dijodbenzol, α-Benzylidennaphthylamin—β-Benzylidennaphthylamin.* Da die Resultate nur an Hand der Diagramme verständlich sind, so muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 199—211. Bonn, Univ.) LINDENBAUM.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

R. de L. Kronig, *Das magnetische Moment des Elektrons.* Vf. erhebt Einwände gegen das magnet. Moment des spinnenden Elektrons, über die bereits berichtet ist (vgl. S. 2.) (Proc. National Acad. Sc. Washington **12**. 328—30. New York, Columbia Univ.) JOSEPHY.

Felix Joachim v. Wiśniewski, *Über zweiatomige Molekeln.* Ist K die DE. der betreffenden gasförmigen Verb., d der Abstand der Atome in der Molekel u. N_0 gleich Zahl der Molekeln in 1 ccm (Loschmidtsche Zahl), so gilt für *HCl, HBr, CO* u. N_2 die empir. Beziehung $K = 1 \pm 3\sqrt{3}\,\pi \cdot N_0 d^3$; da aber $\sqrt{K}$ gleich dem Brechungsindex n ist, so gilt: $n = 1 + \frac{3\sqrt{3}\,\pi}{2} N_0\, d^3$. Die Richtigkeit dieser Formel läßt sich daran prüfen, daß nach Einsetzen der bekannten Werte von K oder n u. d (aus dem Trägheitsmoment J, berechnet) sich richtige Werte für N_0 ($\cong 2{,}7$—$3{,}15 \cdot 10^{19}$) ergeben müssen; dies ist in der Tat für obige Verbb. der Fall. Auch bei Zugrundelegung des Typs des Debyeschen H_2-Molekülmodells ergeben sich aus dem Zusammenhang zwischen der gemessenen Ionisierungsenergie u. dem Atomabstand in den Molekeln d-Werte, welche zu richtigen Werten von N_0 führen. Vf. zeigt, daß auch für die Spaltung mehratomiger Molekeln in 2 Spaltstücke (*HCN* in H^+ u. $CN^+ + 2$ Elektronen) sich gemäß der letzteren Beziehung d-Werte ergeben, welche bei der Prüfung durch Einsetzen in die erstgenannte Gleichung N_0 richtig ergeben. Es ist d für: HCl $= 1{,}24 \cdot 10^{-8}$, für HBr $= 1{,}37 \cdot 10^{-8}$, für CO $= 1{,}15 \cdot 10^{-8}$, für $N_2 = 1{,}10 \cdot 10^{-8}$, für HCN $= 1{,}16 \cdot 10^{-8}$. Für HJ u. H_2 kann d nicht unmittelbar berechnet werden, da das Trägheitsmoment derselben nicht bekannt ist; man muß es daher auf Grund eines Molekülmodells dieser Verbb. errechnen. Nimmt man das Bohr-Debyesche Modell als gegeben an, so kann K theoret. aus dem Ansatz berechnet werden, der unter Vernachlässigung der Dispersion die Deformation der Molekeln in einem äußeren konstanten elektr. Feld betrifft. Hierbei ergibt sich, falls $r =$ Radius der äußeren Elektronenbahnen der betreffenden Moll. ist,

$$K = 1 + 24{,}4\pi\, N_0\, r^3,$$

während, um obiger, empir. gefundener Beziehung zu genügen, $K = 1 + 8\pi\, N_0 \cdot r^3$ sein muß. Die allgemein angenommene Theorie der Dielektrika vermag also nicht durch Benutzung des oben erwähnten Modells den empir. aufgestellten Ausdruck für die DE. wiederzugeben. (Ztschr. f. Physik **37**. 126—36. Lazin, Polen.) FRANKENBURGER.

Kristian Höjendahl, *Dipolmoment und Molekularstruktur.* Das Dipolmoment eines Mol. ist an eine bestimmte polare Gruppe im Mol. gebunden, während der Rest des Mol. nicht polar ist. Dann müßte das Dipolmoment eines Mol., das mehrere polare Gruppen enthält, die Vektorsumme der Dipolmomente der einzelnen Gruppen sein. Um diesen Satz zu prüfen, hat Vf. einerseits das Dipolmoment μ experimentell bestimmt, die unten angegebenen Werte sind für unendliche Verdünnung in Bzl.-Lsg.

berechnet. Dabei ergibt sich auch die Dissoziationskonstante *k*. Andererseits hat Vf. das Dipolmoment *v* mehrfach substituierter Benzolderivv. aus den monosubstituierten Benzolderivv. berechnet. Folgende Werte ergaben sich: für *Chlorbenzol* μ 1,58$\times 10^{-18}$, *k* 0,04, *Brombenzol* μ 1,56 $\times 10^{-18}$, *k* 0,10, *Dimethylanilin* μ 1,39 $\times 10^{-18}$, *o-Dinitrobenzol* μ 5,95$\times 10^{-18}$, *v* 6,5$\times 10^{-18}$, *k* 0,36; *m-Dinitrobenzol* μ 4,02 $\times 10^{-18}$, *v* 3,75 $\times 10^{-18}$, *k* 0,26; *p-Dinitrobenzol* μ 0,8$\times 10^{-18}$, *v* 0,00, *symm. Tribrombenzol* μ 0,3$\times 10^{-18}$, *v* 0,00; *o-Nitrotoluol* μ 3,56 $\times 10^{-18}$, *v* 3,62 $\times 10^{-18}$; *p-Nitrotoluol* μ 4,30 $\times 10^{-18}$, *v* 4,18 $\times 10^{-18}$, *k* 0,24; *o-Chlornitrobenzol* μ 4,25 $\times 10^{-18}$, *v* 4,75 $\times 10^{-18}$; *m-Chlornitrobenzol* μ 3,38$\times 10^{-18}$, *v* 3,27 $\times 10^{-18}$, *p-Chlornitrobenzol* μ 2,52 $\times 10^{-18}$, *v* 2,17 $\times 10^{-18}$, *k* 0,07; *p-Bromnitrobenzol* μ 2,69 $\times 10^{-18}$, *v* 2,19 $\times 10^{-18}$. Wegen der sogenannten Atompolarisation sind die kleinen Werte nicht sehr genau. Cl, Br u. die NO_2-Gruppe sind gleich geladen, während die Methylgruppe entgegengesetzt geladen ist. (Nature **117**. 892. Kopenhagen, Univ.) JOSEPHY.

Thomas J. Killian, *Durch Rubidium- und Kaliumdämpfe verursachte Thermioneneffekte.* Vf. findet für Rb u. K analoge Effekte wie die für Cs von LANGMUIR (Proc. Royal Soc. London Serie A. **107**. 61; C. **1925**. I. 1044) beobachteten, nämlich Erhöhung der Elektronenemission eines glühenden W-Drahtes bei Anwesenheit der Dämpfe dieser Metalle. Infolge der höheren Elektronenaffinität des W (4,53 Volt) gegenüber derjenigen eines Rb- oder K-Atoms (4,16 u. 4,32 Volt) bilden sich positive Ionen dieser Metalle, die bei Glühdrahttempp. über 1000° vom W-Draht zu einem denselben konzentr. umgebenden zylindr. Kollektor weggezogen werden. Unterhalb dieser Temp. werden die Rb^+ bezw. K^+-Ionen- an der Oberfläche des W-Drahtes adsorbiert, vermindern die Austrittsarbeit der Elektronen aus demselben u. erhöhen so dessen Elektronenemission. Der Betrag der therm. Ionisierung bei verschiedenen Glühdrahttempp. stimmt innerhalb der Versuchsfehler mit dem nach SAHAS Temp.-Ionisierungsformel errechneten Betrag überein. Bei tieferen Tempp. ist der Glühdraht teilweise mit adsorbierten Ionen bedeckt, die Elektronenemission steigt in diesem Gebiet exponentiell mit der reziproken absol. Temp. Diese Beziehung gilt in denjenigen Temp.-Gebieten nicht mehr, in welchen die mittlere Verweilzeit eines Atoms an der Oberfläche kürzer wird; bei hohen Tempp. nimmt dann die Elektronenemission logarithm. mit der reziproken absol. Temp. ab. Die Emission positiver Ionen steigt logarithm. mit der reziproken absol. Temp. an, bis ein gewisser Bruchteil der auf den Glühdraht treffenden Atome ionisiert wird; weitere Steigerung der Temp. verursacht dann Ionisierung aller auftreffenden Atome. Das Zusammenfallen der experimentell ermittelten Punkte mit der theoret. Raumladungskurve zeigt, daß innerhalb der untersuchten Druckgebiete jedes Ion die Masse eines einzelnen Atoms besitzt. Aus dem maximalen Ionenstrom werden die Dampfdrucke von *Rb* u. *K* errechnet; für Rb ist $\lg p = 10{,}55 - 4132/T$ u. für K $\log p = 11{,}83 - 4964/T$ (*p* in Bar gemessen). (Physical Review [2] **27**. 578—87. Schenectady, Gener. Electr. Co.) FRANKENBURGER.

James W. Broxon, *Natürliche Ionisierung in Gasen.* Vf. stellt Messungen über die Druckabhängigkeit der natürlichen Ionisierung in *Luft*, N_2, O_2 u. CO_2 innerhalb einer Stahlkugel von 1 Fuß innerem Durchmesser an; er variiert hierbei den Druck von 1—75 at (vgl. H. F. FRUTH, Physical Review [2] **22**. 109; C. **1924**. I. 999). Es zeigt sich, daß im Gebiet hoher Drucke die Ionisierungsänderung bei Druckerhöhung nur noch gering ist (0,4—1 Ion/ccm sec at), jedoch lassen sich keine „Sättigungswerte" erreichen; ferner zeigt N_2 kein anormales Verh. Messungen mit Ionisierungskugeln verschiedener Größe lassen keine eindeutige Abhängigkeit der natürlichen Ionisierung pro Volumeneinheit erkennen. Einfluß des Wandmaterials: Verss. mit O_2 in Al- u. Cu-Gefäßen gleicher Wandstärke zeigen, daß Al die Ionisierung bei niederen Drucken erhöht, bei hohen Drucken ihre Steigerung mit Druckzunahme vermindert. Die Cu-Wand setzt die Absolutwerte der Ionisierung bei hohen Drucken herab.

W.-Dampf ist ohne erheblichen Einfluß auf Absolutwert u. Druckkoeffizient der natürlichen Ionisierung. Die absoluten u. relativen Änderungen der Ionisierung mit der Zeit hängen lediglich vom Druck ab: Erstere sind während einer 24-std. Beobachtungszeit etwa 2-mal, letztere etwa $^1/_5$ so groß in O_2 bei 55,4 at als in Luft von Atm.-Druck. Schwache Anzeichen deuten auf tägliche period. Schwankungen hin. Verss., beim Auftreten chem. Rkk. ($H_2S + Ag$, $H_2S + O_2$) Veränderungen der natürlichen Ionisierung nachzuweisen, sind negativ. (Physical Review [2] **27**. 542 bis 554. Colorado, Univ.) FRANKENBURGER.

Richard Rudy, *Kollektorcharakteristiken in Helium.* Die primären Ionen, die einen Kollektor treffen, der gegen die Anode negativ geladen ist, wurden bei verschiedenen Heliumdrucken (0,01 bis 0,1 mm) untersucht. Der Entladungsstrom beträgt 5 m-Amp., die Anode wird auf 70 V gehalten. Mit der Entfernung des Kollektors von der Kathode nimmt die Anzahl der aufgenommenen Elektronen ab, gleichzeitig nimmt die Neigung der Volt-Amp.-Charakteristik des Kollektors ab, das weist darauf hin, daß auch Elektronen, die ohne Zusammenstoß durch das Gas gelangt sind, Energie verloren haben. Für gleiche Drucke u. gleiche Entfernungen ist der Energieverlust in He viel kleiner als in Ne. Wenn der Strom auf 10 m-Amp. erhöht wurde u. der Kollektor sich in der Nähe der Anode befand, betrug der Sprung vom positiven Sättigungsstrom zum Elektronenstrom in einigen Fällen ungefähr $^3/_4$ m-Amp. u. war durch eine Änderung in der Verteilung des Leuchtens in der Entladungsröhre nachzuweisen. (Journ. Franklin Inst. **201**. 799—800. Nela Res. Labor.) JOSEPHY.

H. B. Wahlin, *Die Bewegung von Elektronen in Wasserstoff und Helium.* Vf. mißt die Elektronenbeweglichkeiten in H_2 u. *He* von 760 mm Druck nach der Rutherfordschen Wechselstrommethode für elektr. Felder von 0,5—46 Volt/cm. Die für Feldstärken Null errechneten Grenzwerte der Beweglichkeiten sind für H_2 6700 cm/sec pro Volt/cm u. für He 10 840 cm/sec pro Volt/cm. Es zeigt sich, daß K. T. COMPTONs Theorie der Elektronenbeweglichkeiten die tatsächlich beobachtete Veränderung der Beweglichkeiten mit der Feldstärke ergibt, falls angenommen wird, daß der beim Stoß eines Elektrons erfolgende Energieverlust auf ein H_2-Mol. das 2,16-fache, auf ein He-Atom das 8,6-fache des Energieverlustes beträgt, der bei elast. Stoß auftreten würde. Aus den für verschwindende Feldstärke errechneten Beweglichkeiten ergibt sich die mittlere freie Weglänge für Elektronen, die im therm. Gleichgewicht mit dem Gas stehen, für H_2 bei 1 mm Druck zu 0,0408 cm u. für He bei 1 mm Druck zu 0,066 cm, was etwa gleich der Hälfte der aus der kinet. Theorie ermittelten Werte ist. (Physical Review [2] **27**. 588—95. Wisconsin, Univ.) FRANKENBURGER.

Giorgio Piccardi, *Die Affinität des neutralen Bromatoms zum Elektron.* Vf. verfährt zur Best. der Affinität des neutralen Bromatoms zum Elektron in derselben Weise wie beim Jod, indem er *Äthylbromid* in die 2600° h. Flamme einführt. Bei dieser Temp. ist die Dissoziation des Br_2 in 2 Br bis auf 0,001—0,003% vollkommen. Der Betrag an aus Br u. freiem H gebildeter HBr, die unter den Versuchsbedingungen auch zu ca. 90% wieder dissoziiert, wird in Rechnung gestellt. Vf. findet als Mittel aus 3 Verss. die Elektronenaffinität zu $Q = 86700$ cal., in bester Übereinstimmung mit dem nach BORN (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **21**. 679; C. **1920**. I. 448) berechneten Wert von $Q = 87\,000$ cal. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 566—68. Florenz, Univ.) RAECKE.

Edward Condon, *Bemerkungen über die durchdringende Strahlung.* Ausgehend von der Vorstellung des „Neutrons“ berechnet der Vf. die Frequenz der einfachen harmon. Oscillationen, die das Neutron ausführt, u. gelangt zu einem Wert, der ziemlich gut mit dem von MILLIKAN für die Frequenz der durchdringenden Strahlung gefundenen Wert übereinstimmt. Mit Hilfe eines geometr. Bildes berechnet der Vf. ferner noch die Absorption dieser Strahlung u. kommt auch hier zu einer Übereinstimmung mit der Beobachtung. Die Rechnung gibt auch die von MILLIKAN gefundenen

Abweichungen des Absorptionskoeffizienten vom Exponentialgesetz richtig wieder. (Proc. National Acad. Sc. Washington **12**. 323—26. Univ. of California) JOSEPHY.

R. W. James und **J. T. Randall**, *Das Zerstreuungsvermögen von Calcium und Fluor für X-Strahlen.* Vff. messen die absoluten Reflexionsintensitäten für eine Reihe von Röntgenspektren des *Flußspats.* Die Strukturamplituden im Krystall sind von drei verschiedenen Typen: Ca + 2F, Ca u. Ca — 2F. Die beobachteten Spektren werden auf drei entsprechenden Kurven angeordnet. Die Spektren des Typs Ca — 2F fallen bei kleinen Glanzwinkeln aus bezw. sie sind sehr schwach, werden dagegen bei größeren Glanzwinkeln relativ stärker als diejenigen vom Ca oder Ca + 2F-Typ, was darauf schließen läßt, daß das Streuungsvermögen des F gegenüber dem des Ca mit steigenden Werten des Glanzwinkels zurücktritt. Aus den Kurven, welche die Änderung der Quadratwurzeln der integrierten Reflexionen der 3 Typen von Spektren darstellt, lassen sich die Kurven für F berechnen. Für kleine Glanzwinkel stimmen letztere noch nicht völlig miteinander überein, koinzidieren aber für größere; erstere Divergenz ist einer infolge von „Extinktion" erfolgenden Absorptionsvermehrung zuzuschreiben. Auf Grund der Annahme, daß die Extinktion der beobachteten Intensität proportional ist, lassen sich die Abweichungen der 3 Kurven untereinander beheben. (Philos. Magazine [7] **1**. 1202—14. Manchester, Univ.) FRANKENBURGER.

A. Dauvillier, *Ausdehnung des Spektrums der Röntgenstrahlen gegen das Ultraviolett. K-Spektrum des Kohlenstoffs.* Vf. untersucht das langwellige Gebiet der Röntgenstrahlung. Im Gegensatz zu der Millikanschen Methode, bei welcher die in Metallfunkenstrecken oder hochgespannten Elektronenentladungen neben opt. u. ultravioletter Strahlung auftretenden Röntgenstrahlen studiert werden, benutzt Vf. die übliche Anordnung der Röntgenröhre. Auf der aus beliebigem Material bestehenden Antikathode wird entweder durch Verdampfung oder Zerstäubung der Kathode eine dünne Schicht der Substanz erzeugt, deren Spektrum untersucht werden soll. Als Gitter dient eine krystallisierte in dünner Schicht (10^{-4} cm) erzeugte organ. Substanz, die auf einer das Licht wenig reflektierenden Unterlage angeordnet ist. Nach vergeblichen Verss. mit Graphit- u. Ebonitblättchen verwendet Vf. eine auf Pb niedergeschlagene Haut von *Melissinsäure*, welche reine Seifenspektren mit einem Netzabstand von 87 Å liefert. Zwecks Ausschaltung des von der Anode abgebeugten, vom Netz reflektierten Lichtes wird nach vergeblichen Verss. mit dünnen Al-, Au- u. gefärbten Celluloidfolien eine dünne, im Hochvakuum auf Celluloid niedergeschlagene Mg-Schicht verwendet; sie läßt nur ein wenig blaues Licht u. 30% der K-Strahlung des C hindurch. Der App. besteht aus einer kleinen Röntgenröhre mit gekühlter Cu-Anode die durch ein dünnes Al-Fenster vom Vakuumspektrographen getrennt ist, der aus einem evakuierten Exsiccatorgefäß besteht. Auf einer Plattform innerhalb desselben wird das Präparat durch ein Uhrwerk in schwankender Bewegung (in 6 Stdn. um 24°) gehalten. Bei einer Dispersion von 1,19 Å per mm u. Aufnahmezeiten von 3 Stdn. treten die $M_{\alpha\beta}$-Linien des W bei 3000 Volt Röhrenspannung u. 20 Milliamp. Belastung auf. Eine intensive Linie von 45,3 Å wird als K_{α_2} des C identifiziert; der schwach auftretende kontinuierliche Untergrund reicht bis 70 Å. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1083—85.) FRANKENBURGER.

O. S. Duffendack und **Gerald W. Fox**, *Energieniveaus des Kohlenoxydmoleküls.* Durch Verss. über die Anregung des Kohlenoxydspektrums durch Elektronenstoß können Vff. die Ansicht von JOHNSON (Nature **117**. 376; C. **1926**. I. 3121) bestätigen, daß die Banden von CAMERON (Philos. Magazine [7] **1**. 405; C. **1926**. I. 2536) u. die 3. positive Bande dem neutralen CO-Mol. angehören. Die Messungen der Anregungsspannung ergaben, daß ein Teil der 3. positiven Bande bei 10,2 V aber ein anderer Teil erst bei 11,1 V auftritt. Beide Teile haben denselben Endzustand, aber der Ursprung des 2. liegt um 8258 cm^{-1} (entsprechend 1,02 V) höher als der des 1. Vff. schließen, daß dieser 2. Teil zwar den Endzustand mit der 3. positiven Gruppe gemeinsam hat,

aber daß er doch ein von dieser verschiedenes System 3 A bildet, dessen Elektronenniveau 1,02 V höher liegt. Das System 3 A setzt sich aus den Banden 2295,2; 2389,0; 2489,9; 2597,1; 2711,35 A zusammen. Ferner stellt Vf. eine Hypothese zur Erklärung der komplexen Struktur der 3. positiven Bande auf. (Nature **118**. 12—13. Univ. of Michigan.) JOSEPHY.

E. O. Hulburt, *Die Spektrallinien des Wasserstoffs in den Sternen und im Laboratorium.* In den Sternspektren sind die zahlreichen Balmeremissionslinien meistens relativ schmal, während die Absorptionslinien oft sehr breit darin erscheinen. Im Laboratorium lassen sich hingegen leicht breite Emissionslinien des Wasserstoffs erzeugen, während es bisher nicht gelungen war, breite Balmerabsorptionslinien zu erzeugen. Vf. weist nach, daß die Breite der Emissionslinien bei den Laboratoriumsverss. vom Starkeffekt herrührt; das elektr. Feld wird von den elektr. geladenen Teilchen, Elektronen, oder Ionen im Entladungsrohr erzeugt. Durch Zusatz eines inerten Gases läßt sich das leicht bestätigen. Die Breite der Balmerabsorptionslinien in den Sternspektren wird durch die Starktheorie u. die von SAHA (Philos. Magazine [6] **40**. 472; C. **1921**. I. 2) entwickelte Theorie der Ionisation von Gasen bei hohen Tempp. erklärt. Für die Emission des Wasserstoffs in den Sternen sind die therm. Bedingungen zur Erzeugung breiter Linien nicht erfüllt. — Vf. geht dann auf die Bedingungen u. Methoden zur Erzeugung möglichst vieler Glieder der Balmerserie ein (vgl. z. B. WOOD, Proc. Royal Soc. London Serie A **97**. 455. Philos. Magazine [6] **44**. 538; C. **1921**. I. 346. **1923**. I. 1260, HULBURT, Physical Review [2] **23**. 593; C. **1924**. II. 801). Zum Schluß werden noch die komplexen Balmerlinien in den Sternspektren behandelt. (Journ. Franklin Inst. **201**. 777—98. Washington [D. C.], Nela Res. Labor.) JOSEPHY.

Francis A. Jenkins, *Die Linienspektren von Isotopen.* Vf. vergleicht die Spektren von *Quecksilber* von um 0,18 verschiedenem At.-Gew. Das Verhältnis der Isotopen 198 u. 204 wich in diesen Proben um 20 bezw. 27% der Werte für gewöhnliches Hg ab. Es konnten aber keine Unterschiede in den Wellenlängen der Linien 5461, 4359, 4078, 4047 oder ihrer Satelliten festgestellt werden. Auch die relativen Intensitäten der Satelliten waren in beiden Spektren gleich. Nach NAGAOKA sollten indessen in den den Isotopen 198 u. 204 entsprechenden Satelliten Intensitätsunterschiede von $^1/_4$ u. $^1/_5$ auftreten. — Im Spektrum von 2 Proben *Chlor* mit um 0,097 Einheiten von einander verschiedenem At.-Gew. konnte in einigen Fällen eine deutliche Verschiebung der Linien festgestellt werden, u. zwar lieferte das schwere Cl die kürzeren Wellenlängen. Die Verschiebungen waren klein, im äußersten Fall bei der Linie 4741 0,0012 Å.-E.). Das Auflösungsvermögen des Spektrographen betrug 400 000 bezw. 478 000. (Nature **117**. 893. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) JOSEPHY.

A. G. Shenstone, *Quartett- und Dubletterme im Kupferspektrum.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **49**. 951; C. **1925**. I. 890). Vf. beschreibt die Terme ^4P, $^4D'$, ^4F, ^2P, $^2D'$, ^2F, die durch Addition eines p-Elektrons zu ^3D u. ^1D entstehen. Der Term ^4D ist negativ, u. alle Linien aus $^4D_2$ u. $^4D_3$ sind diffus. Durch Kombinationen mit den niedrigen Quartett- u. Dublettermen wurden 35 negative Terme gefunden. (Science **63**. 641—42. Princeton Univ.) JOSEPHY.

C. G. Bedreag, *Über die komplexe Struktur des Kupferspektrums.* (Vgl. S. 536.) Das Bogenspektrum des Cu enthält mehrere komplexe Dubletts u. Quartetts. Es werden dieselben berechnet u. in einer Tabelle mit der Intensität der einzelnen Linien angegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1333—35.) ENSZLIN.

Wm. S. Creighton, *Die Wirkung von Adrenalin auf die Luminescenz von Glühwürmchen.* Wenn *Adrenalin* in den Körper eines Glühwürmchens (fire fly) injiziert wird, beginnen die Organe zu leuchten. Vf. gibt eine physiolog. Erklärung für diese Wrkg. des Adrenalins. (Science **63**. 600—01. Princeton Univ.) JOSEPHY.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

F. Fichter, *Neue Anschauungen über die elektrochemische Oxydation organischer Verbindungen.* Zusammenfassender Vortrag über die Arbeiten des Vf. u. seiner Mitarbeiter in den letzten Jahren (letzte Mitt. vgl. FICHTER u. HUMPERT, S. 1123). (Journ. de Chim. physique **23**. 481—500. Chem. Weekblad **23**. 302—10. Basel.) LI.

C. Drucker und **F. Luft**, *Die elektromotorische Kraft von Calciumelektroden.* Die EK. der Kette $Ca_xHg \mid CaCl_2 (c) \mid$ 3-n. KCl | 1-n. KCl, $Hg_2Cl_2 \mid Hg$ wird bei verschiedenen Werten von x (Gew.-% Ca) u. c (mol/l) bestimmt. H_2-Durchleiten durch die Lsg. ist zwecklos, wenn diese vorher von O_2 befreit worden war. Zur Erneuerung der Amalgamoberfläche waren wegen Störungen des Capillarelektrometers Strahlelektroden nicht verwendbar; es wurde daher mit ruhenden, aber oft erneuerten Oberflächen gearbeitet. Die Schwankungen der EK. infolge geringer W.-Zers. sind im Gebiet von c = 0,1—0,01 u. x = 0,02—0,05 am kleinsten, bei anderen Konzz. lassen sich keine brauchbaren Resultate erhalten. Die Größe der Elektrodenoberfläche ist ebenfalls wichtig für die Meßgenauigkeit. Vff. beanspruchen bei ihren endgültigen Messungen eine Genauigkeit auf einige Bruchteile eines Millivolts. Bei x = 0,0253 u. c = 0,02 wurde z. B. gefunden: EK. (I) = —2,256 V, umgerechnet auf 1 mol/l $Ca^{\cdot\cdot}$ 2,204 V, für die Abhängigkeit von der Amalgamkonz. ergab sich $\Delta\pi / \Delta \log x =$ 0,031 V in annähernder Übereinstimmung mit LUCASSE (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 743; C. **1925**. I. 2293.) Die EK. (II) der Kette Ca | CaJ_2 gesätt. in Pyridin | Ca_xHg (X = 0,0253%) beträgt bei 17° 0,843 V nahe der von TAMELE (Journ. Physical Chem. **28**. 502 [1904]) angegebenen Zahl; die Messungen wurden in einem offenen Gefäß ausgeführt, da andernfalls Passivitätserscheinungen auftraten. Kombination von (I) u. (II) liefert $o\varepsilon_h$ = —2,76 Volt. Thermodynam. Berechnung der Normalspannung Ca | n.-$Ca^{\cdot\cdot}$ aus den Wärmetönungen der Rkk. $[Ca] + [X_2] + aq = CaX_2\,aq + Q$, (X = Cl, Br, J) u. $[Ca] + \frac{1}{2}(O_2) + aq = Ca(OH)_2\,aq + Q_1$ ergibt Werte von —2,8 bis —3,1 V; der experimentell gefundene stellt offenbar einen Minimalbetrag dar. — Vff. bestimmen die EK. der Kette Hg | Hg_2Cl_2, $CaCl_2$, (c_1) | $CaCl_2(Cc_2)$, Hg_2Cl_2 | Hg u. die Überführungszahl des $CaCl_2$ im Bereich von 0,016 u. 0,0014 mol/l u. stellen ein Minimum der Anionenüberführungszahl bei ca. 0,01 mol/l fest. Zur Erklärung wird angenommen, daß außer dem komplexen Anion $CaCl_3'$ auch das primäre Kation $CaCl^{\cdot}$ anwesend ist, dessen Einfluß in hoher Verd. den von $CaCl_3'$ überwiegt, aber mit steigender Konz. zurücktritt. Unter Annahme des Grenzwertes der Überführungszahl von $CaCl_2$ zu n_{Cl} = 0,570 folgt: molare Beweglichkeit von $Ca^{\cdot\cdot}$ bei 18° u_{Ca} = 49,2, Grenzwert der Äquivalentleitfähigkeit λ_0 = 114,4. Vergleich der Überführungsverss. u. der gefundenen EKK. der Konzentrationskette zeigt, daß auch in $\frac{1}{100}$-mol. Lsg. $[Ca^{\cdot\cdot}]$ u. $\frac{1}{2}$ [Cl′] noch etwas verschieden sind u. ergibt für die Beweglichkeit von $CaCl_3'$ ca. 30—40. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 307—29. Leipzig u. Breslau.) KRÜGER.

Edwin H. Hall, *Neue Beweise zugunsten einer dualistischen Theorie der metallischen Leitfähigkeit.* Vf. weist darauf hin, daß Beobachtungen über Peltiereffekte bei Stromumkehr in homogenen Metallkrystallen sowie über die Temp.-Abhängigkeit der Elektronen- u. Thermionenbewegung in Metallen in bestem Einvernehmen mit Ansätzen steht, die Vf. auf Grund seiner dualist. Theoorie der metall. Leitfähigkeit entwickelt hat. (Proc. National Acad. Sc. Washington **7**. 63; C. **1921**. III. 1452). (Proc. National Acad. Sc. Washington **12**. 326—28. Harvard-Univ.) FRANKENBURGER.

J. Errera und **M. Lepingle**, *Dielektrizitätskonstante und Stereoisomerie der Äthylenverbindungen.* (Bull. Soc. Chim. Belgique **35**. 135—38. — C. **1925**. II. 897.) BKM.

J. Errera, *Bemerkungen über den Einfluß der Molekularstruktur auf die dielektrische Polarisation.* (Bull. Soc. Chim. Belgique **35**. 154—57. — C. **1925**. II. 897.) BKM.

Erwin Lehrer, *Über die Druckabhängigkeit der Susceptibilität diamagnetischer Gase.* Vorl. Mitt. Vf. sucht die von A. GLASER (Ann. der Physik [4] **75**. 459. **78**.

641; C. **1925**. I. 626. **1926**. I. 1946) beobachtete Anomalie im magnet. Verh. diamagnet. Gase mittels einer Methode nachzuweisen, bei der eine bestimmte Druckdifferenz innerhalb des in einem starken Magnetfeld befindlichen Gases durch Erzeugung von verschiedenen Tempp. innerhalb des Gasvolumens geschaffen wird. Die mit CO_2 u. *Ar* durchgeführten Verss. lassen nichts von der von GLASER festgestellten Abhängigkeit der spezif. Suszeptibilitäten vom Druck erkennen. (Ztschr. f. Physik **37**. 155—56. Tübingen, Physikal. Inst.) FRANKENBURGER.

Walther Meissner, *Zur experimentellen Prüfung der Entartung einatomiger Gase.* Vf. ermittelt den Bruchteil He, welcher nach dem Lindeschen Verf. verflüssigt wird. Der Vergleich mit der entsprechenden Ausbeute, die bei anderen Gasen gefunden wurde, läßt Abweichungen vom klass. Theorem der übereinstimmenden Zustände erkennen. (Ztschr. f. Physik **36**. 325—35. P. T. R., Berlin.) CASSEL.

H. Kamerlingh Onnes und **J. D. A. Boks**, *Isothermen des Heliums bei 4,2° abs. und darunter.* Es werden die Isothermen des *He*, bei —268,88° u. 0,27—0,99 at, bei —269,37° u. 0,155—0,57 at, bei —269,69° u. 0,23—0,35 at u. bei —270,52° u. 0,031 bis 0,065 at angegeben. (Ztschr. f. kompr. u. fl. Gase **25**. 41—43.) BIKERMAN.

B. Anorganische Chemie.

F. W. Aston, *Die Isotopen des Schwefels.* Nachdem das Auflösungsvermögen des Massenspektrographen auf das 5-fache gegen früher (Nature **121**. 547 [1920]) erhöht werden konnte, untersucht Vf. SO_2 enthaltende Gase u. findet in allen Spektren außer der Linie 32 die schwachen Begleiter bei 33, 34 (S); 49, 50 (SO); 65, 66 (SO_2). Das negative Massenspektrum von reinem SO_2 zeigte ebenfalls alle 3 Linien. Die Intensitätsbeziehungen haben Isotopencharakter. Wie Mg u. Si ist *S* also ein dreifaches Element. In Mg, Si u. S ist die kleinste Massenzahl die häufigste. S^{34} scheint ungefähr dreimal so häufig zu sein wie S^{33}, beide zusammen betragen wahrscheinlich $3^0/_0$ des Ganzen. (Nature **117**. 893—94. Cambridge.) JOSEPHY.

Fr. Fichter und **Karl Humpert**, *Oxydationen mit Fluor.* IV. *Qualitative und quantitative Verfolgung der Einwirkung von Fluor auf Lösungen von Bisulfaten und Sulfaten.* (III. vgl. S. 367.) Die mit F behandelten wss. Lsgg. der Sulfate u. Bisulfae vom K u. NH_4 enthalten außer den Persulfaten noch Sulfomonopersäure (oder ein anderes, sich leicht zers. Oxydationsmittel) u. zeigen aus diesem Grund im frisch bereiteten Zustand die auffallendsten Oxydationswrkgg. der wirksamsten Peroxyde u. Persäuren besonders rasch u. in besonders hohem Grade. In einer Reihe von quantitativen Verss. wurden das vorhandene O_3 zusammen mit dem vergänglichen Oxydationsmittel, die Sulfomonopersäure u. das Persulfat titrimetr. unter Anwendung von KJ' die Menge des vorhandenen Fluorsulfonations gravimetr. mittels Nitron bestimmt. Die Ergebnisse dieser Bestst. führten zu folgenden Schlüssen: Die Ausbeute an Oxydationsmitteln, die bei der Einw. von F auf die genannten Salze entstehen, ist um so besser, je konzentrierter die Lsg. u. je niedriger die Temp. ist. Deshalb gibt das am leichtesten l. $NH_4 \cdot HSO_4$ die besten Ausbeuten. Die Ausbeute an dem wirksamsten Oxydationsmittel (O_3 + vergängliches Oxydationsmittel) ist relativ um so höher, je kürzer die Dauer der Einw. des F ist u. ist in den verd. Lsgg. der neutralen Salze höher als in den konz. der sauren. Die relative Ausbeute von Sulfomonopersäure ist, falls eine von den Vff. bei der Deutung ihrer analyt. Ergebnisse gemachte Annahme zutrifft, um so größer, je verdünnter die Lsg. ist, während die Menge der Fluorsulfonsäure mit der Konz. der Lsg. steigt. Ein Zusammenhang zwischen der Fluorsulfonsäure u. den peroxydierten Säuren konnte nicht gefunden werden. Weiter wurde festgestellt, daß 1 l der Lsg. von $KHSO_4$, die 388,6 g des Salzes enthielt, 11,76 ccm O_3 zu lösen vermag, woraus dann zu folgern ist, daß die Menge des vergänglichen Oxydationsmittels ein erhebliches Vielfaches von derjenigen des O_3 beträgt. Die Ausbeute an K-

oder NH_4-Persulfat wird erhöht, wenn man während des Einleitens von F nicht zu stark kühlt. Beim Einleiten von F in die Lsgg. von Bisulfaten entsteht Persulfat, u. reichliche Mengen von ozonisiertem Sauerstoff entweichen, H_2O_2 bildet sich jedoch nicht, während beim Einleiten von F in W. im wesentlichen H_2O_2 entsteht, u. nur eine geringe Gasentw. stattfindet; erst nach etwa $^1/_2$ Stde. ist ein schwacher Geruch nach O_3 wahrnehmbar. (Helv. chim. Acta **9**. 602—11. Basel, Anstalt f. anorg. Chemie.) Bött.

Henry E. Armstrong, *Wasserstoff als Anion.* (Vgl. S. 12.) Vf. erhebt erneut Protest gegen elektrochem. Wasserstoff u. wendet sich gegen die Erwiderung von Lewis (vgl. S. 724) auf die Veröffentlichung des Vf. (Nature **118**. 13.) Josephy.

B. Hepner und **A. Likiernik**, *Untersuchungen über Wismutverbindungen. I. Über die Konstitution der Wismutnitrate und -tartrate.* Im *Wismutnitrat* von der empir. Zus. $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ verhalten sich nur zwei der Salpetersäurereste als Ionen, während der dritte, direkt an Bi gebunden, in seiner Reaktionsträgheit dem organ. gebundenen Stickstoff, wie etwa den organ. Nitroverbb. ähnlich ist. Dieser Unterschied im Verh. der Säurereste äußert sich so, daß die funktionell verschiedenen Säureradikale verschiedene Reaktionsfähigkeit zeigen. Die Entwässerung ergab, daß zwei Wassermoleküle leichter als die übrigen abgespalten werden. Aus diesen Tatsachen, sowie aus dem Nachweis einer Reihe von Einlagerungsverbb. vom Typus I ergibt sich für das n. Wismutnitrat ein der Formel II entsprechendes Konstitutionsbild, nach dem sich zwei Wassermoleküle in der zweiten Sphäre befinden u. deshalb weniger fest gebunden sind als die der ersten Sphäre. — Die von Vanino u. Hartl (Journ. f. prakt. Ch. [2] **74**. 144 [1906]) isolierten, krystallisierten u. in W. ohne Zers. löslichen Verbb. des Wismutnitrats mit Mannit u. Sorbit sind als Einlagerungsverbb. von der Zus. $2\,Bi(NO_3)_3 \cdot$ *Mannit* u. $Bi(NO_3)_3 \cdot$ *Sorbit* aufzufassen, in denen die Wassermoleküle der ersten Sphäre durch die OH-Gruppen der mehrwertigen Alkohole ersetzt sind. Gleichgebaut sind die Verbb. $Bi(NO_3)_3 \cdot {}^1/_2$*Mannit* u. $Bi(NO_3)_3 \cdot$ *Glycerin.* Sie zeigen das Verh. binärer Elektrolyte. Auch die Erscheinung, daß Wismutnitrat sich in konz. Lsgg. von Neutralsalzen ohne Hydrolyse löst, deuten Vff. mit der B. von Einlagerungsverbb. entsprechend Formel III.

I $\left[Bi\begin{matrix}(X)_3\\NO_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}NO_3\\NO_3\end{matrix}$ **II** $\left[Bi\begin{matrix}OH_2\\OH_2\\OH_2\\NO_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}NO_3\cdot OH_2\\NO_3\cdot OH_2\end{matrix}$ **III** $\left[Bi\begin{matrix}(NO_3Na)_3\\NO_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}NO_3\\NO_3\end{matrix}$

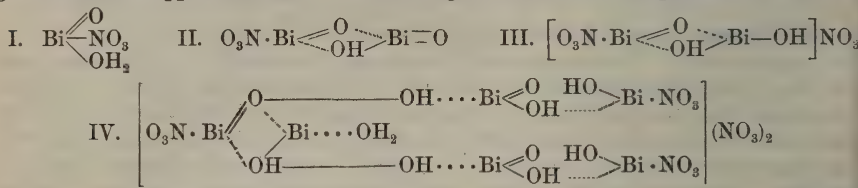
IV $\left[Bi\begin{matrix}(OH_2)_3\\NO_3\end{matrix}\right]C_4H_4O_6$

V $\left[Bi\begin{matrix}(OH_2)_2\\C_4H_5O_6\end{matrix}\right]C_4H_4O_6$

VI $\begin{array}{l}COOK\\|\\CH\cdot HO\cdots\cdot Bi(OH)_3\\|\\CH\cdot HO\cdots\cdot Bi(OH)_3\\|\\COO\cdot BiO\end{array}$ **VII** $\begin{array}{l}COONa\\|\\CHOH\cdots\cdot Bi\leqslant^{O}_{OH}\\|\\CHOH\cdots\cdot Bi\leqslant^{O}_{OH}\\|\\COO\cdot BiO\end{array}$

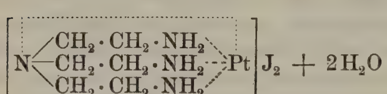
Unter Mitarbeit von **Alexander Rosenberg** untersuchen Vff. die Konst. der *Wismuttartrate* u. *Alkaliwismutyltartrate.* Die Einw. von überschüssiger Weinsäure auf Wismutnitrat in der Kälte führt zu Verb. **IV**, in der sich durch Erhitzen mit konz. wss. Weinsäurelsg. der Salpetersäurerest durch den Weinsäurerest ersetzen läßt (**V**). Aus dieser Verb. lassen sich durch Einw. von Alkalien die Alkaliwismutyltartrate herstellen, die als Additionsverbb. von $Bi(OH)_3$ mit Tartraten im Sinne der Wernerschen Hydroxosalze aufzufassen sind. Damit steht die Empfindlichkeit dieser Verbb. gegen CO_2 u. ihre Zersetzlichkeit in verd. Lsgg. im Einklang. Dementsprechend ist dem *Kaliumwismutyltartrat* von Rosenheim (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **48**. 205 [1906], die Formel **VI** zuzuschreiben. Das Na-Salz unterscheidet sich von dem K-Salz dadurch, daß es zwei Moll. H_2O verliert, woraus sich das verschiedene Verh. beider Salze erklärt. Diese Verb. (**VII**) zeigt deutlich die Eigenschaften einer Additionsverb. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **264**. 46—55.) Siebert.

B. Hepner, *Untersuchungen über Wismutverbindungen.* II. *Über die Konstitution der basischen Wismutnitrate.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Kenntnis der Konst. u. des Verh. des Wismutnitrats führt Vf. zur Erklärung des Hydrolysenvorgangs u. zur Aufstellung sicherer empir. Formeln für die *bas. Wismutnitrate.* Die als Ionen wirkenden Säurereste können durch wiederholtes Auskochen mit W. in Form von HNO_3 entfernt werden; sie lassen sich in der Kälte mit verd. NaOH titrieren, während die direkt an Bi gebundenen Salpetersäurereste nicht mit NaOH nachweisbar sind. Erhitzt man n. Wismutnitrat in konz. wss. Lsg., so bildet sich als erstes Zersetzungsprod. in perlmutterglänzenden Schuppen Verb. I, die in II übergeht. Da hierbei Salpetersäure frei wird,

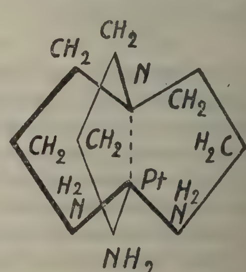


entstehen weitere Einwirkungsprodd. Isoliert wurde Verb. **III**, die in monoklinen Krystallen oder hexagonalen Platten krystallisiert u. in der Literatur als $5Bi_2O_3 \cdot 4N_2O_5 \cdot 9H_2O$ beschrieben ist. — Durch Erhitzen oder Stehenlassen der verd. Wismutnitratlsgg. entstehen Krystalle der Verb. **IV**, von verschiedenen Forschern als „Magistrium Bismuthi Duflos“ bezeichnet. (Umfassende Literaturangaben vgl. Original.) Durch wiederholtes Auskochen mit W. liefern **III** u. **IV** die Verb. **II**, die als Baustein aller dieser Verbb., deren Eigenschaften mit ihren Strukturbildern übereinstimmen, anzusehen ist, u. die das Endabbauprod. der bas. Wismutnitrate darstellt. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **264**. 55—65. Warschau, Pharm. Staatsinst.) Sieb.

Hans Reihlen, *Zur Stereochemie der Platosalze.* (Vgl. Reihlen u. Nestle, S. 370.) Die Existenz des von Mann u. Pope (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **109**. 444; C. **1926**. I. 2450) hergestellten Tetramminplatosalzes, des *β,β′,β″-Triammintriäthylaminplatojodids* (**I**), in dem das W. im Vakuum flüchtig ist, also nicht zum komplexen Kation gehört, beweist, daß die 4 N-Atome tetraedr. um das Pt-Atom gelagert sind. Auch wenn man annimmt, daß dem Mol. die doppelte Formel $[Pt_2\ trin_2]J_4$ zukommt, ändert sich in ster. Beziehung nichts Wesentliches; da das Sulfat der ganz analog gebauten Ni-Verb. monomolekular ist, ist für die Pt-Verb. dasselbe anzunehmen. — Wenn man annimmt, daß die Liganden um das Pt- bezw. Ni-Atom ebenso wie um C u. N tetraedr. gelagert sind, gestaltet sich, perspektiv. gezeichnet, das Raumbild des Mol. entsprechend **II**, wobei es sich um eine einfache, völlig spannungsfreie Kombination von

I. 

abgekürzt $[trin\ Pt]J_2$

II. 

3 Fünfringen handelt, deren Ebenen im Winkel um 120° zueinander liegen u. die sich in einer Geraden schneiden. Das Pt- u. das tertiäre N-Atom werden allein durch die 3 Ringe in ihrer Stellung zueinander fixiert, selbst wenn in der Richtung der punktierten Nebenvalenz keine Kräfte wirken würden. — Auch für die von Mann u. Pope

dargestellte Ni-Verb. $[Ni_2 trin_3]J_4$, die dem *Hexamminnickeljodid*, $[Ni(NH_3)_6]J_2$ entspricht, wird eine räumliche Formel dargestellt. — Durch die Existenz der Pt- u. Ni-mono-trin-Verbb. ist eindeutig bewiesen, was schon früher (l. c.) sehr wahrscheinlich gemacht war, daß das koordinativ 4-wertige Pt keine Sonderstellung in der Stereochemie einnimmt. Die 4 Liganden liegen auch beim Pt u. Ni nicht in einer Ebene, sondern tetraedr. um das Zentralatom. Damit läßt sich die *Stereochemie* aller koordinativ 4-wertigen Elemente auf das Tetraederschema VAN'T HOFFS zurückführen. (LIEBIGS Ann. **448**. 312—16. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) BUSCH.

D. Organische Chemie.

Fr. Fichter und **Karl Humpert**, *Oxydationen mit Fluor. V. Die Einwirkung von Fluor auf Alkaliacetate und die Kolbesche Kohlenwasserstoffsynthese.* (IV. vgl. S. 1120.) Zunächst wurde die Wrkg. von F' auf die Elektrolyse von *Alkaliacetaten* untersucht, indem eine mit Essigsäure angesäuerte 50%ig. K-Acetatlsg. unter sonst gleichen Bedingungen nebeneinander ohne u. mit Zusatz von KHF_2 elektrolysiert u. die gebildeten Mengen C_2H_6 u. CO_2 bestimmt wurden. Es hat sich gezeigt, daß die durch das F' erzielte Erhöhung der Oxydationskraft der Anode der Elektrosynthese des C_2H_6 abträglich ist, indem das F' den oxydativen Abbau des Essigsäuremol. begünstigt. — Daß F auf Essigsäure unter Auftritt von Feuererscheinungen u. Explosionen einwirkt, hat schon MOISSAN beobachtet. Ebenso verhalten sich Alkaliacetate. Setzt man wasserhaltiges Na-Acetat einem F-Strom aus, so erfolgt nach einiger Zeit heftige Explosion. Bei wasserfreiem Salz verläuft die Rk. ruhiger. Auch in gesätt. Lsgg. von Alkaliacetat veranlaßt F Explosionen mit Lichterscheinung. Die fluorierte Lsg. entwickelt Gas, riecht stechend nach Essigpersäure u. zers. KJ. Nach einiger Zeit tritt an Stelle des stechenden Geruches aromat. Estergeruch. Mit Titanylsulfat kann nach längerem Stehen H_2O_2 nachgewiesen werden. Zweifellos bildet sich primär *Diacetylperoxyd*:

$$2CH_3\cdot COOH + F_2 = (CH_3\cdot COO—)_2 + 2HF;$$ oder in Ionenform:

$$2CH_3\cdot COO' + F_2 = (CH_3\cdot COO—)_2 + 2F'.$$

Das Peroxyd zerfällt explosiv in C_2H_6 u. CO_2, wenn die Temp. der Lsg. genügend hoch gestiegen ist. — Auf Grund der Erkenntnis, daß F auf Alkaliacetate genau so wirkt wie die elektrochem. Oxydation an Pt-Anoden, kann der Vorgang an der Anode bei der KOLBEschen KW-stoffsynthese wie folgt erklärt werden:

$$2CH_3\cdot COOH + O = (CH_3\cdot COO—)_2 + H_2O \quad \text{oder} \quad 2CH_3\cdot COO' = (CH_3\cdot COO—)_2 + 2\ominus$$

Diese Rk. gelingt nur mit Oxydationsmitteln von höchstem Potential. — Das Diacetylperoxyd kann durch Hydrolyse Essigpersäure, $CH_3\cdot COOOH$, liefern, die aber auch durch direkte Oxydation der Essigsäure entstehen kann. Die Essigpersäure zerfällt in CH_3OH u. CO_2 oder in Ggw. von Essigsäure wie folgt:

$$CH_3\cdot COOOH + CH_3\cdot COOH = CH_3\cdot COOCH_3 + CO_2 + H_2O.$$

Die Zulässigkeit der entwickelten Auffassung konnte experimentell bewiesen werden. Zwar läßt sich das bei der Einw. von F auf K-Acetatlsg. gebildete Diacetylperoxyd selbst nicht isolieren, aber in einer geeigneten Versuchsanordnung konnten seine Zers.-Prodd., C_2H_6 u. CO_2, mit Sicherheit nachgewiesen werden. Desgleichen gelang der Nachweis von $CH_3\cdot CO_2CH_3$ bezw. CH_3OH nach dessen Verseifung. — Die rein chem. Nachahmung der KOLBEschen Synthese mittels F beweist schlagend, daß dieselbe ein Oxydationsvorgang ist. (Helv. chim. Acta **9**. 692—97. Basel, Univ.) LB.

Octave Bailly und **Jacques Gaumé**, *Über die Synthese und Hydrolyse eines Glycerinmonophosphorsäurediesters, der α,β-Diglycerinmonophosphorsäure, und über die Konstitution der Orthophosphorsäure.* Von den 5 theoret. möglichen Glycerinmonophosphorsäurediestern (I.—V.) ist bisher nur die α,α-Diglycerinmonophosphorsäure (III.) bekannt geworden (vgl. FISCHER u. PFÄHLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 1619; C. **1920**. III. 826). Vff. haben die *α,β-Diglycerinmonophosphorsäure* (V.) wie folgt

erhalten: Aus β-glycerinphosphorsaurem Na u. Epichlorhydrin in wss. Lsg. entsteht fast quantitativ das Na-Salz der *Glycid-β-glycerinmonophosphorsäure*, welches leicht H_2O addiert unter B. des Na-Salzes von V. Da dieses nur in W. oder CH_3OH l. ist, so muß das gebildete NaCl zunächst mit Ag_2SO_4 in Na_2SO_4 übergeführt werden. Darauf wird eingedampft u. mit CH_3OH extrahiert. Das im Vakuum bei 0° allmählich krystallisierende Salz ist äußerst l. in W., daher sehr hygroskop., ll. in CH_3OH, sonst unl.

$$\text{I.}\quad O:P(OH)<^{O\cdot CH_2}_{O\cdot CH_2}>CH(OH) \qquad \text{II.}\quad O:P(OH)<^{O\cdot CH\cdot CH_2(OH)}_{O\cdot CH_2}$$

$$\text{III.}\quad O:P(OH)<^{O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH)}_{O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH)} \qquad \text{IV.}\quad O:P(OH)<^{O\cdot CH[CH_2(OH)]_2}_{O\cdot CH[CH_2(OH)]_2}$$

$$\text{V.}\quad O:P(OH)<^{O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH)}_{O\cdot CH[CH_2(OH)]_2}$$

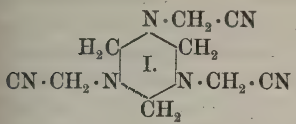
Gibt mit anderen Metallsalzen keine Ndd. Hinterläßt beim Veraschen $NaPO_3$. Sehr bemerkenswert ist sein Verh. bei der Hydrolyse mit 1 Mol. verd. NaOH (Wasserbad), indem es quantitativ in fast gleiche Mengen α- u. *β-Glycerinphosphorsäure* zerlegt wird, ohne eine Spur H_3PO_4 zu liefern. — Von theoret. Interesse ist folgendes: 1. Obige Synthese von V. u. dessen Hydrolyse stellen einen mit 50% Ausbeute verlaufenden Übergang von der β- zur α-Glycerinphosphorsäure dar. — 2. Aus derselben Folge von Rkk. kann man mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Gleichheit der drei Funktionen der *H_3PO_4* schließen. Wären dieselben ungleich, so müßte die aus der Hydrolyse von V. hervorgehende α-Glycerinphosphorsäure von der wohlbekannten Säure verschieden sein, da sich der α-Glycerinrest in beiden Fällen an verschiedenen Funktionen der H_3PO_4 befinden müßte. Für die Gleichheit zweier Funktionen ist also der experimentelle Beweis erbracht, für den vollständigen Beweis wäre die Unters. eines Triesters mit 3 verschiedenen Radikalen erforderlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 67 bis 69.) LINDENBAUM.

Marcel Dubien, *Über einige neue Fortschritte in der Chemie der Organomagnesiumverbindungen.* Überblick über die in den letzten fünf Jahren veröffentlichten wichtigsten Arbeiten auf genanntem Gebiet. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **37**. 366—71.) LINDENBAUM.

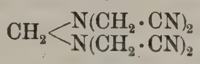
C. Paal und **Walter Poethke**, *Über die katalytische Spaltung und Oxydation der Ameisensäure.* Vff. haben das Verh. der Ameisensäure u. ihrer Salze in wss. Lsg. bei Zimmertemp. mit u. ohne Zusatz von überschüssigem Alkali in Anwesenheit sehr geringer Palladiummengen studiert. Das Pd wurde als dünner Überzug in Gelform au Bariumsulfat niedergeschlagen u. vor jedem Vers. reduziert (vgl. Ber. Dtsch. Chem Ges. **46**. 3070 [1914]). Um eine katalyt. Spaltung zu erreichen, wurde in einer N Atmosphäre gearbeitet; zur katalyt. Oxydation wurde Sauerstoff verwandt. — Durch $2^1/_2$-tägige Einw. von 0,02 g Pd auf 0,23 g Ameisensäure in wss. Lsg. wurden 0,1995 g Säure = 86,74% in CO_2 u. H_2 gespalten. Natriumformiat ließ sich in neutraler Lsg zu 46,3% katalyt. zersetzen, in Ggw. von freiem Alkali fand keine Zers. statt. Be Behandlung eines Gemisches von 0,2269 g Ameisensäure u. 0,6875 g Natriumformia in wss. Lsg. zerfiel die freie Säure quantitativ u. auch ein Teil des Formiats. — Wenn man das Pd in einer Sauerstoffatmosphäre $2^1/_2$ Tage einwirken ließ, wurden nach de Gleichung: $2CH_2O_2 + O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$ 98,83% Ameisensäure oxydiert. Natriumformiat in wss. Lsg. wurde zu 91,6% zu $NaHCO_3$ oxydiert, bei Zusatz von Natronlauge verlief die Oxydation sehr langsam u. unvollständig. Nach Verss. von **A. Pro** wurde auch Calciumformiat durch Pd, das auf Calciumcarbonat niedergeschlage worden war, oxydiert, u. zwar quantitativ. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1511—26 Leipzig, Univ.) WINKELMANN.

Marcel Delépine, *Über ein vermeintliches Isomeres des Methylenaminoacetonitril: Methylenbisiminodiacetonitril.* Nach JOHNSON u. RINEHART (Journ. Americ. Chem Soc. **46**. 768; C. **1924**. I. 2420) sollen die beiden aus NH_4CN u. CH_2O entstehende

Verbb. von FF. 129 u. 86° Isomere von der Formel $C_9H_{12}N_6$ sein. Sie unterscheiden sich wesentlich dadurch, daß bei der alkal. Hydrolyse die Verb. 129° die Hälfte, die andere $^2/_3$ ihres N als NH_3 verliert. Erteilt man dem *trimeren Methylenaminoacetonitril* (F. 129°) Formel I., so ist die Existenz eines Isomeren nicht zu erklären. Vf. vermutete daher auf Grund früherer Unterss. über die Wechselwrkg. zwischen Aldehyden, NH_3 u. HCN, daß in der Verb. 86° das *Methylenbisiminodiacetonitril* (II.) vorliegt.



II.



Dies hat sich aus folgenden Gründen als richtig erwiesen: 1. Die Analyse stimmt auf $C_9H_{10}N_6$. 2. Formel II. entspricht dem Ergebnis der alkal. Hydrolyse (vgl. oben). 3. Alkoh. HCl spaltet in Diäthylmethylal u. $NH\cdot(CH_2\cdot CN)_2$, HCl. 4. Dieses Hydrochlorid liefert mit CH_2O wieder die Verb. 86°. 5. Verseifung mit $Ba(OH)_2$, genaues Ausfällen mit H_2SO_4 u. Fortkochen des CH_2O ergibt Iminodiessigsäure, $NH(CH_2\cdot CO_2H)_2$. Synthet. wurde die Verb. 86° erhalten: 1. Aus Iminodiacetonitril u. CH_2O in 2-n. HCl oder Essigsäure. 2. Aus I., HCN, CH_2O u. einem Tropfen HCl (Zimmertemp., 3—4 Tage). Unter dem Einfluß des HCl, welches unbedingt erforderlich ist, wird I. depolymerisiert zu $CH_2:N\cdot CH_2\cdot CN$, dieses addiert HCN zu Iminodiacetonitril, welches sich sodann mit CH_2O kondensiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 60—62.) LINDENBAUM.

P. A. Levene und **H. L. Haller**, *Die Umwandlung optisch aktiver Milchsäure in das korrespondierende Propylenglykol.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. **65**. 49; C. **1926**. I. 51.) Durch Red. des *l-Milchsäureesters* mit Na-Amalgam wurde, wenn auch nur in geringer Ausbeute, *l-Propylenglykol* erhalten, identifiziert durch sein Diurethanderiv., das rechts dreht, F. 136—140°. (Vgl. auch nachst. Ref.) (Journ. Biol. Chem. **67**. 329—32. New York, Rockefeller Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

P. A. Levene und **A. Walti**, *Über die Konfigurationsverwandtschaft von β-Oxybuttersäure und Propylenglykol.* Während die Unterss. von LEVENE u. HALLER (Journ. Biol. Chem. **65**. 49; C. **1926**. I. 53. u. vorst. Ref.) u. in Übereinstimmung damit diejenigen von KARRER u. KLARER (Helv. chim. Acta **8**. 393; C. **1925**. II. 1268) gleiche Drehungsrichtung für die Konfigurationsverwandten beider Substanzen ergaben, sind ABDERHALDEN u. EICHWALD früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 1312; C. **1918**. I. 800) durch eine andere Reaktionsfolge zu dem Schlusse gekommen, daß d-Propylenglykol der l-β-Oxybuttersäure in der Konfiguration entspreche. Bei dieser Reaktionsfolge ist in 2 Rkk. das a. C-Atom beteiligt, daher Waldensche Umkehrung möglich. Vff. wählten eine neue Umwandlungsfolge, bei der dieses Atom unbeteiligt bleibt, u. erhielten ein dem früheren entsprechendes Ergebnis, nämlich *l-Propyenglykol* ⟶ *Bromhydrin* ⟶ *l-β-Oxybuttersäurenitril* ⟶ *l-β-Oxybuttersäure.* Zum Beweise, daß das in 1. Stufe erhaltene Bromhydrin wirklich, wie angenommen, *1-Brom-2-Oxypropan* ist, wurde die Substanz mit CrO_3 oxydiert, wobei *Bromaceton* erhalten wurde, während *1-Oxy-2-brompropan Brompropionsäure* liefert. Das Bromaceton wurde durch Überführung in das Acetol identifiziert, aus dem das p-Nitrophenylhydrazon u. p-Nitrophenylosazon hergestellt wurden. — Um auch die frühere Annahme der Konfigurationsverwandtschaft zwischen Propylenglykol u. *1-Amino-2-oxypropan* zu erhärten, wurde dieses auch aus dem opt.-akt. *Propylenoxyd* hergestellt, in das Glykol u. dieses in das *Diphenylurethan* verwandelt; das letzte wurde mit ident. Eigenschaften auch direkt aus dem als Ausgangsmaterial benutzten l-Propylenglykol gewonnen: *l-Propylenglykol* ⟶ *l-Brom-2-oxypropan* ⟶ *d-Propylenoxyd* ⟶ *l-1-Amino-2-oxypropan* ⟶ *l-Propylenglykol* ⟶ *d-Propylenglykoldiphenylurethan.*

Versuchsteil. *l-Propylenbromhydrin*, C_3H_7OBr, aus l-Propylenglykol am besten durch Einleiten von trockenem HBr bei 0° u. folgendes Erhitzen im Wasser-

bade 1 Stde., Kp.$_{760}$ 144°, Kp.$_{12}$ 45°, $[\alpha]_D^{20} = -2,87°$. — *Bromaceton*, C_3H_5OBr, Kp.$_{12}$ 38—45°. — *Acetol. p-Nitrophenylhydrazon*, $C_9H_{11}O_3N_3$, hellgelbe Täfelchen, F. 173°. *p-Nitrophenylosazon*, $C_{15}H_{14}O_4N_6$, dunkelrote Nadeln, Zers. 291° (293°). — *l-β-Oxybutyronitril*, C_4H_7ON, Kp.$_{12}$ 99—100°, $[\alpha]_D^{20} = -10,08°$ (in W.). — *l-β-Oxybuttersäure*, $[\alpha]_D^{20} = -11,12°$ (in W.). — *d-Propylenoxyd*, $[\alpha]_D^{20} = +11,57°$. — *l-1-Amino-2-oxypropan. Chlorhydrat*, $C_3H_9ON \cdot HCl$, Prismen, $[\alpha]_D^{20} = -33,5°$ (in W.). — *l-Propylenglykol*, Kp.$_{12}$ 85—91°, $[\alpha]_D^{20} = -9,8°$ (ca. 10% in W.). — *d-Propylenglykoldiphenylurethan*, $C_{17}H_{18}O_4N_2$, F. 143—144°, $[\alpha]_D^{20} = +9,5°$ (in absol. A.); aus Gärungs-l-propylenglykol ($[\alpha]_D^{20} = -15,37°$) hergestellt, F. 146—147°, $[\alpha]_D^{20} = +13,3°$ (in absol. A.). (Journ. Biol. Chem. **68**. 415—24. New York, ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

C. Contzen-Crowet, *Über die Darstellung einiger Monoester acyclischer gesättigter Dicarbonsäuren mit Hilfe des Azeotropismus.* Für die Darst. genannter Ester benutzt Vf. das Verf. von WUYTS (Bull. Soc. Chim. Belgique **33**. 180; C. **1924**. II. 932), darin bestehend, daß das bei der Veresterung der Säure mit dem Alkohol gebildete W. beseitigt wird entweder in Form eines niedrig sd. azeotrop. binären Gemisches Alkohol-W. oder eines gegebenenfalls noch tiefer oder auch höher sd. ternären Gemisches, indem noch ein geeigneter KW-stoff oder eine Halogenverb. zugesetzt wird. Das zuerst eintretende Gleichgewicht zwischen Säure, saurem u. neutralem Ester wird durch die Beseitigung des W. fortwährend verändert, u. es handelt sich darum, die günstigsten Bedingungen für die B. des sauren Esters zu finden.

Versuche. *Oxalsäuremonoäthylester.* Um die bei den üblichen Verff. reichliche B. von Ameisenester zu vermeiden, muß bei tieferer Temp. gearbeitet werden. Das W. wird mittels des heterogenen ternären Gemisches CCl_4 (86,3%)-A. (10,3%)-W. (3,4%), Kp. 61,8°, beseitigt. Ansatz: 90 g wasserfreie Oxalsäure, 100 g absol. A., 460 g CCl_4. Man dest. mit wirksamer Kolonne (weil Kp. des Gemisches CCl_4-A. 65,2°), bis eine 18 g W. entsprechende Menge Gemisch übergangen ist. Rückstand scheidet beim Abkühlen 20 g Oxalsäure aus u. gibt bei vorsichtiger Vakuumdest. erst 40 g neutralen Ester, dann 55 g sauren Ester = 61%. Ersatz von CCl_4 durch Bzl. (ternäres Gemisch Kp. 64,86°) erhöht die Ausbeute nicht, durch Toluol (ternäres Gemisch Kp. 74,55°) um einige %. Doch ist CCl_4 wegen höherer D. vorzuziehen. Die Ausbeute erreichte ca. 70%, als die Rk. nach Entfernung von nur 15—16 g W. unterbrochen wurde. Der saure Ester kann wegen Zers. nicht direkt titriert werden u. wird daher zur Best. der Reinheit mit Alkaliüberschuß verseift. Er erwies sich als völlig rein. Kp.$_{15}$ 116,5°, Kp.$_4$ 88°, D.$^{20}{}_4$ 1,2427, $n_D^{20} = 1,4236$, ll., sehr zersetzlich zu neutralem Ester u. Säure selbst im zugeschmolzenen Rohr, viscoser als der neutrale Ester. Erstarrt in fester CO glasig. — *Mono-n-propylester.* Mit CCl_4 ca. 60% Ausbeute. Ternäres Gemisch Propylalkohol (11%)-CCl_4 (84%)-W. (5%) besitzt Kp. 65,4°. Man arbeitet besser ohne CCl mit kleiner Kolonne. Binäres Gemisch Propylalkohol-W. (28,31%) besitzt Kp. 87,72°. Ansatz: 90 g Oxalsäure, 106 g Propylalkohol. Badtemp. 110—120°. Entfernung von 17 g W. Erhalten: 18 g Oxalsäure, 29 g neutralen Ester, 78 g sauren Ester = 73,6%. Unter vermindertem Druck bei tieferer Temp. nur 62% Ausbeute. Kp.$_{13}$ 118°, D.$^{20}{}_4$ 1,1661, $n_D^{20} = 1,4257$, ll., noch zersetzlicher als der Äthylester. — Der Mono-n-butylester konnte nicht isoliert werden. Heterogenes binäres Gemisch Butylalkohol-W. (37,8%) besitzt Kp. 92,25°. Unter at-Druck mit Badtemp. 140° tritt teilweise Zers. des sauren Esters zu Ameisenester ein. Diese wird unter vermindertem Druck mit Badtemp. ca. 100° zwar vermieden, aber die Kpp. des neutralen u. sauren Ester liegen so nahe zusammen, daß das Gemisch innerhalb eines Grades übergeht. Trennung durch Überführung des sauren Esters in das K-Salz gelang nicht. Beim Vers., den sauren Ester von den letzten Spuren Ä. im Vakuum zu befreien, trat bereits Zers. zu neutralem Ester u. Säure ein. Ganz ebenso verlief der Vers. mit n-Amylalkoho

Bernsteinsäuremonoäthylester. Wie beim Oxalsäuremonoäthylester mit CCl_4. Ve

esterung ohne Katalysator äußerst langsam. Am besten mindestens 48 Stdn. bei Zimmertemp. stehen lassen, dann langsam dest. u. unterbrechen, wenn die Menge des ternären Gemisches sichtlich zunimmt. Trennung vom neutralen Ester durch Dest. unter 3 mm. Ausbeute 59,5%. Besser setzt man auf 1 g-Mol. Säure 0,1 g H_2SO_4 zu. Man muß dann allerdings nachher mit Alkalicarbonat neutralisieren, neutrale Prodd. mit Ä. entfernen, mit HCl ansäuern, nach Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ ausäthern usw. Ausbeute etwas geringer als oben. Der saure Ester kann direkt titriert werden. Viscose, sehr sauer schmeckende Fl., Kp.$_3$ 119°, E. 8°, D.$^{20}{}_4$ 1,1468, n_D^{20} = 1,4327, absol. Viscosität bei 20° = 28,745 × 10^{-5}, ll. in W., A., Ä. — *Mono-n-propylester.* Mit CCl_4 u. H_2SO_4 wie vorst. Ausbeute nur 32%. Ohne CCl_4, mit kleiner Kolonne u. Badtemp. bis 150° Ausbeute 73%, unter vermindertem Druck mit Badtemp. 80—90° nur 39%. Sehr viscose Fl., Kp.$_3$ 126°, F. 15°, D.$^{20}{}_4$ 1,1071, n_D^{20} = 1,4343, direkt titrierbar. Hält sich auf Eis lange in überschm. Zustand. — *Mono-n-butylester.* Wie vorst. ohne CCl_4. Ausbeute bis 80%, wenn man nach Entfernung von $^3/_4$ der berechneten Menge W. unterbricht. Unter vermindertem Druck Ausbeute wieder höchstens 30%. Nimmt man nur die theoret. Menge Butylalkohol u. dest. wiederholt bis zur Entfernung der berechneten Menge W., so erhält man 52% Ausbeute. Kp.$_3$ 136,5° (teilweise Zers.), F. 8,5° (leicht Überschmelzung), D.$^{20}{}_4$ 1,0732, n_D^{20} = 1,4360, wl. in W., sonst l., titrierbar, verschlossen lange haltbar. Zers. sich bei Dest. unter 12 mm in neutralen Ester u. Säure. — *Mono-n-amylester.* Wie vorst., jedoch mit Spur H_2SO_4. Badtemp. 150—160°. Ausbeute bis 81%, jedoch Gemisch mit neutralem Ester, da die Kpp. fast zusammenfallen. Trennung wie oben durch Neutralisierung usw., letzte Spuren Ä. bei 125—130° u. 3 mm entfernen. Kp.$_3$ 147° (teilweise Zers.), E. 17,2° (leicht Überschmelzung), D.$^{20}{}_4$ 1,0460, n_D^{20} = 1,4378, swl. in W., sonst ll., wenig haltbar.

Adipinsäuremonoäthylester. Wie bei den anderen Äthylestern mit H_2SO_4. Direkte Dest. möglich, jedoch Trennung vom neutralen Ester durch Neutralisieren besser. Ausbeute 59%. Kp. 285—287° (teilweise Zers.), Kp.$_{10}$ 163°, sehr viscos, E. 29,2°, dann sehr hygroskop., n_D^{20} = 1,4388. — *Mono-n-propylester.* Darst. wie bei den anderen Propylestern mit H_2SO_4. Mit CCl_4 nur 39%, ohne CCl_4, mit kleiner Kolonne u. Badtemp. 140—150° 55%, mit größerer Kolonne u. Badtemp. bis 190° 82% Ausbeute. Kp.$_4$ 146°, sehr viscos, D.$^{20}{}_4$ 1,0574, n_D^{20} = 1,4401. — *Mono-n-butylester.* Wie vorst. Ausbeuten 43—78%. Kp.$_4$ 155,5°, sehr viscos, D.$^{20}{}_4$ 1,0377, n_D^{20} = 1,4418. — *Malonsäuremonoäthylester.* Mit Spur H_2SO_4. Trennung vom neutralen Ester durch Dest. selbst unter 3 mm unmöglich, da Zers. unter B. von Essigsäure u. Essigester eintritt. Daher neutralisieren wie oben. Ausbeute bis 60%. Die äth. Lsg. muß sehr scharf getrocknet werden. Nach mehrfacher Dest. Kp.$_3$ 106,5°, Kp.$_{12}$ 134,5°, F. —13,2°, D.$^{20}{}_4$ 1,1886, n_D^{20} = 1,4283, relative Viscosität = 15,66, ll., auch in W. Zers. sich langsam zu Essigester. — *Mono-n-propylester.* Wie vorst. mit oder ohne CCl_4. Ausbeute bis 63%. Nach dreimaliger Dest. Kp.$_3$ 118,5°, D.$^{20}{}_4$ 1,1326, n_D^{20} = 1,4301, absol. Viscosität = 16,230 × 10^{-5}, l., auch in W. Zers. sich bald zu Essigsäurepropylester. — *Mono-n-butylester.* Wie vorst. Man kann mit der theoret. Menge Alkohol arbeiten, indem man wiederholt dest. Mit CCl_4 Ausbeute 57, ohne CCl_4 68%. Kp.$_3$ 132°, D.$^{20}{}_4$ 1,0932, n_D^{20} = 1,4328. — Der saure n-Amylester wurde bisher nicht rein erhalten.

Auch die entsprechenden neutralen Ester wurden rein dargestellt. — *Oxalsäurediäthylester*, Kp.$_{760}$ 185,9—186°, D.$^{20}{}_4$ 1,0792, n_D^{20} = 1,4100, absol. Viscosität bei 20° = [illegible]01 × 10^{-5}. — *Di-n-propylester*, Kp.$_{760}$ 213,9°, Kp.$_{13}$ 104°, F. —51,8°, D.$^{20}{}_4$ 1,0172, n_D^{20} = 1,4163. — *Di-n-butylester*, Kp.$_{760}$ 245,5°, F. —29,5°, D.$^{20}{}_4$ 0,9855, n_D^{20} = 1,4232. — *Bernsteinsäurediäthylester*, Kp.$_{760}$ 217,3°, F. —20,5°, D.$^{20}{}_4$ 1,0406, n_D^{20} = 1,4201, absol. Viscosität bei 20° = 2,77 × 10^{-5}. — *Di-n-propylester*, Kp.$_{760}$ 248°, F. —10,4°, D.$^{20}{}_4$ 1,0011, n_D^{20} = 1,4252. — *Di-n-butylester*, Kp.$_{760}$ 274,5°, Kp.$_{18}$ 150,5°, Kp.$_4$ 108°, D.$^{20}{}_4$ 0,9760, n_D^{20} = 1,4298. — *Di-n-amylester*, Kp.$_{16}$ 171,5°, Kp.$_3$ 146°, F. —9°, D.$^{20}{}_4$ 0,9613, n_D^{20} = 1,4355. — *Adipinsäuredi-n-propylester*, Kp.$_{16}$ 155°, F. —20°,

D.$^{20}_{4}$ 0,9790, n_D^{20} = 1,4314. — *Di-n-butylester*, Kp.$_4$ 145°, F. —37,5°, D.$^{20}_{4}$ 0,9652, n_D^{20} = 1,4369. — *Malonsäurediäthylester*, Kp.$_{760}$ 198,4—198,5°, Kp.$_{18}$ 92°, D.$^{20}_{4}$ 1,0554, n_D^{20} = 1,4142, absol. Viscosität bei 20° = $2,12 \times 10^{-5}$. — *Di-n-propylester*, Kp.$_{760}$ 229,2°, D.$^{20}_{4}$ 1,0088, n_D^{20} = 1,4206, absol. Viscosität bei 20° = $2,80 \times 10^{-5}$. — *Di-n-butylester*, Kp.$_{18}$ 140°, D.$^{20}_{4}$ 0,9810, n_D^{20} = 1,4262.

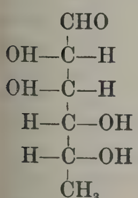
Ein Vergleich der sauren u. neutralen Ester ergibt kurz folgendes: Die sauren Ester sind viel weniger stabil; die Stabilität wächst von der Oxalsäure aufwärts. — Die sauren Ester sd. höher, aber die Differenz vermindert sich mit steigendem Alkyl. — Die sauren Ester sind dichter; die Differenz fällt von der Oxalsäure aufwärts. Im gleichen Sinne vermindern sich die D.D. beider Ester. — Die sauren Ester brechen stärker; bei beiden Estern wächst die Brechung von der Oxalsäure aufwärts u. mit steigendem Alkyl, u. zwar schneller bei den neutralen Estern. Die Dispersion vermindert sich mit steigendem Mol. der Säure. Die Mol.-Refraktionen weisen nur bei den Oxalsäureestern eine kleine Exaltation auf, offenbar infolge der Konjugation O:C·C:O. — Die sauren Ester sind bedeutend viscoser. Die Viscosität wächst bei beiden Estern von der Oxalsäure aufwärts u. mit steigendem Alkyl, aber bei den sauren viel stärker. — Schließlich erörtert Vf. den Veresterungsprozeß u. kommt zu dem Ergebnis, daß die B. von saurem u. neutralem Ester zwei voneinander unabhängige Rkk. darstellen. (Bull. Soc. Chim. Belgique **35**. 165—98. Brüssel, Univ.) Lb.

H. Kiliani, *Neues aus der Zucker-Chemie.* VII. Mitt. (VI. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2344; C. **1926**. I. 1137.) *Darst. von d-Glucuronsäure-(lacton).* 1 Teil Mentholglucuronsäure in 10 Teilen 50%ig. A. wird mit soviel konz. HCl versetzt, daß die Mischung 2% HCl beträgt u. 7 Stdn. auf 75—80° erwärmt. Die farblose Fl. wird mit 1,5 Vol. W. verdünnt, vom Menthol filtriert, mit Ag_2CO_3 von HCl befreit, bei 35° zum dünnen Sirup eingeengt, mit Ä. ausgeschüttelt u. zum Sirup eingedickt, der auf Animpfen mit Glucuronsäurelacton sofort krystallisiert. Aus 85%ig. A. derbe Krusten vom F. 172°. — *Darst. von l-Mannonsäure u. l-Gluconsäure.* Das bei der Kondensation der l-Arabinose mit HCN anfallende Gemisch der beiden Hexonsäuren läßt sich vorteilhaft in der Weise trennen, daß man nach Abscheidung des Mannonsäurelactons die l-Gluconsäure als Ba-Salz aus 50%ig. A. krystallisieren läßt. Die Krystallisation gelingt dagegen nicht, wenn man das Rk.-Prod. direkt in die Ba-Salze verwandelt. — Die Darst. von *l-Oxygluconsäure* (= *5-Keto-l-gluconsäure*) erfolgt in der gleichen Weise wie die der d-Form. Das Ca-Salz wird aus 80 Teilen sd. W. mit A. in mkr. derben Tafeln gefällt u. enthält $3H_2O$. $[\alpha]_D$ der freien Säure = +14,6°. — Zur Reinigung großer Mengen von *d-galaktonsaurem Cd* eignet sich nicht das Umlösen aus W. Folgende Arbeitsweise hat sich gut bewährt. Das lufttrockne Salz wird mit der gleichen Menge W. übergossen u. unter Rühren mit einer gerade zur Lsg. ausreichenden Menge HCl versetzt. Die Wiederabscheidung erfolgt durch Zusatz von Na-Acetat (entsprechend der Menge HCl) in 1,2 Teilen lauwarmen W. Nach 18—24 Stdn. reichliche Abscheidung mkr. derber Säulen u. Tafeln. Aus der Mutterlauge durch Neutralisation der Essigsäure zu $^2/_3$ mit NaOH (1:4) erneute Krystallisation u. aus den Mutterlaugen davon durch völlige Neutralisation eine 3. Krystallisation. Ausbeute fast quantitativ. Das Salz scheidet sich unter diesen Bedingungen mit $5H_2O$ ab, während es aus h. W. ohne Krystallwasser, beim Eindunsten der verd. Lsg. mit $1H_2O$ krystallisiert. — Die Darst. von *d-Galaktonsäure* u. *d-Gluconsäure* aus Milchzucker wird derart abgeändert, daß zur Hydrolyse statt H_2SO_4 der anfangs entstandene HBr verwendet wird. — *Labilität der „Metazuckersäure“* (= *l-Mannozuckersäure*). Die Nachprüfung früherer Angaben führte zur Bestätigung der Tatsache, daß das aus dem Diamid gewonnene K-Salz dieser Säure Fehlingsche Lsg. nicht reduziert, während das direkt aus dem Doppellacton bereitete K-Salz starkes Red.-Vermögen aufweist. Auch durch die Drehung unterscheiden sich die beiden Präparate. Das aus dem Doppellacton bereitete Salz zeigt $[\alpha]_D$ = —7,42°, das aus dem Diamid gewonnene $[\alpha]_D$ = +15,58°. Nur die eine Be

obachtung weicht von den früheren ab, daß nämlich das aus dem Diamid bereitete K-Salz nicht krystallisiert erhalten werden konnte, jedenfalls nicht, wenn man die Lsg. längere Zeit (ca. 1 Stde.) gekocht hat. Bei der B. des K-Salzes aus dem Doppellacton ist zu bemerken, daß der eine Lactonring rasch, der andere dagegen sehr langsam gel. wird. Die auf beiden Wegen bereiteten Lsgg. des K-Salzes gaben das gleiche *Zn-* u. *Ca-Salz*, jedoch die vom Diamid stammenden in weit größerer, fast quantitativer Ausbeute. Die aus dem Doppellacton gewonnene Lsg. des K-Salzes gab mit $Cd(NO_3)_2$ einen voluminösen Nd., der sich in 3 Tagen nur unvollständig in kuglige Körner umgewandelt hatte, während im andern Falle eine dicke Gallerte entsteht, die sich in wenigen Minuten in ein strukturloses Pulver verwandelt hat. Das aus dem Ca-Salz regenerierte Doppellacton verhält sich genau wie das ursprüngliche Ausgangsmaterial. — Auf Grund dieser Beobachtungen hält Vf. die frühere Vermutung für unzutreffend, daß das Lacton ein Gemisch verschiedener Substanzen darstellt. — Beim Erhitzen des Doppellacton mit W. beginnt eine langsame Zers. desselben, die zunächst zur B. großer Mengen dunkelgefärbter Prodd. führt, die jedoch bei andauerndem Erhitzen (ca. 20 Stdn.) wieder abnehmen. Dafür steigt die Menge der früher erwähnten, in Ä. l., krystallisierten Säure, die jetzt als Brenzschleimsäure identifiziert werden konnte. Die Hauptprodd. des Zerfalls sind jedoch W. u. CO_2. — Schließlich teilt Vf. noch mit, daß ihm jetzt auch die Darst. des *d-Gluconsäurehydrazids* aus sirupöser Gluconsäure geglückt ist. Aus W. mit der gleichen Menge 95%ig. A. nach Animpfen kurze Säulchen, vielfach dünn-tafelförmig vom F. 143°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1469—77. Freiburg i. B., Univ.) OHLE.

S. Keimatsu und **S. Sugasawa**, *Synthese der Glutaminsäure.* I. *d,l-Glutaminsäure aus Acrolein. Acrolein* wird mit HCl-Gas in absol. A. in β-Chlorpropionaldehydacetal, $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, dieses mit KCN + KJ in wss. A. in β-Cyanpropionaldehydacetal übergeführt. Darauf Verseifung mit alkoh. KOH zu γ-Diäthoxybuttersäure, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ u. Umwandlung dieser mit verd. H_2SO_4 in Bernsteinsäurehalbaldehyd, dessen Cyanhydrin in γ-Cyan-γ-aminobuttersäure, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CN$, übergeführt wird. Letztere liefert mit konz. HCl *d,l-Glutaminsäure*, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Deren Hydrochlorid, aus W., F. 192—193° (Zers.). (Journ. Pharm. Soc. Japan **1926**. No. 531. 33—34.) LINDENBAUM.

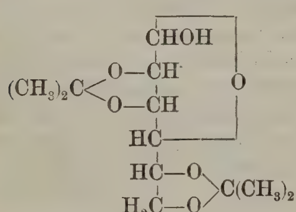
Emile Votoček und **F. Valentin**, *Über den optischen Antipoden der natürlichen Rhamnose.* Diesem Zucker war VOTOČEK schon vor längerer Zeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 819 [1911]) begegnet, hatte ihn damals jedoch nicht in reiner Form isoliert. Diese Arbeit haben Vff. jetzt nachgeholt. Isorhodeose wird mittels Bromwasser zur Isorhodeonsäure oxydiert u. diese nach dem Pyridinverf. epimerisiert. Das erhaltene *d-Rhamnonsäurelacton*, der opt. Antipode des gewöhnlichen Rhamnonsäurelactons, bildet glänzende Nadeln, $[\alpha]_D^{18} = -40,9°$ in 10%ig. Lsg. Red. desselben mit Na-Amalgam liefert einen Zuckersirup, der nach Impfen mit aus einer Probe gewonnenen Krystallen nach einigen Wochen krystallisiert. Die so erhaltene *d-Rhamnose* (nebenst.) besitzt — bis auf die entgegengesetzte Drehung — alle Eigenschaften der natürlichen Rhamnose. Langsames Verdunsten der Lsg. liefert schöne Krystalle mit $1H_2O$, $[\alpha]_D^{16,5} = -8,25°$ in 10%ig. Lsg. Bei der Dest. mit 12%ig. HCl entsteht reichlich Methylfurfurol. Von Derivv. wurden dargestellt: *p-Bromphenylhydrazon*, F. 167°, u. *p-Bromphenylosazon*, F. 222—223°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 62—64.) LINDENBAUM.



James Colquhoun Irvine und **Andrew Forrester Skinner**, *Das Verhalten der Diaceton-mannose bei der Methylierung.* Um nachzuweisen, daß in der *Diacetonmannose* die reduzierende Gruppe frei ist, behandeln sie Vff. mit 0,1% methylalkoh. HCl

bei Zimmertemp. Die Kondensation verläuft ziemlich schnell u. führt zu einem *Diaceton-γ-methylmannosid*, das mit derselben Leichtigkeit hydrolysiert wird wie γ-Methylmannosid selbst. — Mit *Phenylhydrazin* gibt Diacetonmannose ein sirupöses Prod., mit *Anilin* ein krystallisiertes *Anilid*, das in alkoh. Lsg. starke Mutarotation zeigt. Während bei der Umsetzung von Diacetonmannose mit Anilin die Rechtsdrehung zunimmt, dreht die frisch bereitete Lsg. des fertig gebildeten Anilids stark links. Bei der Darst. des Mannoseanilids begegneten Vff. einer ähnlichen Anomalie. — In trocknem Aceton zeigt Diacetonmannose keine Mutarotation. Sie wird jedoch durch Zusatz einer Spur $^1/_{50}$-n. NaOH ausgelöst. — Im Acetylentetrachlorid zeigt Diacetonmannose eine rasch ablaufende Mutarotation. Möglicherweise wird sie in diesem Falle noch durch andere Vorgänge als durch eine bloße Vertauschung von H u. OH am C-Atom 1. bedingt. — In alkoh. Lsg. bleibt die Mutarotation aus. Auch auf Zusatz von Alkali tritt sie kaum merklich in Erscheinung. Wahrscheinlich verläuft sie hier so schnell, daß sie sich der Wahrnehmung entzieht. — Die Mutarotation in wss. Lsg. deutet auf den Ablauf von mindestens 2 Rkk. hin. Die anfängliche Rechtsdrehung fällt ziemlich schnell zu negativen Werten ab u. steigt dann wieder ins positive Gebiet an. Der Gleichgewichtswert liegt nahe bei 0°. Aus der Gleichgewichtslsg. wird die Diacetonmannose vollständig wieder zurückgewonnen. Durch steigenden Zusatz von W. zu der alkoh. Lsg. der Diacetonmannose wird ihre $[\alpha]_D$ bis zu 0° herabgedrückt. Vff. schließen daraus, daß die Konst. dieses Acetonzuckers komplizierter ist als allgemein angenommen wird, halten aber als den zur Zeit besten Ausdruck dafür Formel I.

Versuche. Opt. Eigenschaften der Diaceton-d-mannose. $[\alpha]_D^{14} = +38,4^0$ (Aceton, c = 1,016). Das Präparat war bei 120°/0,2 mm durch Sublimation gereinigt worden. Bei einem nicht sublimierten Präparat betrug $[\alpha]_D^{14} = +27,9 \longrightarrow 26,8^0$ (Aceton, c = 1,559; Endwert nach 30 Stdn.). Nach Zusatz einer Spur NaOH fiel die Drehung in 6 Stdn. auf den konstanten Endwert +16,9°. Das aus dieser Lsg. zurückgewonnene schmolz bei 123°. — Ein dreimal umkrystallisiertes u. bei 80°/15 mm getrocknetes Präparat zeigte in Acetylentetrachlorid $[\alpha]^{15}_{Hg\ gelb} = +26,2^0$ (c·1,98), ein sublimiertes $[\alpha]_D^{14} = +31,5^0 \longrightarrow 9,8^0$ (c = 0,509; Endwert nach 55 Min.). — $[\alpha]_D^{16} = +15,9^0$ (A.; c = 2,574). Nach Zusatz einer Spur NaOH fällt die Drehung in 48 Stdn. auf +13,6°. — In W. $[\alpha]_D^{16} = +11,9^0 \longrightarrow -5,6^0$ (nach 1 Stde.) $\longrightarrow +1,1^0$ (nach 45 Stdn.) bei c = 0,4455. — In 50%ig. A. beträgt die nach 3 Tagen erreichte Enddrehung +8,5°, in 25%ig. A. beträgt $[\alpha]_D = +0,5^0$ u. fällt in 2 Stdn. auf 0°. (Vgl. dazu auch Freudenberg u. Wolf, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 300; C. **1925**. I. 1396.) — Die Rk. der Diacetonmannose mit Phenylhydrazin in absol. A. wurde polarimetr. verfolgt. $[\alpha]_D^{12} = +18,0^0 \longrightarrow +4,2^0 \longrightarrow +15,5^0$ (Minimum nach 6 Tagen; Endwert nach 28 Tagen). Das Rk.-Prod. blieb sirupös. — Unter ganz ähnlichen Erscheinungen verläuft die Kondensation mit Anilin bei einem Überschuß von 4 Moll. der Best. $[\alpha]_D = +16,5^0 \longrightarrow +16,6^0$ (nach 1 Tag) $\longrightarrow +63,1^0$ (nach 17 Tagen). Alsdann beginnt die Abscheidung des *Anilids der Diacetonmannose*, $C_{18}H_{25}\cdot O_5N$, aus PAe. Nadelbüschel vom F. 114°, $[\alpha]_D = -118,3^0 \longrightarrow +83^0$ (abs. A.; Endwert nach 12 Tagen.) — Eine 3%ig. Lsg. von Diacetonmannose in 0,1%ig. methylalkoh. HCl zeigte bei 17° folgenden Anstieg der Drehung: $[\alpha]_D = +13,6^0 \longrightarrow 21,7^0$ nach 48 Stdn. Bei der üblichen Aufarbeitung wurde ein Sirup vom $Kp._{0,3-0,7}$ 115—125° erhalten, bestehend aus 64% *Diaceton-methyl-mannosid* u. 36% Ausgangsmaterial. Verlängert man die Einwirkungsdauer, bis die gesamte Diacetonmannose verschwunden ist, so erhält man in der Hauptsache *γ-Methylmannosid* als Sirup, der allmählich krystallisiert. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1089—97. St. Andrews, Univ.) Ohle.

I


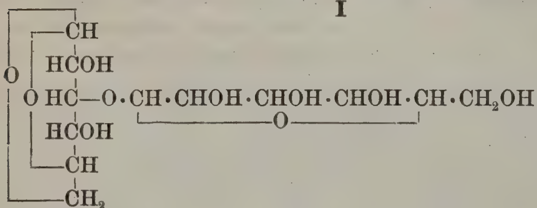
H. v. Euler und **Edvard Brunius**, *Aminoderivate von Zuckerarten.* (Vgl. Euler u. Josephson, S. 188.) In Fortsetzung ihrer Studien über die Rk. der Monosen mit Aminosäuren untersuchen Vff. die Abhängigkeit des Gleichgewichtes: Glucose + Na-Glykokollat ⇌ Na-Glykokollatglucosid + H_2O in wss. Lsg. von der $[H^{\cdot}]$ mittels der kryoskop. Methode. Die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{[\text{Na-Glykokollat-Glucosid}]}{[\text{Na-Glykokollat}]\cdot[\text{Glucose}]}$ erwies sich in hohem Maße abhängig vom p_H der Lsg., derart, daß K mit wachsendem p_H stark ansteigt. Bei $p_H = 8{,}1$ beträgt $K = 0{,}24$, die umgesetzte Glucosemenge 11,8%, die entsprechenden Zahlen sind für $p_H = 9{,}2$, $K = 1{,}56$ u. 42,5%, für $p_H = 10{,}5$, $K = 7{,}76$ u. 74,5%. Bei $p_H = 11$ dürfte die Bindung der Glucose an Glykokoll so gut wie vollständig sein. Daraus geht die physiolog. interessante Folgerung hervor, daß bei der Alkalität des Blutes die Rk. zwischen Glucose u. Aminosäuren in merklichem Umfange stattfinden kann. Die Tatsache, daß der Gehalt des Blutes an Aminosäure mit dem Blutzuckerspiegel variiert, wird daher zu dieser Rk. in Beziehung gesetzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1581—85. Stockholm, Univ.) Ohle.

Alfred Georg und **Amé Pictet**, *Über die Isomaltose.* (Vgl. Helv. chim. Acta **8**. 948; C. **1926**. I. 2193.) Bei der Hydrolyse des *Dilävoglucosans* sind Vff. einem reduzierenden Disaccharid begegnet, das sie für ident. halten mit *Isomaltose.* Unter diesem Namen sind in der Literatur zahlreiche Präparate beschrieben worden, die sicher miteinander nicht ident. sind. Vff. haben diese Frage eingehend geprüft u. unterscheiden 3 verschiedene Substanzen. 1. Die aus Glucose unter dem Einfluß von Säuren entstehende *Isomaltose* von Fischer, Ost, Scheibler u. Mittelmeier. Die einzelnen Präparate unterscheiden sich nur durch die beigemischten Nebenprodd. 2. Die neben Maltose durch Einw. von Maltase auf konz. Glucoselsgg. entstehende *Revertose* von Croft Hill. 3. Die durch schonende Hydrolyse von Stärke, Glykogen u. den von ihnen abgeleiteten Dextrinen neben Maltose entstehende *Dextrinose.* Mit dieser Dextrinose scheinen auch die aus Bier, Malz, Honig, aus der Leber, den Muskeln u. dem Blut isolierten u. als Isomaltose angesprochenen Disaccharide ident. zu sein. — Die *Isomaltose* ist amorph, schmeckt nur schwach süß, zeigt $[\alpha]_D = +98{,}4^0$. Red.-Vermögen 42,5 (Glucose = 100). *Osazon,* F. 160°, $[\alpha]_D = 23{,}1^0$. — Die *Revertose* ist krystallin., schmeckt süß, zeigt $[\alpha]_D = +91{,}5^0$. Red.-Vermögen 69 (Glucose = 100). *Osazon,* F. 174°, $[\alpha]_D$ = ca. 0°. — Die *Dextrinose* ist amorph, schmeckt sehr süß, zeigt $[\alpha]_D = +141^0$. Red.-Vermögen 49—52 (Glucose = 100). *Osazon,* F. 153°, $[\alpha]_D = +55^0$ (?). — Die Auffassung von Berlin (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1107; C. **1926**. I. 3397), daß die Isomaltose mit der *Gentiobiose* ident. ist, lehnen Vff. ab, da sie offenbar nur ein Nebenprod. bei der Selbstkondensation der Glucose darstellt.

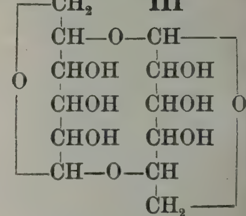
Zur *Darst. der Isomaltose* wurden 100 g Glucose mit 400 g HCl (D. 1,20) 3 Tage bei 0° aufbewahrt, mit $PbCO_3$, dann mit Ag_2CO_3 entchlort. Die unumgesetzte Glucose wird mit Hefe vergoren u. die auf 100 ccm eingeengte Fl., mit 95%ig. A., absol. A. u. Ä. fraktioniert gefällt. Es wurden 6 Fraktionen von insgesamt 46 g erhalten. Die ersten, braungefärbten Fraktionen werden durch Behandlung mit sd. 80%ig. A. gereinigt, in dem sich die Isomaltose leicht löst. $[\alpha]_D = +102^0$. Red.-Vermögen 30—31. Die letzten farblosen Fraktionen wurden durch Umfällen aus CH_3OH mit Ä. gereinigt, $[\alpha]_D = 97$—99^0. Red.-Vermögen 33—40. Die ersten Fraktionen enthalten noch ein *Dextrin* von höherer Drehung u. geringerem Red.-Vermögen als Isomaltose. Allen Fraktionen haften noch geringe Mengen Gentiobiose an. Die weitere Reinigung erfolgte über das Acetat. Die so gewonnene Isomaltose ist ein amorphes, hygroskop. Pulver, das bei 130° zu sintern anfängt, bei 145° zusammenschmilzt u. sich gegen 170° unter Schäumen zers. Beim Eindunsten der wss. Lsg. im Vakuum über $CaCl_2$ erhält man eine opake, spröde M., deren Zus. der Formel $C_{12}H_{21}O_{11}\cdot{}^1/_2H_2O$ entspricht. Das ${}^1/_2H_2O$ wird bei 100° abgegeben. Sie ist sll. in W. 100 ccm CH_3OH lösen bei 20° 6 g, 100 ccm sd. absol. A. ca. 0,5 g; 100 ccm Eg. lösen bei 100° 3,5 g, bei 20° 2 g; l. in Pyridin,

fast unl. in Aceton u. Ä. — *Osazon*, $C_{24}H_{32}O_9N_4$, aus W. oder Essigester, F. 160°. $[\alpha]_D^{21} = +23,0°$ (abs. A.; c = 1,22) $[\alpha]_D^{23} = +23,1°$ (CH_3OH; c = 1,17). Sie wird von neutraler $KMnO_4$-Lsg. viel schneller oxydiert als Glucose oder Maltose. — Die von O. VON FRIEDRICHS (Arkiv för Kem. Min. och Geol. **5**. Nr. 4; C. **1914**. I. 763) beobachtete Drehungszunahme von Lsgg. der *Isomaltose* in Ggw. von *Emulsin* wird von Vff. bestätigt. Sie ist aber nicht auf eine Umlagerung in Maltose zurückzuführen. Es konnten nur die Osazone der Glucose u. Isomaltose isoliert werden. — Bei der Acetylierung der rohen Isomaltose mit Acetanhydrid u. Na-Acetat entstehen 3 Prodd.: 1. eine amorphe Substanz vom F. 115—123°, 2. *Octacetylisomaltose*, vorwiegend als β-Form, gleichfalls amorph, F. 72—77° u. 3. *Octacetylgentiobiose*. Nach Abtrennung der gefärbten Verunreinigungen durch Fällen der äther. Lsg. des Rk.-Prod. mit PAe. trennt man die 3 Stoffe durch Behandlung mit A. Die so gewonnene *Octacetylisomaltose*, $C_{28}H_{38}O_{19}$, bildet ein weißes amorphes Pulver, ll. in Bzl., Eg., Aceton, A., zl. in Ä., unl. in W. u. PAe. $[\alpha]_D^{20} = +93,7°$ (c = 4,774). Durch Kochen einer Lsg. in Acetanhydrid mit $ZnCl_2$ steigt die Drehung infolge Umwandlung in die α-Form. Das Prod. ist gleichfalls amorph. $[\alpha]_D^{18} = +115,5°$ (c = 4,224). Die Verseifung der Acetate erfolgte mit Barytwasser. Der Überschuß an $Ba(OH)_2$ wurde mit CO_2 gefällt, abfiltriert u. zur Best. der Acetylgruppen mit HCl titriert. Die Lsg. wird im Vakuum eingedampft, Rückstand mit sd. CH_3OH gel. u. mit CO_2 behandelt. Das Ba-Acetat geht dabei über in $BaCO_3$ u. Methyl-Acetat. Die filtrierte Fl. liefert beim Eindampfen die gereinigte, oben beschriebene Isomaltose. — Das bei der Acetylierung der rohen Isomaltose erhaltene 1. Prod. erwies sich nach weiterer Reinigung mit A. als das *Acetat eines Hexaglucosans*. $[\alpha]_D^{20} = +112,4°$ (Bzl.; c = 2,028) Mol.-Gew. in Bzl. 1749 ber. 1729. Die Muttersubstanz dieses Acetats konnte auch aus den ersten Fraktionen der rohen Isomaltose durch weitere fraktionierte Fällung mit A. abgetrennt werden. Sie erwies sich jedoch als ein *Trihexosan*. $[\alpha]_D^{25} = +108,0°$ (W.; c = 3,045). Red.-Vermögen 15,6 (Glucose = 100) Mol.-Gew. in W. 487; ber. 486. Vff. halten dieses Trihexosan für ident. mit dem *Glucosin* von GRIMAUX u. LEFÈVRE (C. r. d. l'Acad. des sciences **103**. 146 [1886]) u. von KLATT (LIEBIGS Ann. **329**. 360 [1903]). — Was die Ausbeuten anbelangt, so haben Vff. aus 100 g Glucose 36 g

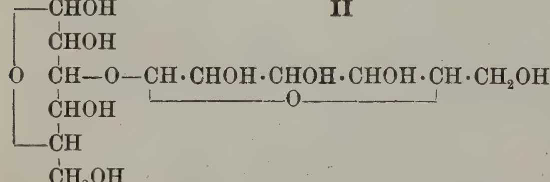
I



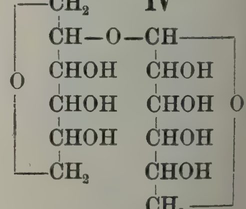
III



II



IV



Isomaltose, 9 g Trihexosan u. 1 g Gentiobiose erhalten. — *B. der Isomaltose durch Hydrolyse des Dilävoglucosans.* Dilävoglucosan wird mit etwas mehr als der gleichen Menge HCl (D. 1,2) 2 Tage bei Zimmertemp. aufbewahrt u. der Ansatz wie bei der Darst. der Isomaltose aufgearbeitet. Es resultiert ein fast weißes, hygroskop. Pulver, das noch Glucose, Di- u. Tetralävoglucosan enthält. Die Hexose wird mit Hefe ver-

goren, die Isomaltose mit CH_3OH extrahiert u. als Osazon identifiziert. — Um dem Einwand zu begegnen, daß die Isomaltose nicht direkt aus dem Dilävoglucosan, sondern erst nach Spaltung desselben in Glucose, entstanden ist, haben Vff. das Dilävoglucosan mit Acetylbromid u. Eg. 3 Tage bei Zimmertemp. behandelt. Es resultiert ein amorphes Pulver vom F. 55—58°, dessen Br-Gehalt zwischen dem der Acetobromisomaltose u. Acetobromglucose liegt. Bei der Verseifung dieses Gemischs mit Barytwasser entstand viel Glucose u. Isomaltose getrennt u. identifiziert als Osazone. Vff. sind daher der Ansicht, daß die Isomaltose durch direkte, partielle Hydrolyse des Dilävoglucosans gebildet wird, dieses also als Anhydrid der Isomaltose zu betrachten ist. Auf Grund dieser Bildungsweise kommen für die Isomaltose die Formeln **II** u. **IV** in Betracht, entsprechend den Formeln **I** u. **III** für das Dilävoglucosan. (Helv. chim. Acta **9**. 612—25. Genf, Univ.) OHLE.

P. Karrer und **M. Tschan**, *Glucoside.* XII. *Abbau von β-Methylcellobiosid in β-Methylglucosid.* (XI. vgl. Helv. chim. Acta **5**. 864; C. **1923**. I. 582.) Es ist Vff. gelungen, mit Hilfe des aus dem Magen-Darmkanal der Weinbergschnecke stammenden Fermentgemischs aus *β-Methylcellobiosid β-Methylglucosid* zu gewinnen u. somit die ster. Zusammengehörigkeit der beiden Methyllactolide auf direktem Wege zu beweisen. (Helv. chim. Acta **9**. 680—81. Zürich, Univ.) OHLE.

W. Gluud, **K. Keller** und **W. Klempt**, *Die rationelle Darstellung von wäßriger Rhodanwasserstoffsäure.* Da die bekannten Verff. zur Herst. wss. Rhodanwasserstoffsäure in größeren Mengen unzweckmäßig sind, wurde eine neue Darst. ausgearbeitet: In einen Claisenkolben, der mit 2 Tropftrichtern versehen ist u. dessen Destillationsrohr durch einen Kühler mit einer eisgekühlten Saugflasche verbunden ist, werden 10 ccm H_2O, 40 g Ammoniumsulfat u. 30 g H_2SO_4 eingefüllt; dann wird bei einem Druck von 20—30 mm Hg auf 60° erwärmt. Sobald die ersten Tropfen überdest., läßt man aus den Tropftrichtern verd. H_2SO_4 (100 g 96%ig. Säure mit W. auf 120 ccm aufgefüllt) u. 300 ccm 25%ig. Ammonrhodanidlsg. zutropfen. Man beendet die Dest., wenn etwa 300 ccm Destillat aufgefangen sind u. erhält 18—20%ig. Rhodanwasserstoffsäure mit einer Ausbeute von 96—100% der Theorie. Die in der Literatur gemachten Angaben über die Haltbarkeit wss. Rhodanwasserstoffsäuren konnten bestätigt werden: eine 5%ig. Lsg. war nach 26 Tagen noch nahezu unverändert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1384—86. Dortmund-Eving, Lab. d. Ges. f. Kohlentechn.) WIN.

H. N. Stephens, *Oxydationen in der Benzolreihe mit gasförmigem Sauerstoff.* I. *Oxydation von Methylbenzolen.* Durch die trockenen Methylbenzole wurde bei etwa 100° gasförmiger O geleitet. Die Oxydationen erfolgten im diffusen Licht u. als Hauptprod. konnte in allen Fällen ein Aldehyd nachgewiesen werden. Daneben enstand die entsprechende Säure in kleineren Mengen u. rotbraune schmierige Prodd. oder feste Harze, die ihr Erscheinen vermutlich Aldehydkondensationen verdanken. Die Oxydationsfähigkeit steigt mit wachsender Zahl der Methylgruppen im Kohlenwasserstoff an. *Toluol* wird bei 100° nur schwach angegriffen, *Durol* hingegen verhältnismäßig rasch oxydiert. In keinem Falle trat mehr als eine Methylgruppe in Rk. Ggw. von W. vermindert die Rk.-Geschwindigkeit oder verhindert die Oxydation vollständig.

V e r s u c h e. *Toluol* gab beim Durchleiten von O bei 100° während 48 Tage nur Spuren eines Prod., das Tollens Reagens reduziert. Säure konnte nicht nachgewiesen werden. — *m-Xylol.* 90 g gaben in 30 Tagen 1,9 g *Toluylaldehyd* u. 0,98 g *Toluylsäure* vom F. 110—110,5°. Ggw. von W. verhindert die Rk. — *Mesitylen.* 20 g gaben in 24 Tagen 0,55 g *1,3-Dimethylbenzaldehyd* u. 0,27 g *Mesitylensäure*, F. 165,5 bis 166°. Ggw. von W. verhindert die Rk. — *Durol.* 70 g gaben in 9 Tagen 0,99 g *Durylaldehyd* u. 0,84 g *Durylsäure* vom F. 148—149°. — *Cymol.* 100 g gaben bei 85° in 14 Tagen 1,23 g *Cuminaldehyd* u. 0,81 g *Cuminsäure* vom F. 116—116,5°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1824—26. Minneapolis [Minn.], Univ.) KINDSCHER.

A. Kirrmann, *Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf 1,3-Dibrompropen.* Während aromat. Verbb. RMgX mit *1,3-Dibrompropen*, $Br\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot Br$, unter B. der Verbb. $R\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot Br$ reagieren (vgl. BERT, Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 879; C. **1925**. II. 2206, ferner v. BRAUN u. KÜHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2168; C. **1926**. I. 650), verläuft die Rk. mit aliphat. Verbb. sehr kompliziert. Genannte Verbb. entstehen ebenfalls, treten aber zum Teil stark zurück hinter den Verbb. $R\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot R$. Außerdem erhält man mehrere unerwartete KW-stoffe, z. B. $(R\cdot CH:CH\cdot CH_2)_2$. Die Reindarst. der einzelnen Prodd. gestaltet sich daher recht schwierig. — Mit C_6H_5MgBr: *γ-Bromallylbenzol*, $Kp._{12}$ 106—107°, $D.^{18}_4$ 1,3418, $n_D^{18} = 1,5629$. Ausbeute 50%. — Mit CH_3MgBr: 1. *Äthan* + wenig *Methan*, ca. 30% des CH_3MgBr. 2. *Erythren*, ca. 5%. Gibt mit Br Krystalle, F. 116°. 3. *Brombuten*, Kp. 92—94°, $D.^{17}$ 1,210, $n^{17} = 1,448$, nicht rein erhalten (vgl. LÉPINGLE, S. 737). 4. *Octadien*, Kp. 118—120°, $D.^{17}$ 0,748, $n^{17} = 1,4292$. Addiert 3,5 Atome Br. 5. *KW-stoff* $C_{10}H_{18}$ (?), $Kp._{12}$ 70—80°, $D.^{20}$ 0,808, $n^{20} = 1,4618$. Addiert 4,19 Atome Br. Ein KW-stoff mit C_5 wurde nicht gefunden. — Mit C_2H_5MgBr: 1. Bei Überschuß an Reagens *Hepten*, Kp. 94—96°, $D.^{15}$ 0,701, $n^{15} = 1,406$. Ausbeute 30% des Dibrompropens. 2. Bei Überschuß an Dibrompropen bei —10° *1-Brompenten-(1)*, Kp. 116—120°, $D.^{19}$ 1,254, $n^{19} = 1,4624$. — Mit C_3H_7MgBr: 1. *Hexan*, Kp. 66—70°, $n^{19} = 1,3825$. Ausbeute ca. 5%. 2. *Nonen-(4)*, Kp. 144—146°, $D.^{18}$ 0,732, $n^{18} = 1,4212$. Ausbeute ca. 47%. Gibt bei der $KMnO_4$-Oxydation Buttersäure u. n-Valeriansäure, mit Br ein *Dibromnonan*, $Kp._{12}$ 119—120°, $D.^{17}$ 1,410, $n^{17} = 1,4988$. 3. *KW-stoff* $C_{12}H_{22}$, $Kp._{13}$ 83—88°, $D.^{18}$ 0,778, $n^{18} = 1,4470$. *Tetrabromid*, $Kp._{2,3}$ 170—180°. 4. Ein KW-stoff von $Kp._{13}$ 125—135°, $D.^{17}$ 0,803, $n^{17} = 1,4710$. Addiert Br. — Mit Ausnahme der B. von Erythren (vgl. oben) verlaufen die verschiedenen Fälle gleichartig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1629—31.) LINDENBAUM.

David Henry Peacock, *Die Benzylierung von Aminen.* III. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 2177; C. **1926**. I. 626.) Konzentrationsänderung des Benzylchlorids hatte wenig Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante der Rk. mit Aminen. Konz.-Änderungen der Base übten einen von deren Natur abhängigen Einfluß aus. Bei *Anilin* u. *o-Toluidin* wuchs die Konstante bei Konz.-Abnahme der Base. *p-Toluidin, p-Chloranilin, Monoäthylanilin* zeigten nur kleine Änderungen der Konstante, dagegen nahm sie bei *Dimethylanilin, Diäthylanilin* u. *Dimethyl-p-toluidin* sehr deutlich ab, wenn die Konz. erhöht wurde. Innerhalb der Versuchsfehlergrenzen scheint es, daß die Energie der Aktivierung einen Grenzwert erreicht mit der Abnahme der Konz. der reagierenden Verbb. Die ionenmäßige Erklärung der Rk. zwischen organ. Basen u. Alkylhalogeniden (vgl. SHRODER u. ACREE, Journ. Chem. Soc. London **105**. 2582 [1914]) scheint nicht anwendbar zu sein. Die Hauptrk. ist wahrscheinlich die Verwandlung des dreiwertigen N-Atoms in den aktivierten fünfwertigen Kern eines positiven Ions. Die Ionisation kann intramolekular sein. Weiterhin diskutiert der Vf. die Möglichkeit der Aktivierung durch Molekülkollision (nicht unwahrscheinlich) u. durch Energieaustausch mit dem aktivierten Lösungsm. (Journ. Physical Chem. **30**. 673—79. Rangoon [Burma], Univ.) HARMS.

Henry Gilman und **Chester E. Adams**, *Der Mechanismus der Reduktion des Azobenzols mit Organomagnesiumhaliden.* Nach BUSCH u. HOBEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2099 [1907]) addiert sich *Phenyl-MgBr* an *Azobenzol* folgendermaßen:

$$C_6H_5N{=}N\cdot C_6H_5 + C_6H_5MgBr \longrightarrow C_6H_5\cdot \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{N}}{-\!\!-\!\!-}\underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{N}}\cdot C_6H_5 \quad (I)$$

während FRANZEN u. DEIBEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2716 [1905]) folgende Rk. annehmen:

$$C_6H_5N{=}N\cdot C_6H_5 + 2\,C_2H_5MgBr \longrightarrow C_4H_{10} + C_6H_5\cdot \underset{\displaystyle BrMg}{\underset{|}{N}}{-\!\!-\!\!-}\underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{N}}\cdot C_6H_5 \quad (II)$$

Um nachzuweisen, ob **I** u. **II** nacheinander verlaufen:

$$C_6H_5\cdot N(C_6H_5)\text{——}N(MgBr)\cdot C_6H_5 + C_6H_5MgBr \longrightarrow C_6H_5\cdot N(BrMg)\text{——}N(MgBr)\cdot C_6H_5 + C_6H_5\cdot C_6H_5 \quad \textbf{(III)}$$

ließen Vff. auf *Triphenylhydrazin* einen Überschuß von *Phenyl-* u. *Äthyl-MgBr* einwirken. Es trat keine Rk. ein, so daß **III** nicht richtig ist. Rk. **I** kann aber auch nicht Rk. **II** vorausgehen. Diazoniumsalze geben nicht die Rk. der Azoverbb. mit Grignards Reagens, hingegen scheinen dies die Diazosulfone zu tun. *s.-Diphenyltribenzoyltriazan,* $C_{33}H_{25}O_3N_3$, wurde aus *Diazoaminobenzol, Äthyl-MgBr* u. *Benzoylchlorid* erhalten u. analysiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2004—05. Ames [J.], State Coll.) KINDSCHER.

Eric Leighton Holmes und **Christopher Kelk Ingold**, *Die Natur der alternierenden Wirkung in Kohlenstoffketten.* IV. *Einige anormale Reaktionen als Zeichen beginnender Ionisation gewisser Wasserstoffatome in Kohlenwasserstoffradikalen.* (III. vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 1800; C. **1926**. I. 630.) Hydrolyt. Spaltungen gehen im allgemeinen so vor sich, daß der Rest, welcher nach der Spaltung an Wasserstoff gebunden erscheint, als negativ im Vergleich mit dem anderen anzusprechen ist ($\overset{+}{A}\text{—}\overset{-}{B} + H_2O \longrightarrow \overset{+}{A}\cdot OH + H\overset{-}{B}$). In der Sulfonamidgruppe **I** ist das S-Atom unbedingt positiv im Hinblick auf das N-Atom u. dementsprechend sollten als Spaltungsprodd. eine Sulfonsäure, $R\cdot SO_2\text{-}OH$, u. ein Amin, $H\text{-}NR'R''$ entstehen. *p-Toluolsulfonbenzylmethylamid* (**II**) reagiert bei der Spaltung mit Säuren wie beschrieben,

$$\textbf{I} \quad R\overset{\pm}{\text{—}}\underset{O-}{\overset{O-}{S}}\overset{\pm}{\text{—}}N<^{R'}_{R''}$$

$$\textbf{II} \quad CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N<^{CH_3}_{CH_2\cdot C_6H_5} \begin{array}{l} \xrightarrow{HCl} CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3H + NH(CH_3)CH_2\cdot C_6H_5 \text{ „A“} \\ \xrightarrow[KOH]{} \{C_6H_5CH_3 + K_2SO_3\} + N(CH_3){:}CHC_6H_5 \text{ „B“} \end{array}$$

$$[CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2H] \nearrow \qquad [N(OH)(CH_3)\cdot CH_2C_6H_5] \uparrow$$

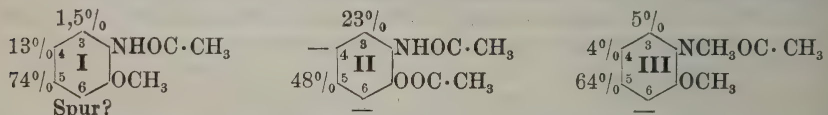
$$\textbf{III} \quad CH_3\cdot C_6H_4SO_2N<^{H}_{CH_2C_6H_5} \begin{array}{l} \xrightarrow{HCl} CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3H + NH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \text{ „A“} \\ \xrightarrow[KOH]{} CH_3\cdot C_6H_5 + K_2SO_3 + NH{:}CH\cdot C_6H_5 \text{ „B“} \end{array}$$

$$\textbf{IV} \quad C_6H_5\underset{H}{CH}\cdot NCH_3\cdot SO_2\cdot C_7H_7 + OH' \longrightarrow C_6H_5\overset{|}{C}H\cdot NCH_3\cdot SO_2\cdot C_7H_7' \longrightarrow C_6H_5CH{:}NCH_3 + SO_2\cdot C_7H_7'$$

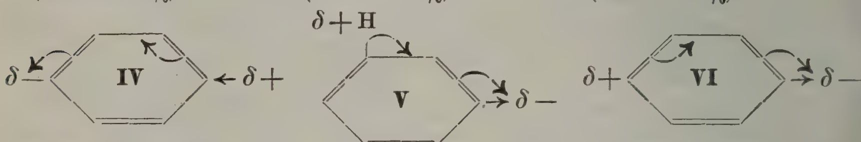
gibt aber mit Alkali eine Sulfinsäure, $R\cdot SO_2\text{-}H$, u. ein Hydroxylamin, $HO\text{-}NR'R''$, obwohl sich die Spaltstücke nicht als solche fassen lassen, sondern Toluol u. schweflige Säure einerseits u. Benzylidenmethylamin andrerseits isoliert wurden. Genau so reagiert auch *p-Toluolsulfonbenzylamid* (**III**). Der Eingriff des Alkalis erfolgt in den erwähnten Beispielen an der CH_2-Gruppe, in welcher die H-Atome in einem Zustande der „beginnenden Ionisation“ sind, fähig, ihre Kerne (nicht aber Elektronen) (vgl. GOSS u. INGOLD, Journ. Chem. Soc. London **127**. 2776; C. **1926**. I. 2096) an ein Hydroxylion unter B. von undissoziiertem W. abzugeben. Hierbei bleibt ein geladener, ungesätt. Rest zurück, welcher sich in eine Schiffsche Base u. ein Sulfinsäureion spaltet (**IV**). Im Falle des Sulfonamids, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N(CH_3)(C_6H_5)$, ist die Möglichkeit des oben skizzierten Angriffes an einem der HAtome der Methylgruppe gegeben u. in der Tat konnten die zu erwartenden Spaltstücke, Toluol, Sulfit, Formaldehyd u. Anilin in geringen Mengen identifiziert werden. Im Falle der Verb. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2NH\cdot C_6H_5$ ist jedoch eine derartige Einw. ausgeschlossen u. es läßt sich nur eine Rk. des in **II** als „A“ bezeichneten Typus feststellen. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1305 bis 10.) TAUBE.

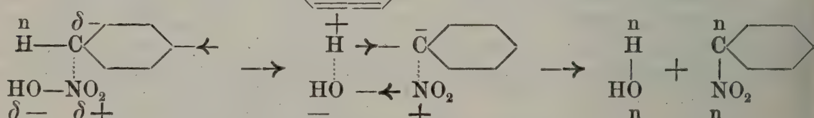
Christopher Kelk Ingold und **Edith Hilda Ingold**, *Die Natur der alternierenden Wirkung in Kohlenstoffketten.* V. *Eine Erörterung der aromatischen Substitution mit besonderer Berücksichtigung der betreffenden Wirkung der polaren und nicht polaren Dissoziation; und eine weitere Untersuchung der relativen Wirksamkeit des Sauerstoffs*

und Stickstoffs. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die Nitrierung des *Aceto-o-anisidids, ON-Diacetyl-o-aminophenols* u. *N-Methylaceto-o-anisidids* liefert die drei jeweilig möglichen isomeren Mononitroverbb. in den Verhältnissen, wie sie Formeln **I, II** u. **III** andeuten. Hieraus folgt, daß sowohl bei Betrachtung lediglich der Substitution in 4- u. 5-Stellung, wie auch der Gesamt-o,p-direktion sich die N-haltige Gruppe als die wirksamere erweist. Die Möglichkeit einer indirekten Substitution über den Aminowasserstoff wird durch **III** ausgeschlossen. Vff. schlagen zur Erklärung der bei obigen Rkk. auftretenden Verhältnisse Formeln **IV, V** u. **VI** vor, in denen $\delta+$ u. $\delta-$ Bruchteile einer Ladungseinheit, n Neutralität u. + u. — Ladungseinheiten bedeuten. (**VI** entspricht der Direktion eines negativen Ions nach o,p.) Die beginnende negative Polarisation der o- u. p-C-Atome würde ausreichen, um das positive Ende eines in beginnender Ionisation befindlichen Mol. (HNO_3 oder Cl) anzuziehen. Vff. nennen dieses Stadium „Direktionsprozeß" (vgl. **VII**). Weiter entsteht wegen der Tendenz des Wasserstoffs, mit OH oder Cl als negativer Bestandteil ein positives Ion zu bilden (vgl. vorst. Ref.) ein Viererring u. weiter das entsprechende Nitroderiv. Im Falle der m-Direktion tritt eine Wrkg. von Gruppen auf, welche die Tendenz besitzen, dem Kern Elektronen zu entziehen, wodurch das m-Wasserstoffatom in den Zustand der „beginnenden Ionisation" gerät. Die Verhältnisse lassen sich durch **VIII** darstellen. Eine notwendige Bedingung ist, daß in **IV** u. **V** das substituierte Atom ein solches ist, welches Tendenz zur B. eines positiven Ions zeigt u. sich unter den Bedingungen der Rk. als positives Ion entfernen läßt (z. B. H). Ähnlich ist in **VI** die Umlagerung nur möglich, wenn das verdrängte Atom (z. B. Cl) ein solches ist, welches zur B. negativer Ionen tendiert u. als solches von dem angewandten Reagens entfernt werden kann. Ähnlich läßt sich die Einführung des Hydroxyls in o,p-Stellung in Phenole durch elektrolyt. Oxydation erklären. Wenn die Anode ein Elektron vom Hydroxylion entfernt, entsteht ein neutrales, freies Radikal, welches das „beginnend negative" C-Atom der aromat. Verb. angreift. Auch hier kann **IV** (o,p-Substitution) in Wirksamkeit treten, nicht aber **V** (m-Substitution).

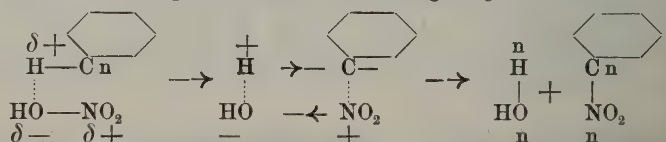


(Gesamt 88%) (Gesamt 71%) (Gesamt 73%)



VII 

Direktionsprozeß Umlagerung

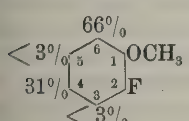
VIII 

Direktionsprozeß Umlagerung

Versuche: I. Nitrierung des Aceto-o-anisidids. Die Nitrierung des Acetanisidids in Essigsäureanhydrid mit HNO_3 (D. 1,5) bei 30—45° liefert a) dicke Prismen

vom F. 153—154°. — *5-Nitroaceto-o-anisidid*; b) seidenglänzende Nadeln vom F. 173,5 bis 175°. — *4-Nitroaceto-o-anisidid* u. c) Rosetten vom F. 129—131° — ein Gemisch der beiden Isomeren. 3-Nitro-ON-diacetyl-o-aminophenol (s. u.) liefert mit 2-n. NaOH verseift u. mit Dimethylsulfat methyliert *3-Nitroaceto-o-anisidid*, $C_9H_{10}O_4N_2$, aus A., F. 158—159°. Mit 20% HCl hieraus *3-Nitro-o-anisidin*, $C_7H_8O_3N_2$, aus A., F. 75—76°. Ferner aus 2,6-Dinitroanisol durch partielle Red. u. Acetylierung der Nitrobase *6-Nitroaceto-o-anisidid*, $C_9H_{10}O_4N_2$, aus Methylalkohol oder verd. Eg., F. 103—104°; *6-Nitro-o-anisidin*, $C_7H_8O_3N_2$, aus Lg., F. 67°. Die Nitrierung des Acetanisidids unter den oben erwähnten Bedingungen liefert nach der Trennung der Reaktionsprodd. 74% der 5-Nitro-, 13% der 4-Nitro- u. 1,5% der 3-Nitroverb. II. Nitrierung des O,N-Diacetyl-o-aminophenols. Die Verb. liefert mit konz. HNO_3 bei 2—4° nitriert *3,5-Dinitro-N-acetyl-o-aminophenol*, $C_8H_7O_6N_3$, aus W., F. 202°. Die Nitrierung in Essigsäureanhydrid bei 35° mit HNO_3 (D. 1,5) gibt ein Gemisch vom F. 140—160°, welches sich in zwei Fraktionen zerlegen läßt. Zur Identifizierung wurden synthetisiert: *3-Nitro-O,N-diacetyl-o-aminophenol*, $C_{10}H_{10}O_5N_2$, F. 183°; *3-Nitro-o-acetylaminophenol*, aus W., F. 169°; *4-Nitro-O,N-diacetyl-o-aminophenol*, $C_{10}H_{10}O_5N_2$, aus A., F. 183—184°; *4-Nitro-o-acetylaminophenol*, $C_8H_8O_4N_2$, aus A., F. 278° (Zers.); *5-Nitro-O,N-diacetyl-o-aminophenol*, F. 189°; *5-Nitro-o-acetylaminophenol*, aus A., F. 269° (Zers.). Die Nitrierung des Diacetylaminophenols unter obigen Bedingungen liefert 23% 3-Nitro- u. 48% 5-Nitroderiv. III. Nitrierung des N-Methylaceto-o-anisidids. Aus der sek. Base mit Essigsäureanhydrid *N-Methylaceto-o-anisidid*, $C_{10}H_{13}O_2N$, aus Ä. + Lg., F. 51—53°, Kp. 158—160°. Die Nitrierung mit rauchender HNO_3 in Essigsäureanhydrid liefert bei 35° a) *5-Nitro-N-methylaceto-o-anisidid*, $C_{10}H_{12}O_4N_2$, aus Ä., F. 119 bis 120,5°, b) *4-Nitro-N-methylaceto-o-anisidid*, $C_{10}H_{12}O_4N_2$, aus Bzl. + Lg., F. 126,5 bis 127,5° u. c) *3(6)-Nitro-N-methylaceto-o-anisidid*, $C_{10}H_{12}O_4N_2$, aus Ä., F. 105—106°. Mit konz. HCl *5-Nitro-N-methyl-o-anisidin*, $C_8H_{10}O_3N_2$, aus Methylalkohol oder PAe., F. 101—102° u. *4-Nitro-N-methyl-o-anisidin*, $C_8H_{10}O_3N_2$, aus PAe., F. 87°. Ferner aus 4-Nitroanisidin, CH_3J, u. Methylalkohol u. nachfolgendem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid die obigen 4-Nitroderivv., *Nitrosamin* des *4-Nitro-N-methyl-o-anisidins*, $C_8H_9O_4N_3$, aus Bzl. + Lg., F. 119—120°; als Nebenprod. *4-Nitro-N,N-dimethyl-o-anisidin*, $C_9H_{12}O_3N_2$, aus Lg., F. 38—39,5° u. unter Methylwanderung *4-Nitro-3(5)-methylaceto-o-anisidid*, $C_{10}H_{12}O_4N_2$, aus Bzl. + Lg., F. 127—128°. Die Nitrierung des N-Methylaceto-o-anisidids unter obigen Bedingungen liefert 64% des 5-Nitro-, 4% des 4-Nitro- u. 5% des 3-Nitroderiv. Ferner liefert N-Methyl-o-aminophenol vom F. 88° (nicht wie angegeben 80°) mit Essigsäureanhydrid *O,N-Diacetyl-N-methyl-o-aminophenol*, $C_{11}H_{13}O_3N$, Kp.$_2$ 160—170°, aus Ä. + Lg., F. 63—64°. Die Nitrierung der Verb. ist mit einer weitgehenden Oxydation verbunden. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1310—28.) Taube.

Eric Leighton Holmes und **Christopher Kelk Ingold**, *Die Natur der alternierenden Wirkung in Kohlenstoffketten. VI. Eine Untersuchung der relativen direktiven Wirksamkeit von Sauerstoff und Fluor in aromatischer Substitution.* (V. vgl. vorst. Ref.) *o-Fluoranisol* liefert bei der Nitrierung die durch nebenstehende Formel gegebenen Resultate. Es folgt, daß bzgl. der Direktionskraft Sauerstoff die größere Wirksamkeit ausübt, woraus sich die Reihe N > O > F ergibt.



Versuche: o-Anisidin liefert bei 0° diazotiert u. in alkal. Lsg. mit Piperidin zur Rk. gebracht, das *Diazopiperidid*, $C_{12}H_{17}ON_3$, aus Methylalkohol citronengelbe Prismen vom F. 30°. Dieses gibt 1 Stde. mit konz. wss. HF auf dem Wasserbade erhitzt u. die Reaktionslsg. in Alkali gegossen *o-Fluoranisol*, C_7H_7OF, Kp. 154—155° (Ausbeute 6% der Theorie). Die Nitrierung mit HNO_3 (D. 1,5) bei —10° liefert *4,6-Dinitro-2-fluoranisol*, $C_7H_5O_5N_2F$, aus A. gelbliche Nadeln vom F. 86—87°. Die

Nitrierung in Essigsäureanhydrid mit einer Lsg. von rauchender HNO_3 in demselben Lösungsm. liefert bei 0° Mononitrofluoranisol, $C_7H_6O_3NF$, Kp.₂ 114—116°. In dem Gemisch wurden *3-Nitro-* u. *5-Nitro-o-fluoranisol* auf Grund der Unbeständigkeit gegen $^1/_2$-n. Na_2CO_3 bestimmt, indem nach 3-std. Kochen das gesamte F ionisiert war. Aus dem unzers. Rest läßt sich durch Ausfrieren 4-Nitro-o-fluoranisol, aus Lg., F. 52—52,5° isolieren. Zum Vergleich aus 4-Nitro-o-anisidin über das *Diazopiperidid*, $C_{12}H_{16}O_3N_4$, aus A., Nadeln vom F. 95—96°, *4-Nitro-o-fluoranisol*, $C_7H_6O_3NF$, aus Lg., F. 52—53°. Ferner aus 2,6-Dinitrophenol über das Ag-Salz mit CH_3J Dinitroanisol, durch Red. mit H_2S 6-Nitro-o-anisidin, *Hydrochlorid*, F. 198°, wie oben das *Diazopiperidid* u. weiter *6-Nitro-o-fluoranisol*, $C_7H_6O_3NF$, $Kp._1$ 110°. Durch Red. des nach der F-Best. (s. o.) verbleibenden Restes mit $SnCl_2$ ein Gemisch der o- u. p-Anisidine, in welchem sich durch therm. Analyse der Hydrochloride u. Acetate das Verhältnis der Komponenten bestimmen läßt. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1328—33. Leeds, Univ.) Tau.

Leonard James Goldsworthy, *Die Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Äthyljodid und den Natriumsalzen verschiedener substituierter Phenole in äthylalkoholischer Lösung.* Vf. untersucht die Reaktionsgeschwindigkeiten der Umsetzung von C_2H_5J mit Na-Salzen verschiedener Phenole. Die Verss. wurden mit alkoh. halbn. Lsgg. bei 42,5° ± 0,1 ausgeführt u. durch Titration des unverbrauchten Na-Phenolats verfolgt. Die Werte für $k \times 10^5$ sind:

Phenol	702	*p-Chlorphenol*	393
p-Kresol	918	*o-Chlorphenol*	334
m-Kresol	810	*m-Chlorphenol*	278
o-Kresol	726	*2,4-Dichlorphenol*	196

Mit Ausnahme des Na-o-Kresolats verläuft die Reaktionsfähigkeit der Phenolate mit C_2H_5J in der umgekehrten Reihenfolge wie die Ionisation. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1254—56. Rangoon, Univ.) Taube.

K. Kafuku und **N. Itikawa**, *Oxydation von Isosafroeugenol zu Safrovanillin.* (Vgl. Kafuku, Journ. Pharm. Soc. Japan **1925**. No. 521. 1; C. **1926**. I. 69.) Das l. c. beschriebene *Isosafroeugenol* wird wie folgt zu einem Aldehyd $C_9H_{10}O_3$ abgebaut, den Vff. *Safrovanillin* nennen: In die Chlf.-Lsg. unter Eiskühlung 5—10%ig. Ozon einleiten, bis die Lsg. beim Verdunsten keine Krystalle mehr liefert. Einengen, mit K_4FeCy_6-Lsg. auf 50—70° erwärmen, mit verd. H_2SO_4 ansäuern, mit Chlf. ausschütteln, der Chlf.-Lsg. Aldehyd mit Bisulfitlsg. entziehen, letztere mit Säure zerlegen, Rohprod. im Vakuum sublimieren. Krystalle, F. 125°, von Vanillingeruch. *Oxim*, F. 181—183°. *Semicarbazon*, F. 202—203°. (Journ. Pharm. Soc. Japan **1926**. No. 531. 34—35.) Lb.

M. Henze, *Eine neue Umsetzung zwischen Chloressigsäure, Cyankalium und Benzaldehyd.* Vf. hat gefunden, daß aus genannten Agenzien unter gewissen Bedingungen nicht — wie bei Verwendung von Bromessigsäure — α-Cyanzimtsäure entsteht, sondern ein Gemisch von Substanzen, deren Konst. bisher noch nicht geklärt werden konnte. Man neutralisiert 45 g Chloressigsäure in 90 g W. mit $NaHCO_3$, gibt 31,5 g KCN u. 27,5 g Benzaldehyd zu u. schüttelt. Nach beendigter Rk. trennt man das dicke, gelbe Öl von der wss. Schicht, löst es in W. u. fällt mit HCl, wobei sich CO_2 u. wenig HCN entwickeln. Der getrocknete Nd. liefert aus CH_3OH *Verb. A* in glasglänzenden Prismen. Weitere Reinigung aus CH_3OH oder Essigester, auch Eg. u. Aceton, mit denen zusammen A teilweise krystallisiert. Aus W. erhält man wasserfreie Nädelchen vom Zers.-Punkt 167° u. der wahrscheinlichen Formel $C_{20}H_{17}O_2N_3$. A ist eine einbas. Säure u. gibt zum Teil wl., gut krystallisierende Salze (NH_4, Co, Ni, Cu, Ag). $HgCl_2$,K_4FeCy_6 u. K_3FeCy_6 fällen nicht, wohl aber $HgSO_4$ u. $FeCl_3$. Die Ndd. werden infolge Oxydation rotbraun. A gibt rote Fichtenspanrk., mit $NaNO_2$ in saurer Lsg. gelbroten Nd., mit Oxydationsmitteln in schwach saurer Lsg. roten, in Amylalkohol l. Farbstoff, entfärbt $KMnO_4$. *NH_4-Salz*, Nädelchen, Zers. bei 138°, wl., charakterist. *Anilinsalz*, $C_{20}H_{17}O_2N_3$,

C_6H_7N, Nädelchen aus alkoh. Lsg., F. 173°. Mit NH_2OH gibt A Nädelchen, F. 152°. — Verseifung von A mit sd. 25%ig. H_2SO_4 ergibt eine Säure, der vielleicht Formel $C_{20}H_{16}O_3N_2$ zukommt, Prismen aus Ä. u. Chlf., F. 185°. — Beim Erhitzen auf 160—170° verliert A CO_2 u. liefert zwei Substanzen von der Formel $C_{19}H_{17}N_3$. Trennung mit sd. Ä. Der unl. Teil bildet Krystalle aus CH_3OH, F. 238°, der l. Teil Nädelchen, F. 176°. Beide geben Fichtenspan- u. Nitritrk. wie A u. sind unl. in Säuren u. Alkalien. — Oxydation von A mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. gab außer Benzoesäure bisher nur rote Schmieren. — Mit Zn-Staub in sd. Eg. liefert A zwei O-freie Red.-Prodd. Aus Eg., dann Essigester erhält man *Verb. R_1* (mit 77,06% C, 5,8% H, 17,4% N), F. 168—169°, unl. in Ä., zl. in CH_3OH, unl. in Alkalien u. Säuren, gibt intensive Fichtenspanrk. Aus den Eg.- u. Essigestermutterlaugen *Verb. R_2* (mit 80,3% C, 5,6% H, 15,8% N), seidige Nädelchen aus CH_3OH, F. 227°, gibt Fichtenspanrk. — R_1 u. R_2 liefern bei der alkal. Verseifung als Hauptprod. eine Säure von der wahrscheinlichen Formel $C_{17}H_{16}O_3$, Nädelchen aus Chlf., dann Ä., schließlich W., F. 158°, swl. in W. Reduziert $KMnO_4$, Ag- u. Fehlingsche Lsg., gibt keine $FeCl_3$-Rk. Ag-Salz unl. in W., ll. in A. Cu-Salz blau. *Oxim*, Zers. bei 180°, unl. in W., sll. in A. Legalsche Rk. positiv. Es dürfte eine Ketonsäure vorliegen. Aus den Chlf.-Mutterlaugen wurde noch eine Säure, Prismen aus verd. CH_3OH, F. 152°, isoliert. Ferner ist noch ein Prod. vorhanden, das sich durch eine tiefviolette $FeCl_3$-Rk. auszeichnet. R_2 gab außerdem kleine Mengen einer Säure vom F. 173° (Zers.).

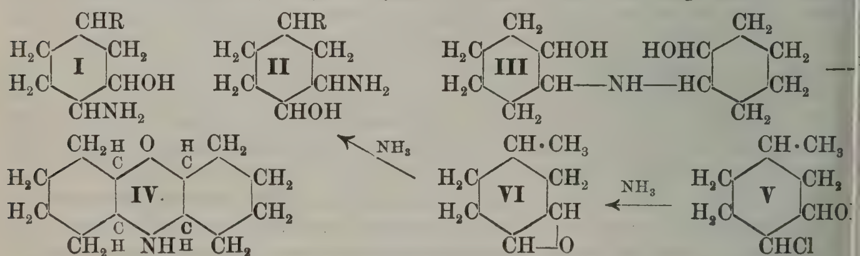
Die methylalkoh. Mutterlauge von A wird nach Zusatz von mehr CH_3OH mit Anilin versetzt u. erwärmt. Es scheidet sich ein Krystallbrei aus. Aus der Mutterlauge desselben werden noch etwas A in Form des NH_4-Salzes u. zwei Nebenprodd. (vgl. unten) isoliert. Genannter Krystallbrei ist die *Anilinverb. B*, jedoch kein einfaches Anilinsalz, da sie aus Eg. unverändert krystallisiert u. auch von Alkalien, in denen sie ll. ist, nicht verändert wird. Nädelchen aus A. u Essigester, F. 169° unter Aufschäumen, kaum l. in h. W. (dabei Zers.), rote Fichtenspanrk. Gibt dieselben Analysenzahlen wie das Anilinsalz von A, ist aber von diesem durchaus verschieden. Wird von konz. HCl, besser verd. H_2SO_4 + etwas A. unter Anilinabspaltung zers., wobei dieselbe Säure wie bei der sauren Verseifung von A entsteht. Auch die Red. der Anilinverb. B mit Zn-Staub u. Eg. liefert die obigen Verbb. R_1 u. R_2, allerdings hauptsächlich R_2. — Oben erwähnte Nebenprodd. werden durch Essigester getrennt. Das eine (mit 83,4% C, 6,05% H, 11,8% N) bildet Krystalle, F. 193°, wl., ohne Fichtenspanrk., das andere perlmutterglänzende Blättchen aus Essigester oder CH_3OH, F. 198°, mit Fichtenspanrk. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 212—24. Innsbruck, Univ.) Lb.

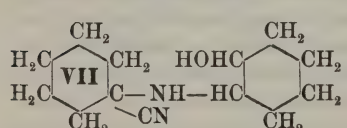
A. Kötz und **Paul Merkel**, *Zur Kenntnis hydroaromatischer Alkamine.* (Vgl. Kötz u. Richter, Journ. f. prakt. Ch. [2] **111**. 373; C. **1926**. I. 1641.) Vff. studierten den Rk.-Verlauf der B. von Amino-2-cyclohexanolen-1 aus Oxyden bezw. Chlorhydrinen u. Ammoniak u. führten die bei obiger Rk. als Nebenprod. entstandenen Dioxy-2,2'-dicyclohexylamine in eine *Morpholinbase* (IV) über. Ferner wurden Derivv. durch Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch Reste aromat. Säuren u. des H_2 der NH_2-Gruppe durch Alkyle hergestellt, sowie als Derivv. des Cyan-1-cyclohexanol-1: *N-Cyclohexylcyclohexancyan-1-amin-1*, *N-o-Oxycyclohexylcyclohexancyan-1-amin-1* (VII) u. *Piperidyl-1-cyan-1-cyclohexan.*

Zur Entscheidung der Frage, ob bei der B. von Aminocyclohexanolen aus Chlorcyclohexanolen direkte Substitution (B. von Methyl-1-amino-4-cyclohexanol-3 [I]) oder intermediäre B. des Oxyds stattfindet, wurde Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3 mit NH_3 umgesetzt. Aus Methyl-1-cyclohexenoxyd-3,4 entstand mit NH_3 *Methyl-1-amino-3-cyclohexanol-4* (II). Da diese Verb. auch ausschließlich bei obiger Umsetzung entstand, dürfte die Rk. über das Oxyd verlaufen (V, VI, II). Bei der Umsetzung von Methyl-1-cyclohexen-3,4 mit HClO wurden raumisomere *Methyl-1-chlor-4-cyclohexanole-3* erhalten (vgl. Godchot u. Bedos,

C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1184; C. **1924**. II. 185). Die am Stickstoff sub stituierten Oxyamine ließen sich am besten durch Addition von Dialkylaminen a Cyclohexenoxyd erhalten. Die Veresterung mit aromat. Säuren ließ sich nur mi Säurechlorid (EINHORN, LIEBIGS Ann. **371**. 125 [1909]) erzielen, da die Prodd. gege konz. H_2SO_4 unbeständig waren. Aus bzl. oder äth. Lsg. fielen zuerst die Chlor hydrate der Aminoalkohole aus, während EINHORN gleich den salzsauren Este erhielt. Vermutlich verbindet sich der HCl erst mit dem in seiner Basizität durc Eintritt der Benzoylgruppe noch nicht geschwächten Aminoalkohol, bis nach desse vollendeter Ausfällung das C_6H_5COCl auch das ausgefällte Chlorhydrat verestert Diese Ansicht wurde durch Chlorgehaltsbestst. des Nd. bestätigt, da der Cl-Gehal innerhalb weniger Stdn. von dem für Aminoalkoholchlorhydrat auf den für Ester chlorhydrat berechneten abnahm. Die Ester ließen sich ferner — zum Teil vorteil hafter — durch Einw. der Chloride aromat. Carbonsäuren auf die Chlorcyclohexanol u. Umsetzung der Ester der Chloralkohole mit sek. Aminen erhalten. Die Este wirkten schon in relativ geringer Menge lokalanästhetisch. Um die noch vorhanden Reizwrkg. infolge der schwach sauren Rk. des Chlorhydrats des Benzoylesters de Dimethylamino-2-cyclohexanols-1 auszuschalten, wurde Dimethylamino-2-cyclohexa nol-1 mit p-Nitrobenzoesäurechlorid umgesetzt u. das Rk.-Prod. mittels aktivierter Al oder katalyt. zu *Dimethylamino-2-cyclohexanol-p-aminobenzoesäureester-1* reduziert Die direkte Veresterung u. auch die Umesterung des p-aminobenzoesauren Methyl mit Dimethylamino-2-cyclohexanol-1 sowie die Red. mit Sn + HCl hatten versagt

Die Kondensation des 2,2'-Iminoglykols (**III**), das in 2 isomeren Modifikationen be steht, gelang nur mit konz. H_2SO_4 zu einem einzigen *Dicyclohexanmorpholin* (**IV** dessen Chlorhydrat mit J·KJ orangerote, mit Tanninlsg. u. $HgCl_2$ weiße Fällun gibt. Mit Essigsäureanhydrid bei 100° unter Druck gab das 2,2'-Iminoglykol da *Triacetat des Dioxydicyclohexylamins*. Die aus Cyclohexanoncyanhydrin u. primäre bezw. sek. Aminen entstandenen 1,1-Aminonitrile sind schön krystallisierende Verbb deren CN-Gruppe sich nur äußerst schwer verseifen läßt. *N-Cyclohexylcyclohexa cyan-1-amin-1* u. *Piperidyl-1-cyan-1-cyclohexan* ließen sich überhaupt nicht verseifen





Aus letzterem entstand mit konz. k. H_2SO_4 nu das Säureamid. Wurde die Verseifung in w. al Lsg. bezw. mit w. Säuren vorgenommen, so wurd es unter Entw. von Blausäure aufgespalten, wah scheinlich unter intermediärer B. eines Oxyamin das sofort in Cyclohexanon u. Piperidin zerfäll

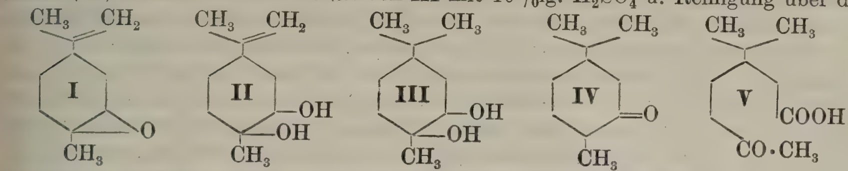
V e r s u c h e: Von den beiden raumisomeren *Methyl-1-chlor-4-cyclohexanolen-3* (tritt dasjenige vom $Kp._{13}$ 98—101° stets in größerer Menge auf. Das andere Isome hatte $Kp._{13}$ 93—96°. — *Methyl-1-amino-3-cyclohexanol-4*, $C_7H_{15}ON$, aus Methyl- chlor-4-cyclohexanol-3 in alkoh. Lsg. mit stärkstem wss. NH_3 in einer Druckflascl bei 100° (2 Stdn.). Dicke, schleimige, unangenehm riechende Fl., die sich an Luft Licht schnell zers. (Dunkelfärbung). $Kp._{15}$ 122—124°. Ausbeute 45%. Das Chlo hydrat konnte nur ölig erhalten werden. Wurde bei der Darst. der Base mit abs.

gearbeitet, so verharzte der größte Teil, da durch die wasserentziehende Kraft des A. ungesätt. Amine entstanden, die sich bei höherer Temp. harzig polymerisierten. Die auch bei der Vakuumdest. vermutlich in geringem Umfang erfolgte W.-Abspaltung ließ sich durch Dampfdest. umgehen. Das *Chlorhydrat* dieser reineren Base krystallisierte u. hatte F. 131°. — *Diäthylamino-2-cyclohexanol-1*: Kp.$_{760}$ 225—227° (Brunel, Ann. Chim. et Phys. [8] **6**. 260 [1905]: 230°), D.$^{20}{}_4$ 0,929, Kp.$_{10}$ 97—98°, *Benzoylester*, $C_{17}H_{25}O_2N \cdot H_2O$, Krystalle aus verd. A. F. 36°. Das Krystallwasser wird über H_2SO_4 im Exsiccator nicht abgegeben. — *Dimethylamino-2-cyclohexanol-1*, $C_8H_{17}ON$, aus Cyclohexenoxyd u. Dimethylamin in A. (12 Stdn. bei 100°). Kp. 198°, wl. in W., l. in A., Ä., Bzl. D.$^{20}{}_4$ 0,954. *Chlorhydrat*, $C_8H_{18}ONCl$, Krystalle aus A. + Ä., F. 183—184°. — *Acetylester des Chlor-2-cyclohexanols-1*, $C_8H_{13}O_2Cl$, aus Chlor-2-cyclohexanol-1 u. Acetylchlorid in abs. Bzl. unter Zusatz von K_2CO_3 oder $BaCO_3$. Beständiges, wasserklares Öl von angenehmem Geruch, Kp.$_{13}$ 99—101°. Ausbeute 70%. — *Benzoesäureester des Chlor-2-cyclohexanols-1*, $C_{13}H_{15}O_2Cl$, kleine Blättchen aus verd. A., F. 120—121°, l. in A., Ä. u. Bzl., fast unl. in W. Ausbeute 70%. — *Chlor-2-cyclohexanol-p-nitrobenzoesäureester-1*, $C_{13}H_{14}O_4NCl$, Krystalle aus verd. A., F. 240° (Zers.), Ausbeute 70%. — *Diäthylamino-2-cyclohexanolbenzoesäureester-1*, aus Chlor-2-cyclohexanolbenzoesäureester-1 u. Diäthylamin erhalten, zeigte, wie oben, F. 36°. — *Dimethylamino-2-cyclohexanolbenzoesäureester-1-chlorhydrat*, $C_{15}H_{22}O_2NCl$, Darst. wie bei vorst. Verb. (Druckflasche, 5 Stdn. bei 100°), Ausbeute 60%, oder besser aus Dimethylamino-2-cyclohexanol-1 u. Benzoylchlorid in abs. Bzl. Krystalle aus A. + Ä., F. 190°. Mit wss. KOH verseifbar (6 Stdn. Rückfluß). — *Dimethylamino-2-cyclohexanol-p-nitrobenzoesäureester-1*, $C_{15}H_{20}O_4N_2$, nach Einhorn erhalten, Zers. des Chlorhydrats mit wss. K_2CO_3. Derbe, schwach gelb gefärbte Krystalle aus Lg. F. 80—81°. *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{21}O_4N_2Cl$, Krystalle aus Ä. + A., F. 226° (Zers.). Rohausbeute 90%. Beim Umkrystallisieren des freien Esters aus CH_3OH tritt Umesterung ein unter B. von p-Nitrobenzoesäuremethylester (F. 96°). — *Dimethylamino-2-cyclohexanol-p-aminobenzoesäureester-1-dichlorhydrat*, $C_{15}H_{24}O_2N_2Cl_2$, Krystalle aus A., F. 220° (Aufschäumen). Die wss. Lsg. ist hydrolyt. gespalten. *Monochlorhydrat*: Krystalle, F. 210—211°. — *Benzoylverb. des Dimethylamino-2-cyclohexanol-p-aminobenzoesäureesters-1*, $C_{22}H_{26}O_3N_2$, aus dem Dichlorhydrat nach Schotten-Baumann, Krystalle aus Essigester od. A. Scheidet sich zunächst immer ölig ab. F. 150—153°. — *Triacetat des 2,2'-Dioxydicyclohexylamins*, $C_{18}H_{29}O_5N$, feine Krystallnadeln aus PAe. + Ä., F. 134°, aus Dioxydicyclohexylamin (F. 153°) u. Essigsäureanhydrid (Druckflasche, 5 Stdn. bei 100°). — *Dicyclohexanmorpholinchlorhydrat*, $C_{12}H_{22}ONCl$, derbe Krystalle aus Ä.-A., F. 208°. *Nitrosoverb.*, $C_{12}H_{20}O_2N_2$, Krystallblättchen, F. 119°. — *N-Cyclohexylcyclohexancyan-1-amin-1*, $C_{13}H_{22}N_2$. Die Darst.-Methode von von Walther (Journ. f. prakt. Ch. [2] **93**. 119; C. **1916**. II. 224) versagte völlig. Es genügte, Cyclohexanoncyanhydrin u. Cyclohexylamin zusammen stehen zu lassen. Blättchen aus Lg., F. 63—64°, Ausbeute 75%. *Chlorhydrat* (äth. Lsg. + HCl-Gas), $C_{13}H_{23}N_2Cl$, F. 104°. — *N-o-Oxycyclohexylcyclohexancyan-1-amin-1*, (**VII**) $C_{13}H_{22}N_2O$, die Komponenten mußten 2 Stdn. erhitzt werden (Rückflußkühler). Feine Nädelchen aus Lg., F. 80—81°. Trotz des hohen F. monomolekular. Ausbeute 77%. Besser aus salzsaurem Amino-2-cyclohexanol-1, Cyclohexanon u. KCN in verd. A. *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{22}N_2O \cdot 2\,HCl$, F. 147°. — *N-o-Oxycyclohexylcyclohexanamin-1-carbonsäure-1*, $C_{13}H_{23}O_3N$, in geringer Ausbeute aus dem Nitril mit konz. HCl (Druckflasche, 100°, 6 Stdn.), Krystalle aus h. W., F. 224° (geschlossenes Röhrchen). — *Piperidyl-1-cyan-1-cyclohexan*, $C_{12}H_{20}N_2$, mit fast 100% Ausbeute nach der Cyankalimethode (s. o.), schuppenförmige Krystalle, F. 59°, l. in PAe. *Chlorhydrat*, F. 217° (Zers.). — *Piperidyl-1-cyclohexancarbonsäure-1-amid*, $C_{12}H_{22}ON_2$, durch Stehenlassen (2 Tage) vorst. Verb. mit konz. H_2SO_4, feine Nädelchen, F. 91°. Nach Beauveault leicht verseifbar. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 49—76. Göttingen, Univ.) Harms.

Hans Meerwein, *Über die Oxydationsgeschwindigkeit ungesättigter Verbindungc durch Benzopersäure.* Nach Versuchen von **Alfred Ogait**, **Waldemar Prang** un **Arthur Serini**. In den meisten Fällen verläuft, wenigstens bei den einfach ungesätt Verbb., die Oxydation mit Benzopersäure ohne Nebenrkk., die die quantitative Best stören, indem für jede Doppelbindung ein Atom O bzgl. ein Mol. Benzopersäure ve braucht wird (vgl. Nametkin u. Brüssow, Journ. f. prakt. Ch. [2] **112**. 169; C. **1926** I. 2457). Eine Ausnahme machen anscheinend die unsymmetr. substituierten Äthylene $R_2C = CH_2$. So wurde bei der Oxydation des *Camphens* u. *α-Fenchens*, wenn sie übe mehrere Tage fortgesetzt wird, stets ein geringer Mehrverbrauch an Benzopersäur (bis zu 20%) festgestellt, der sich nicht auf Beimischung zweifach ungesätt. Terpen zurückführen ließ. Es ist daher erforderlich, bei der quantitativen Best. dieser Kohlen wasserstoffe nach etwa 12 Stdn. abzubrechen. Dies bringt eine gewisse Unsicherhei in die Best., so daß es nicht möglich war, die Frage nach dem Tricyclengehalt ve schiedener Camphenpräparate bzgl. nach dem sich unter bestimmten Bedingunge einstellenden Gleichgewicht zwischen *Camphen* u. *Tricyclen* mit Sicherheit zu beant worten. Daß es sich um eine anormale Nebenrk. handelt, dafür spricht auch das Verh des asymmetr. Diphenyläthylens u. seiner Derivate, die ebenso wie die Enole (*Benzoyl aceton*) bei der Oxydation mit Benzopersäure glatt 2 Atome O pro Molekül verbrauchen u. zwar ohne deutlich erkennbare Geschwindigkeitsabstufung. Das *α,α-Diphenyl propylen*, $(C_6H_5)_2C = CH \cdot CH_3$, verbraucht dagegen nur 1 Atom O. Die Oxydations geschwindigkeit isomerer ungesätt. Verbb. durch Benzopersäure ist teilweise seh verschieden, so daß es in einzelnen Fällen möglich ist, die Isomeren annähernd quanti tativ nebeneinander zu bestimmen. Dies gilt für die *Propenyl-* u. *Allylbenzole* u. dere Substitutionsprodd., von denen die ersteren die weitaus größere Oxydationsgeschwindig keit aufweisen. Es wurden die Oxydationsgeschwindigkeiten der Isomerenpaare *Eugenol* u. *Isoeugenol*, *Safrol* u. *Isosafrol*, sowie einer Mischung gleicher Teile *Eugen* u. *Isosafrol* ermittelt. Aus dem Kurvenverlauf letzteren Gemisches kann man de Gehalt beider Isomeren angenähert entnehmen. Auch für die Oxydations geschwindigkeit der Terpene bestehen sehr große Unterschiede. Von de bicycl. Terpenen wird *Pinen* bei weitem am schnellsten oxydiert. Dann folge mit annähernd gleicher Geschwindigkeit *Camphen* u. *α-Fenchen*. Überraschend langsa wird *Bornylen* oxydiert. Die Oxydationsgeschwindigkeit durch Benzopersäure läß sich daher zur Charakterisierung der Terpene u. besonders zur Prüfung auf Reinhe u. Einheitlichkeit heranziehen. Beim Studium der Oxydation des *Limonens* durc Benzopersäure in Chlf. u. CCl_4 ergab sich, daß die beiden Doppelbindungen mit sehr ve schiedener Geschwindigkeit oxydiert werden. Durch vorsichtige, partielle Oxydatio entsteht das Oxyd I, das durch Hydratation mit verd. H_2SO_4 Glykol II liefert. Dies gibt beim Hydrieren III u. bei darauffolgender H_2O-Abspaltung IV. Bei der Oxydatio mit Chromsäure liefert III die Säure V. — Weiterhin wurden die Oxydationsgeschwindig keiten des *α-Terpineols* u. des *$\Delta^{8,9}$-Menthen-1,2-diols* ermittelt. Es ergab sich, da die Kerndoppelbindungen sehr viel rascher oxydiert werden, als die in der Seite kette enthaltenen Äthylenbindungen. Vf. weist noch darauf hin, daß Wassersto u. Sauerstoff sich bei der partiellen Red. u. Oxydation des Limonens nicht an dieselb sondern an verschiedene Doppelbindungen addieren.

Versuche. *Bornylen*. Darst. durch 6-std. Erhitzen von *Bornylchlorid* m 10%ig. K-Amylat auf 230°. Enthält noch etwa 10% eines Terpens, wahrscheinlic Camphen. Reinigung erfolgte durch partielle Oxydation mit Benzopersäure in E bei 0°. Erstarrungspunkt 112,5°, Kp. 146—147° zweimal über Na destilliert. Enthä vielleicht noch geringe Mengen Tricyclen. — *Limonen-1,2-oxyd*, $C_{10}H_{16}O$ (I). Durc Oxydation von Limonen in Chlf. bei 6—10° mit Benzopersäure. Farbloses, dünnf Öl von fruchtartigem Geruch. $Kp._{14-15}$ 82—84°, $D.^{20}_4$ 0,929, $n_D^{20} = 1{,}469\,72$, $[\alpha]_D^{20} = +67{,}37°$. — *$\Delta^{8,9}$-Menthen-1,2-diol* (*Limonen-1,2-glykol*) (II). Durch 6-std. Schüttel

von I mit der 5-fachen Menge 1⁰/₀ig. H_2SO_4. Ausbeute 65⁰/₀. Rhombische Krystalle aus CCl_4, F. 72,5—73⁰. — *Menthan-1,2-diol* (III), $C_{10}H_{20}O_2$. Durch katalyt. Hydrierung von II in Ggw. von Pt. Rhomb. Krystalle aus CCl_4, F. 89—89,5⁰. — *d-Tetrahydrocarvon* (IV). Durch 10-std. Kochen von III mit 10⁰/₀ig. H_2SO_4 u. Reinigung über das



Semicarbazon (F. 195—197⁰). Kp. 219,5⁰, $D.^{20}_4$ 0,9025, $n_D^{20} = 1,4545$, $[\alpha]_D^{20} = +18,02^0$. — *l-Tetrahydrocarvon.* Durch Hydrieren von *d-Carvon.* Kp. 220,5⁰, $D.^{20}_4$ 0,9022, $n_D^{20} = 1,4538$, $[\alpha]_D^{20} = -19,12^0$; *Semicarbazon*, F. 196—197⁰. — *d,l-Tetrahydrocarvon.* Durch Mischen der beiden opt.-akt. Formen. *Semicarbazon*, F. 172—173⁰. — *β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäure* (V). Durch Oxydation von III mit Chromsäureanhydrid in Eg. bei 50—60⁰. *Semicarbazon*, $C_{11}H_{21}O_3N_3$, verfilzte Nädelchen aus A., F. 162—164⁰. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 9—29. Königsberg, Univ.) KIND.

F. Salmon-Legagneur, *Über die Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf α-Camphernitrilsäuremethylester.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 790; C. **1926**. I. 3399 u. vorangehend.) *α-Camphernitrilsäuremethylester* liefert mit 4 Moll. C_2H_5MgBr in Ä. ein krystallisiertes u. ein öliges Prod. Ersteres ist *α-Äthylidencamphidon*, $C_{12}H_{19}ON$ (I.), F. 206⁰, $[\alpha]_D^{16} = +11^0\,16'$ in absol. A., wl. in Ä., l. in verd. Säuren. Gibt bei

I. $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C:CH\cdot CH_3 \\ >NH \\ CO \end{matrix}\right.$ II. $C_8H_{14}<\begin{matrix} CN \\ CH(OH)\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ III. $C_8H_{14}<\begin{matrix} CN \\ C(OH)(C_2H_5)_2 \end{matrix}$

der CrO_3-Oxydation Camphersäure u. Essigsäure. *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{20}ONCl$, mit HCl-Gas, F. 230—235⁰. — *N-Benzylderiv.*, $C_{19}H_{25}ON$. Aus I. mit NH_2Na, dann $C_6H_5\cdot CH_2Cl$. F. 140—141⁰, $[\alpha]_D^{18} = +43^0\,46'$ in absol. A. Oxydation liefert Camphersäure, Essigsäure u. Benzylamin. — *N-Allylderiv.*, $C_{15}H_{23}ON$, F. 125—126⁰, $[\alpha]_D^{21} = +67^0 34'$ in absol. A. — *Dibromid*, $C_{12}H_{19}ONBr_2$. In Chlf. Zers. sich beim Erhitzen. — Die B. von I. dürfte wie folgt zu erklären sein:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix} CN \\ CO_2CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{+\,C_2H_5MgBr} C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C\lessdot\begin{matrix} C_2H_5 \\ N\cdot MgBr \end{matrix} \\ CO_2CH_3 \end{matrix}\right. \xrightarrow{-\,CH_3O\cdot MgBr} C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C\cdot CH_2\cdot CH_3 \\ >N \\ CO \end{matrix}\right. \longrightarrow I.$$

Das ölige Rk.-Prod. (vgl. oben) liefert bei der Vakuumdest.: 1. *Campherimid*, dessen B. bisher nicht zu erklären ist. — 2. *1-[1'-Propylol]-1,2,2-trimethyl-3-cyancyclopropan*, $C_{12}H_{21}ON$ (II.), $Kp._{18}$ 185—187⁰, F. 79—80⁰, $[\alpha]_D^{18} = +63^0\,54'$ in absol. A. *p-Nitrobenzoylderiv.*, $C_{19}H_{24}O_4N_2$, F. 112—113⁰. Die B. von II. ist eine Folge davon, daß sich das CO_2CH_3 im α-Camphernitrilsäureester an einem tertiären C befindet (vgl. dazu LEROIDE, Ann. de Chimie [9] **16**. 366. 382; C. **1922**. I. 1334). Die Entw. von Äthylen bei der ursprünglichen Rk. ist auf die B. von II. zurückzuführen. — 3. I. — Das n. Rk.-Prod. III. wurde nicht aufgefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 65—67.) LINDENBAUM.

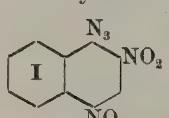
René Delaplace, *Über die Darstellung des Cäsiumeosinats.* Man stellt nach dem Verf. von HACKSPILL metall. Cs dar, indem man eine Mischung von 2 Moll. CsCl u. 1 Atom Ca in einem in ein Rohr aus Pyrexglas eingeschlossenen Stahlrohr auf dem Knallgasgebläse im Vakuum erhitzt. Das Cs dest. in eine Ampulle über, die man verschließt. Zur Überführung in CsOH wird die Ampulle geöffnet u. in so viel W. geworfen, daß sie nicht untersinkt. Andererseits bereitet man aus Na- oder K-Eosinat u. verd. titrierte Säure freies Eosin, setzt es im Überschuß zu der CsOH-Lsg. u. dampft das Filtrat ein, wobei *Cäsiumeosinat* krystallisiert zurückbleibt. — Die Rückstände

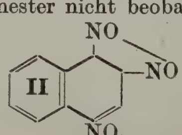
im Stahl- u. Glasrohr (Gemisch von Cs, Ca, CsCl u. $CaCl_2$) werden in verd. HCl gel., darauf das CsCl vom $CaCl_2$ getrennt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 69—70.) Lb.

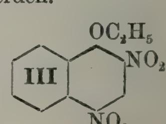
Robert Knoll, *Über die Oxydation von Sulfiden zu Sulfoxyden.* Die Darst. von Sulfoxyden erfolgte bisher durch Oxydation der Sulfide mit HNO_3, H_2O_2 oder K-Dichromatschwefelsäure. Die Oxydation mit HNO_3 führt meist nicht zu einheitlichen Rk.-Prodd. Bei Verwendung von K-Dichromatschwefelsäure tritt weitgehende Verharzung ein. H_2O_2 scheint günstiger zu wirken. Vf. fand, daß die Oxydation mit Chromsäure-Eg., selbst bei Verwendung der doppelten zur Oxydation erforderlichen Menge in allen Fällen nur bis zum Sulfoxyd führt, während bei der Oxydation mittels H_2O_2 in Eg. die Rk. manchmal ausbleibt oder auch bis zum Sulfon vorschreitet.

Versuche. *Diphenylmethylphenylsulfid*, $C_{19}H_{16}S$. Aus *Diphenylmethylbromid* u. *Thiophenol* bei 60—70°. Weiße, verfilzte Nadeln aus A., F. 82°, ll. in Bzl. u. h. A., l. in k. A. — *Diphenylmethylphenylsulfoxyd*, $C_{19}H_{16}OS$. Durch Oxydation des Sulfids mit Chromsäure-Eg. Weiße Nadeln aus A., F. 139°. — *Diphenylmethylphenylsulfon*, $C_{19}H_{16}O_2S$. Bei der Oxydation des Sulfids mit H_2O_2 oder $KMnO_4$. Weiße Nadeln, F. 188°. — *Diphenylmethyl-α-naphthylsulfid*, $C_{23}H_{18}S$. Durch Erwärmen von *Diphenylmethylbromid* u. *α-Thionaphthol*. Weiße Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 77°, ll. in Bzl. u. h. A., l. in PAe. u. k. A. — *Diphenylmethyl-α-naphthylsulfoxyd*, $C_{23}H_{18}OS$. Durch Oxydation des Sulfids mit Chromsäure-Eg. oder H_2O_2. Weiße, längliche Blättchen aus A., F. 128°. — *Triphenylmethylphenylsulfid*, $C_{25}H_{20}S$. Durch Erwärmen von *Triphenylchlormethan* mit *Thiophenol* auf dem Wasserbade. F. 105—106° aus A. umkrystallisiert. Wird von H_2O_2 nicht angegriffen. — *Triphenylmethylphenylsulfoxyd*, $C_{25}H_{20}OS$. Aus dem Sulfid mit Chromsäure-Eg. Derbe Prismen aus A., F. 163°, ll. in h. Bzl. u. A., l. in k. A. — *Phenylsulfid.* Liefert bei der Oxydation mit H_2O_2 das *Sulfon* (F. 127°), mit Chromsäure das *Sulfoxyd* (F. 71°). — *Benzylsulfid.* Gibt mit H_2O_2 oder Chromsäure das *Sulfoxyd* (F. 135°). — *Amylsulfid.* Mit H_2O_2 oder Chromsäure entsteht das *Sulfoxyd* (F. 35—37°). — *α,α-Dinaphthylsulfid.* Reagiert nicht mit H_2O_2, mit Chromsäure unter B. des *Sulfoxyds* vom F. 165°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 40—45. Erlangen, Univ.) Kindscher.

Ernst Müller und **Karl Weisbrod**, *Über 2,4-Dinitronaphthyl-1-azid.* (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **111**. 307; C. **1926**. I. 1546.) *Na-Azid* wirkt auf halogensubstituierte aromat. Verbb. nur dann ein, wenn das Halogenatom im Kern sehr beweglich ist, was durch die Anwesenheit weiterer Substituenten im Kern erreicht wird. Merkwürdigerweise wird im *1-Chlor-2,4-dinitrobenzol* das Chloratom nicht durch den Azidrest ersetzt, obgleich das Halogen sicher sehr beweglich ist, wie die Umsetzung dieser Verb. mit Hydrazin zeigt. Dagegen fanden Vff., daß *1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin* in alkoh. Lsg. schon bei 2—3-std. Kochen mit der berechneten Menge Na-Azid unter B. von *Dinitronaphthylazid* (I) reagiert. Daneben entsteht etwas *Dinitronaphthol-Na*, das durch seine Unlöslichkeit in Chlf. vom Azid getrennt werden kann. Beim Versetzen einer alkoh. Aufschlämmung von **I** mit $AgNO_3$-Lsg. fällt Ag-Azid. Beim Behandeln mit alkoh. Kali tritt Verseifung unter B. von Stickstoffwasserstoffsäure u. *Dinitronaphthol* ein. Beim Erhitzen von **I** über seinen F. entwickelt sich Stickstoff. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die Substanz wieder fest u. schmilzt dann bei 136°. Für die entstandene gelbe Verb., welche die Liebermannsche Rk. für Nitrosoverbb. nicht gibt, nehmen Vff. die Konstitution **II** an. **II** entsteht beim Verkochen des Azids mit *p*-Xylol. Mit Na-Äthylat reagiert **I** unter B. von **III**, dagegen konnte eine B. von Oxytriazol mit Malonester nicht beobachtet werden.

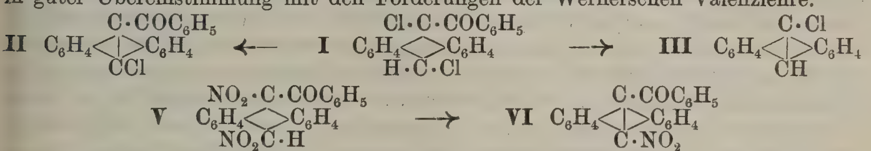






Versuche. *2,4-Dinitronaphthyl-1-azid*, $C_{10}H_5O_4N_5$ (I). Aus Chlordinitronaphthalin u. Na-Azid. Ausbeute 75%. Aus A. gelbe, rhomb., sehr stark doppelbrechende Nadeln mit gerader Auslöschung, F. 105° unter Zers., ll. in Ä., Chlf., Bzl., Toluol, u. Eg., l. in h. A. u. Lg. — *4-Nitro-1,2-naphthochinondioximperoxyd*, $C_{10}H_5O_4N_3$ (II). Aus I. durch einstündiges Erhitzen auf 112° oder Verkochen mit *p*-Xylol. Aus A. gelbe, lange, anisotrope, schwach doppelbrechende Krystalle mit gerader Auslöschung. F. 136°, ll. in Ä., Bzl. u. Chlf., l. in h. Eg. u. A., swl. in Lg. Mol.-Gew. nach Rast 202,5, in erstarrendem Benzol 229,1. — *2,4-Dinitronaphthyl-1-äthyläther*, $C_{12}H_{10}O_5N_2$ (III). Aus I u. Na-Äthylat. Daneben entsteht *Dinitronaphthol-Na*. Lange, dünne Nadeln aus A., F. 94°, l. in Chlf. — *2,4-Dinitronaphthylamin*, $C_{10}H_7O_4N_3$. Entstand beim Vers. der Kondensation von I mit Na-Malonester neben nicht näher untersuchten gelben, glänzenden Nadeln vom F. 172°. Feine gelbe Nadeln aus A., F. 237°. Bildet mit Mineralsäuren keine Salze. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 30—39. Heidelberg, Univ.) KINDSCHER.

James Wilfred Cook, *Die Reaktionsfähigkeit mesosubstituierter Anthracene*. I. Die Benzoylgruppe im *9-Benzoylanthracen* (*Anthraphenon*) hindert die B. von Additionsverbb. an die Brücke, bezw. setzt die Stabilität dieser Verbb. stark herab. Mit Br entsteht lediglich *10-Bromanthraphenon*, ohne B. von Additionsverbb., mit Cl gelang es dem Vf., in einem, nicht zu reproduzierenden Vers., eine Additionsverb. I zu fassen, welche sich langsam unter Verlust von HCl u. $C_6H_5 \cdot COCl$ zu einem Gemisch von *10-Chloranthraphenon* (II) u. *9-Chloranthracen* zersetzte. HNO_3 liefert lediglich 10-Nitroanthraphenon (IV), mit NO_2 entsteht unter Addition eine Dinitroverb. V, welche leicht unter HNO_2-Verlust 10-Nitroanthraphenon bildet. Die Resultate stehen in guter Übereinstimmung mit den Forderungen der Wernerschen Valenzlehre.



Versuche: *Anthraphenon* vom F. 148°, aus Anthracen, $AlCl_3$ u. Benzoesäureanhydrid in CS_2 (als Nebenprod. 9,10-Dibenzoylanthracen vom F. 320°, nicht Tribenzoylanthracen, wie LIPPMANN u. KEPPICH [Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3086 (1900)] angegeben) liefert in CS_2 mit Br *10-Bromanthraphenon*, $C_{21}H_{13}OBr$, aus Essigester, F. 175—176°, in konz. H_2SO_4 vorübergehende blaue Färbung. Aus Anthraphenon u. Cl in CCl_4 *10-Chloranthraphenon*, $C_{21}H_{13}OCl$ (II) aus Essigester, F. 164—165°. Eine Lsg. von Anthraphenon in CCl_4 gab bei 0° mit einer Lsg. von Cl in CCl_4 2 Stdn. aufbewahrt u. mit PAe. gefällt *9,10-Dichlor-9,10-dihydroanthraphenon*, $C_{21}H_{14}OCl_2$ (I) aus Bzl. + PAe., F. 110—111° (Zers.). In Pyridin gel. werden die Cl-Atome durch Pyridiniumgruppen verdrängt. Auf den F. erhitzt liefert I 10-Chloranthraphenon u. 9-Chloranthracen. Die Nitrierung des Anthraphenons in Eg. mit HNO_3 (D. 1,42) führt zu *10-Nitroanthraphenon* (vgl. LIPPMANN u. KEPPICH, l. c.). Mit NO_2 entsteht in Chlf. *9,10-Dinitro-9,10-dihydroanthraphenon*, $C_{21}H_{14}O_5N_2$ (V), aus Chlf. + PAe., F. 175° (Zers.) 10-Chlor-, 10-Brom- u. 10-Nitroanthraphenon werden von HCl in Eg. durch 4-std. Erhitzen nicht angegriffen. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1282—87. London, Sir JOHN CASS-Inst.) TAUBE.

Charles Moureu, **Charles Dufraisse** und **Paul Marshall Dean**, *Über ein dissoziierbares organisches Peroxyd: das Rubrenperoxyd.* (Vgl. S. 890.) Setzt man eine Lsg. von Rubren in Bzl. bei gleichzeitiger Belichtung — besonders wirksam ist Sonnenlicht — der Luft aus, so wird sie farblos ohne Fluorescenz. Beim Verdunsten im Vakuum hinterbleiben mit quantitativer Ausbeute weiße Nadeln. Eine gelbe Verunreinigung läßt sich leicht fortwaschen. Das *Rubrenperoxyd* ist zwl., besonders in Bzl., u. schm.

bei ca. 190° (bloc). Besonders bemerkenswert ist seine Dissoziation bei höherer Temp. (bis über 200°). Dieselbe wurde durch Erhitzen im absol. Vakuum in geeigneter Apparatur vorgenommen. Wenig über 100° beginnt eine Gasentw., die bei 150° lebhaft ist, während sich die M. immer tiefer rot färbt u. in einem angeschlossenen, stark gekühlten U-Rohr sich eine Fl. kondensiert. Z. B. lieferte 0,5 g Peroxyd 17,7 ccm Gas, bestehend aus 16,2 ccm. O, 1 ccm CO_2 u. 0,5 ccm Restgas, 0,026 g fl. Kondensat (wesentlich Bzl.) u. 0,450 g festen Rückstand, zusammen also 0,498 g. Nimmt man an, daß das Peroxyd 1 Mol. C_6H_6 enthält, so würde sich aus der erhaltenen Menge O (frei oder als CO_2) ergeben, daß 87% Peroxyd Dissoziation erlitten haben, u. zwar 82% unter B. von freiem O. Der feste Rückstand besteht aus nicht völlig reinem Rubren (F. 313 statt 331°). Die Menge des fl. Kondensats erlaubt keinen sicheren Schluß auf dessen Bedeutung als Konst.-Lösungsm. — Über die Struktur des Peroxyds ist vorläufig nichts Bestimmtes zu sagen. Vielleicht handelt es sich um eine Molekülverb. Denn daß zwischen C u. O valenzchem. Bindung bestände, ist bei der völligen Dissoziierbarkeit des Prod. kaum anzunehmen. — Der Fall wird in Beziehung gebracht zu den bekannten Unterss. der Vff. über die katalyt. Autoxydation, bei welcher Peroxyde eine wichtige Rolle spielen. Das Verh. des Rubrenperoxyds beweist, daß ein organ. Peroxyd $A[O_2]$ glatt in $A + O_2$ zerfallen kann. Das Rubrenperoxyd erinnert auch an das Oxyhämoglobin, u. es ist wohl möglich, daß im Hämoglobin nicht das Fe, wie bisher angenommen, sondern der organ. Teil des Mol. der Träger der O-übertragenden Funktion ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1584—87.) LINDENBAUM.

Gustav Heller und **Hellmuth Lauth**, *Über die Einwirkung von Isatinnatrium auf Chlorkohlensäureester.* Die Unters. von HELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 424; C. **1918**. I. 831) über dieses Thema wurde nachgeprüft u. gefunden, daß auch die von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 195; C. **1924**. I. 1378) mitgeteilten Resultate zum Teil unrichtig sind. Der *Isatin-N-carbonsäureester* nimmt bei der Einw. von W. oder 50%ig. H_2SO_4 keinen H, sondern H_2O auf. Die früher als α-Oxy-α-carboxy-β-oxydihydroindol aufgefaßte Verb. ist demnach *N-Carbäthoxyisatinsäure* (I.) u. nicht Formylisatinsäure (HANTZSCH). Analog bildet sich mit A. der Ester von I. Mit Phenylhydrazin liefert I. kein Phenylhydrazid, sondern das Phenylhydrazinsalz des I. entsprechenden Phenylhydrazons. Durch Erhitzen auf 185° oder mit Acetanhydrid anhydrisiert sich I. wieder zum Isatin-N-carbonsäureester u. nicht zum Formylisatin (HANTZSCH). Bei der CrO_3-Oxydation von I. entsteht weder das früher angegebene Chinolinderiv. noch Formylanthranilsäure (HANTZSCH), sondern die bekannte *N-Carbäthoxyanthranilsäure* (II.), welche mit Acetanhydrid u. Na-Acetat in Acetylanthranilsäure übergeht. Die von HELLER u. JACOBSOHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 1107; C. **1921**. III. 412) beschriebenen Derivv. des 5-Chlor- u. 5-Bromisatins sind jetzt als halogenierte Ester von I. anzusehen. — Eine analoge Ringaufspaltung erleidet das bekannte *N-Benzoylisatin*, indem es mit A. in III. übergeht.

I. $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CO_2H}{NH\cdot CO_2C_2H_5}$ II. $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2H}{NH\cdot CO_2C_2H_5}$ III. $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CO_2C_2H_5}{NH\cdot CO\cdot C_6H_5}$

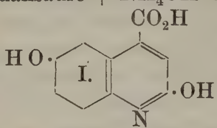
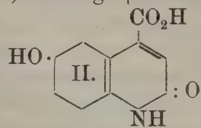
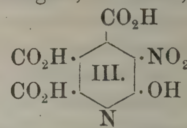
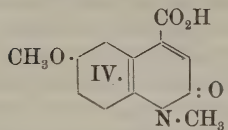
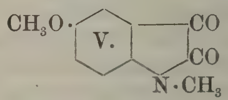
Versuche. (Mit **R. Fuchs**.) *N-Carbäthoxyisatinsäure*, $C_{11}H_{11}O_5N$ (I.). Entsteht auch aus Isatin-N-carbonsäureester mit k. verd. NaOH, sofort ansäuern. Aus W., F. 149—150°. Gibt ein krystallisiertes Pb-Salz. — *Äthylester*, $C_{13}H_{15}O_5N$. Auch aus I. mit sd. A. u. H_2SO_4. Gelbliche Nadelrosetten aus Gasolin, F. 66°. — *Phenylhydrazinsalz des N-Carbäthoxyisatinsäurephenylhydrazons*, $C_{23}H_{25}O_4N_5$, aus A., F. 161°, langsam l. in verd. NaOH. Die Lsg. reduziert FEHLINGsche Lsg. — *N-Carbäthoxyanthranilsäure*, $C_{10}H_{11}O_4N$ (II.). Wurde auch aus Anthranilsäure dargestellt. — *N-Carbomethoxyisatinsäure*, $C_{10}H_9O_5N$. Aus Isatin-N-carbonsäuremethylester. Balkenförmige Krystalle oder gelbliche Tafeln aus W., F. 147°, leichter l. als I. — *Methylester*, $C_{11}H_{11}O_5N$. — *N-Carbomethoxyanthranilsäure*, graustichige Nadeln aus verd. A., F. 179 bis 180°. — *N-Benzoylisatinsäureester*, $C_{17}H_{15}O_4N$ (III.). 1. Aus Isatinnatrium, C_6H_5-

COCl u. wenig absol. A. in Ä. (Zimmertemp., einige Tage, im Dunkeln) neben Isatin u. N-Benzoylisatin. 2. Durch Verestern der N-Benzoylisatinsäure mit sd. A. u. H_2SO_4. 3. Aus N-Benzoylisatin mit sd. A. Gelbliche Nadeln aus Lg., dann A., F. 80—81°, ll. in Bzl., Chlf., Essigester. — *Phenylhydrazon*, $C_{23}H_{21}O_3N_3$, Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 95°, ll. in h. A., Bzl., Essigester, wl. in Ä., Lg. Gibt mit h. verd. Alkali Isatin-β-phenylhydrazon. — *Oxim*, $C_{17}H_{16}O_4N_2$, Nadeln aus 20%ig. A., F. 103—104°. — *N-Benzoylisatinsäureamid*, $C_{15}H_{12}O_3N_2$. Aus III. mit konz. NH_4OH (Zimmertemp., 3 Tage). Aus Toluol, F. 215—216° unter Blasenentw., ll. in Aceton, Eg., wl. in A., Bzl. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 225—32. Leipzig, Univ.) Lindenbaum.

M. Asano und **T. Kanematsu**, *Scharfschmeckende Substanzen und ihre Konstitution.* I. Nach Staudinger u. Müller (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 711; C. **1923**. I. 1091) sollen nur die Piperidide von fettaromat. Säuren, nicht dagegen solche von Fettsäuren oder rein aromat. Säuren pfefferähnlichen Geschmack aufweisen. Da nun, wie auch genannte Autoren zugeben, der Geschmack nicht nur von der Struktur, sondern auch von der Molekülgröße der Säureamide abhängt, jene Autoren jedoch nur die Derivv. der Fettsäuren bis C_7 untersucht haben, so haben Vff. die Piperidide der Fettsäuren C_8 bis C_{14} dargestellt. Es hat sich ergeben, daß der scharfe Geschmack in den C_9-Säurederivv. ein Maximum erreicht. — *n-Caprylsäurepiperidid*, Kp.$_4$ 144°, schwach scharf u. bitter. — *Pelargonsäurepiperidid*, Kp.$_{13}$ 184—187°, stark scharf. — *$\Delta^{\alpha,\beta}$-Nonylensäurepiperidid*, Kp.$_4$ 167°, stark scharf. — *n-Caprinsäurepiperidid*, Kp.$_{12,5}$ 193—194°, schwach scharf. — *Undecansäurepiperidid*, Kp.$_7$ 187—189°, schwach scharf. — *Undecylensäurepiperidid*, Kp.$_6$ 185—186°, schwach scharf. — *Laurinsäurepiperidid*, Kp.$_3$ 185—187°, nicht scharf. — *Myristinsäurepiperidid*, Kp.$_3$ 206—209°, F. 28°, nicht scharf. (Journ. Pharm. Soc. Japan **1926**. No. 531. 36—37.) Lb.

Yoshikazu Sahashi, *Über die Konstitution der durch Hydrolyse von Rohoryzanin entstehenden β-Säure (Dioxychinolincarbonsäure).* (Vgl. Biochem. Ztschr. **159**. 221; C. **1925**. II. 925.) Im weiteren Verlauf seiner Unterss. über die *β-Säure* aus dem Rohoryzanin der Reiskleie hat Vf. bewiesen, daß derselben keine der beiden früher vermuteten Formeln zukommt, sondern daß sie eine *2,6-Dioxychinolin-4-carbonsäure* (I., tautomere Form II.) ist. Dies geht — in Verb. mit den früheren Beobachtungen — aus folgenden neuen Tatsachen hervor: 1. Bei über 400° spaltet die Säure CO_2 ab u. gibt, obwohl mit schlechter Ausbeute, eine Substanz, die mit großer Wahrscheinlichkeit als *2,6-Dioxychinolin* identifiziert wurde. — 2. Die Säure liefert ziemlich starke Thalleiochinrk., eine weitere Stütze dafür, daß sich ein OH in Stellung 6 befindet. — 3. Während mit C_6H_5COCl in k. Pyridin + Chlf. das früher beschriebene Tribenzoylderiv. entsteht, erhält man mit Benzoesäureanhydrid + Pyridin in sd. Chlf. ein *Monobenzoylderiv.*, welches sich zweifellos von II. ableitet. — 4. Die bei der Oxydation mit HNO_3 entstehende Säure $C_8H_4O_9N_2$ ist nicht Juglonsäure, sondern sehr wahrscheinlich *2-Oxy-3-nitropyridin-4,5,6-tricarbonsäure* (III.), denn sie ist mit keiner Dinitrooxyphthalsäure ident., gibt bei der Zn-Staubdest. Pyridin u. enthält 1 NO_2 (Verf. von Limpricht). Es ist bekannt, daß nur bei Anwesenheit eines OH im Pyridinkern Nitrierung eintritt. Trifft Formel III. zu, so ist damit auch die Stellung des CO_2H in der β-Säure bewiesen. — 5. Während die β-Säure mit Alkoholen u. HCl-Gas die Alkylester liefert (l. c.), geht sie bei der Methylierung in alkal. Lsg. in ein *Dimethylderiv.* über, welches wie die Säure selbst ein Ba-Salz bildet. Das eine CH_3 wird nach Zeisel, das andere erst nach Herzig-Meyer abgespalten. Daraus würde sich Formel IV. ergeben, die weiter dadurch gestützt wird, daß die Verb. — ähnlich wie α-Oxychinolin zu Isatin — zu einem *Methylmethoxyisatin* (V.) oxydiert werden kann. Einwandfrei bewiesen wurde Formel IV. schließlich durch Identifizierung mit der von Roser (Liebigs Ann. **282**. 367) aus Chininsäure dargestellten *p-Methoxy-N-methyl-α-chinolon-γ-carbonsäure.* Auch die Äthylester beider Säuren wurden ident. befunden. Damit ist die Konst. der β-Säure (I., II.) endgültig bewiesen.

Versuche. Teilweise schon l. c. referiert. — *β-Säure,* $C_{10}H_7O_4N$ (I. u. II.). Das Krystallwasser wird erst bei 130—150° völlig abgegeben. Farbrkk.: Mit Ferriferricyanidreagens tiefblau, mit Millonschem Reagens schmutzig rot, mit Folinschem Reagens indigoblau, mit alkal. Diazobenzolsulfonsäure rotviolett, mit Phosphormolybdänsäure + NH_4OH tiefblau, mit Eg. + $NaNO_2$ rötlichgelb, mit HCl, $NaNO_2$

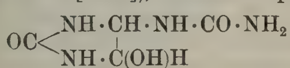
u. p-Dimethylaminobenzaldehyd gelb. Die gelbe wss. Lsg. der Säure wird durch Nitroprussidnatrium entfärbt, mit Alkali wieder gelb gefärbt; beim Kochen brauner, mit Eg. dunkelgrüner Nd. — *2-Oxy-3-nitropyridin-4,5,6-tricarbonsäure,* $C_8H_4O_9N_2$ (III.). Enthält nach Trocknen bei Zimmertemp. $2H_2O$. — *2,6-Dioxychinolin,* $C_9H_7O_2N$, gelbliche Nadeln aus verd. HCl, weiße Nadeln aus verd. A., F. 310° (Zers.). — *Monobenzoyl-β-säure,* $C_{17}H_{11}O_5N$, amorph, schm. über 300°. Gibt keine Rk. mit $FeCl_3$ oder Ferriferricyanid. — *p-Methoxy-N-methyl-α-chinolon-γ-carbonsäure,* $C_{12}H_{11}O_4N$ (IV.). 1. Aus I. (II.) in verd. KOH mit $(CH_3)_2SO_4$, mit Essigsäure neutralisieren, mit Tierkohle kochen, mit HCl fällen. 2. Aus Chininsäurejodmethylat u. konz. NaOH. Gelbe, faserige Krystalle, F. 302—303° (Zers.) nach 1., gegen 295° nach 2. *Ba-Salz,* $(C_{12}H_{10}O_4N)_2Ba$, Nadeln. — *Äthylester,* $C_{14}H_{15}O_4N$. Mit A. u. HCl-Gas. Hellgelbe Nadeln, F. 166 bis 167°, in A. grün fluorescierend. — *p-Oxy-N-methyl-α-chinolon-γ-carbonsäure,* $C_{11}H_9O_4N$. Aus IV. mit sd. HJ (D. 1,7). Gelbe Nadeln oder federartige Krystalle, F. 303—304° (Zers.). Gibt starke Ferriferricyanidrk. — *Methylmethoxyisatin,* $C_{10}H_9O_3N$ (V.). Aus IV. mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. bei unter 30°, mit H_2SO_4 fällen, ausäthern. Rote rhomb. Tafeln aus Ä., F. 167—168°. Als Nebenprod. entsteht eine hellgelbe Substanz von unbekannter Natur, Nadeln aus verd. A., F. 191—192°. — Oxydation von I. (II.) selbst mit wss. $KMnO_4$-Lsg. ergab außer viel CO_2 nur Oxalsäure. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **4**. 207—33; Biochem. Ztschr. **168**. 69—72. Tokio, Inst. of Phys. and Chem. Res.) Lindenbaum.

H. Jensen und **L. Howland**, *Die Synthese von Acridin-9-äthylamin. β-(Acridin-9)-propionsäure.* Darst. durch 8-std. Erhitzen von *Diphenylamin* mit *Bernsteinsäure* u. $ZnCl_2$ auf 190—200° u. Extraktion der Schmelze mit Na-Carbonat. Feines gelbes Pulver. *Methylester,* F. 95°, aus PAe. *Hydrazid,* $C_{16}H_{15}ON_3$. Derbe, weiße Nadeln aus A., F. 205—206°, unl. in W. u. Ä., swl. in A. u. Bzl. Gibt ein gelbes *Dihydrochlorid* vom Zers.-Punkt 270°. — *Acridinurethan,* $C_{18}H_{18}O_2N_2$. Aus dem Säurehydrazid über das Azid. Feine schwachgelbe Nadeln aus CCl_4, F. 144—145°, unl. in W., swl. in CCl_4 u. PAe., l. in A. u. Ä. *Hydrochlorid,* gelbe Nadeln aus A., Zers.-Punkt 217—218°. *Pikrat,* Nadeln aus A., F. 195°. — *β-[Acridin-9]-äthylamin,* $C_{15}H_{14}N_2$. Durch Behandeln des Urethans mit HCl. Zarte Blättchen, F. 145°. *Dihydrochlorid.* Krystallisiert mit 1 Krystallwasser in feinen, gelben Nadeln vom Zers.-Punkt 225—230°, ll. in W., swl. in A. u. Ä. *Pikrat.* Kleine, gelbe Nadeln, F. 225°. *Benzoylderiv.,* $C_{22}H_{18}ON_2$. Weiße Nadeln aus A., F. 213°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1988—90. Louisville [Kent.], Univ.) Kindscher.

Heinrich Biltz und **Günther Schiemann**, *Über den Mechanismus der Oxydation von Harnsäure.* (Vgl. Biltz u. Klein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2740; C. **1926**. I. 1583.) Die von Behrend (Liebigs Ann. **333**. 144 [1904]) für Allantoin u. Uroxan-

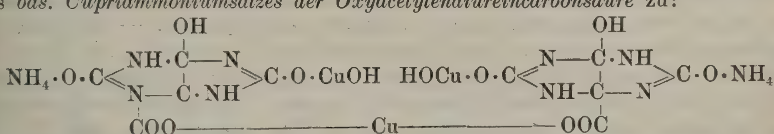
säure u. von Biltz u. Schauder (Journ. f. prakt. Chem. [2] **106**. 108; C. **1924**. I. 1538) auch für Oxon- u. Oxalursäure als Zwischenprod. bei der Oxydation der Harnsäure erkannte Oxyacetylendiureincarbonsäure sollte in dieser Unters. isoliert nachgewiesen, untersucht u. evtl. synthetisiert werden.

I. Reduktion der Oxydationslauge: Letztere wurde nach der Vorschrift von Biltz u. Schauder (l. c., S. 145) hergestellt. Na-Stannit, Hydrazin, Zn-Staub u. Na-Amalgam führten zu keinem Ergebnis. An Stelle der erwarteten Acetylendiureinmonocarbonsäure konnte beim Abdampfen der essigsauer gemachten Lsg. immer nur Allantoin bezw. K_2CO_3 erhalten werden. Wurde die Oxydationslauge vorher mit HCl angesäuert u. wieder alk. gemacht, so ließ sich einmal nach 20-std. Schütteln mit Na-Amalgam eine ganz geringe Menge *Acetylendiurein* erhalten. Es wurde nachgeprüft, daß dieses sich beim Einkochen seiner alk. Lsg. nicht verändert. — Nach Bestätigung der von Rheineck (Liebigs Ann. **134**. 219 [1865], Biltz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2001 Anm. [1910]) gefundenen Red. von Allantoin zu Acetylendiurein wurde auch die Oxydationslauge in schwefelsaurer Lsg. mit Na-Amalgam bezw. Zn-Staub behandelt. Es wurde kein Acetylendiurein erhalten u. die Ausbeute an Allantoin war so, als wenn kein Reduktionsmittel vorhanden wäre. — Dagegen wurde aus essigsaurer Lsg. mit Na-Amalgam ca. 19% der berechneten Menge Acetylendiurein erhalten. Bei 235—40° schwache Gelbfärbung, bei 280° stärkere Bräunung, bei 300° Dunkelfärbung, bei 305—310° Schwärzung. Da aber Allantoin unter denselben Bedingungen (essigsaure Lsg.!) sich ebenfalls zu Acetylendiurein reduzieren läßt (17% Ausbeute) ist der Nachweis von Oxyacetylendiurein oder dessen Carbonsäure nicht eindeutig. Die Vff. kommen auf Grund der Tatsache, daß sich Allantoin in schwefelsaurer Lsg. zu Acetylendiurein reduzieren läßt, zu der Annahme, daß Allantoin von Oxyacetylendiurein, dessen Formel ihm zuweilen zugeschrieben wird, verschieden sein muß, da das vermutlich in der Oxydationslauge der Harnsäure vorhandene Oxyacetylendiurein unter gleichen Bedingungen kein Acetylendiurein liefert. Ferner folgern sie, daß, übereinstimmend mit Siemonsen (Liebigs Ann. **333**. 102 [1904]), Allantoin primär zu *4-Oxy-5-ureidoglyoxalidon-(2)* (s. nebenst.



Formel) reduziert wird, das dann in Acetylendiurein übergeht, während sie den primären Ringschluß zu Oxyacetylendiurein mit nachfolgender Red. ablehnen.

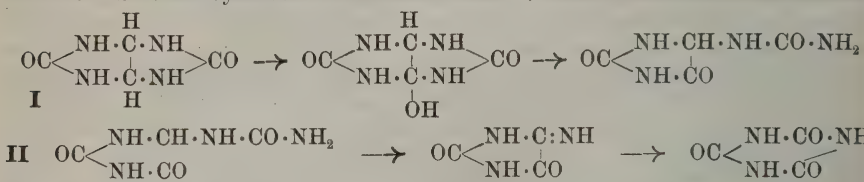
II. Fällung des in der Oxydationslauge enthaltenen Zwischenprod. in Salzform: Eine gewisse Stütze erfährt die Annahme einer Oxyacetylendiureincarbonsäure durch die B. eines Nd. mit Kupferammoniaksulfatlsg. Die Analysen stimmten, nachdem an den Ergebnissen eine Korrektur von 5% für Kaliumverunreinigungen angebracht wurde, auf die Formel $C_{10}H_{20}O_{14}N_{10}Cu_3$ u. die Vff. schreiben ihm die Konstitution eines *bas. Cupriammoniumsalzes der Oxyacetylendiureincarbonsäure* zu:



Olivgrünes Pulver, nicht umkrystallisierbar. Gegen die Annahme, daß die beiden NH_4 an das zentrale Cu-Atom gebunden sind, spricht die Farbe der Verb. Die Abscheidung erfolgte sehr langsam. $^1/_3$ der berechneten Ausbeute wurde erst nach 4 Wochen erhalten, doch konnte nachgewiesen werden, daß Luftsauerstoff an der B. nicht beteiligt ist. Die organ. Komponente des Salzes ließ sich nicht isolieren, vielmehr wurde bei Zers. mit HNO_3 oder HCl nur *Oxalsäure* erhalten. — *Allantoin* gab mit 2%ig. Cupriammoniumsulfatlsg. langsam einen blaugrünen Nd., der im Gegensatz zu obiger Verb. in verd. Säuren ll. ist u. andere Zus. zeigte. Mit Cuproammoniaksalzlsg. gab es inner-

halb 3 Wochen keine Fällung, ebenso *Allantoinsäure*. *Oxalursäure* gab mit Cupriammoniumsalz bald eine flockige bräunliche Fällung; von 340° ab dunkler, bei 370° Zers. unter Aufhellung zu Gelblichweiß. *Oxalsäure*: blaue, derbe rhomb. Tafeln, ersichtlich $Cu(NH_3)_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (vgl. Horn (C. **1906**. I. 1485), *Acetylendiurein*: grüne, flockige Fällung, die beim Auswaschen mit h. W. in Kupferoxydhydrat überging.

III. Oxydation von Acetylendiurein: $KMnO_4$ in alkal. Lsg. wirkte auch bei erhöhter Temp. nicht ein. Dagegen entstand mit H_2O_2 *Allantoin* oder *Cyanursäure*. Das primäre Prod. ist Allantoin, da dieses sich durch Perhydrol beim Kochen zu Cyanursäure oxydieren läßt. (Vgl. dagegen Venable, Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 1101; C. **1918**. II. 711.) Die B. des *Allantoins* erfolgt zweifellos über Oxyacetylendiurein (I), da eine primäre Aufspaltung von Acetylendiurein zu 4-Oxy-5-ureidoglyoxalidon-(2) wegen der Beständigkeit des ersteren gegen Hydrolyse nicht in Frage kommt. Die B. von Cyanursäure erklärt sich nach II, indem Allantoin zu Allantoxaidin



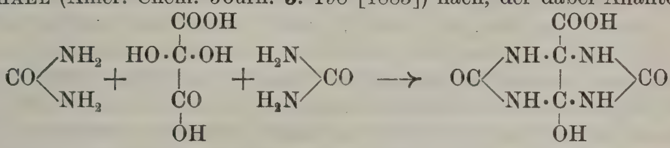
oxydiert u. zu Cyanursäure abgebaut wird (vgl. Biltz u. Robl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 2441; C. **1922**. I. 31). — *Acetylendiurein*: bei Red. von 10 g Allantoin mit Na-Amalgam 8 g Ausbeute. Bei größeren Portionen sinkt die Ausbeute. Aus 43 g Glyoxalbisulfitverb. 13 g reine Verb. (vgl. Biltz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4808 [1907].) Die Beständigkeit gegen h. alkal. $KMnO_4$-Lsg. wird mit Vorteil zur Reinigung benutzt. Aus 1 g Acetylendiurein mit 55 ccm Perhydrol (7 Stdn. auf dem W.-Bad (85—90°)) 0,7 g von Cyanursäure freies Allantoin. Reine Cyanursäure (80% Ausbeute) bei $^1/_2$-std. Rückflußkochen. — Bei 2 Verss. wurde eine Verb. $(CHON)_x$ gefunden. Vierseitige Doppelpyramiden mit kleinen Endpyramiden. Zers.-Punkt 255° (korr.). Sublimiert bei 500—510°. Unl. in organ. Lösungsmm., sll. in h. W., ll. in k. W. u. verd. HCl, Lsg. reagiert stark sauer. Mit $AgNO_3$ hellgelbe Fällung, die sich am Licht schwärzt. Verd. NaOH löst ohne NH_3-Abspaltung, beim Abkühlen krystallisiert ein Na-Salz in Nadelbüscheln. Aus 1 g Acetylendiurein 0,2 g.

IV. Zur Kenntnis der Acetylendiureindicarbonsäure: Zur Prüfung der früheren Annahme, daß Oxyacetylendiureincarbonsäure als freie Säure in wss. Lsg. schon bei Zimmertemp. CO_2 verliert, wurde wegen der Unzugänglichkeit dieser Verb. Acetylendiureindicarbonsäure untersucht. Beim Kochen der wss. Lsg. wurde nach $1^1/_2$ Stdn. 1 CO_2, nach $3^1/_2$ Stdn. beide CO_2 abgegeben, bei 185° beide CO_2 schon in wenigen Min. Da die benachbarte Oxygruppe die CO_2-Abspaltung in der Oxyacetylendiureincarbonsäure sicher begünstigt, dürfte obige Annahme bestätigt sein. — *Acetylendiureindicarbonsäureäthylester* wurde aus dioxyweinsaurem Na erhalten, das zuerst nach Anschütz u. Parlato (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 1976 [1892]) mit 63% Ausbeute in Dioxobernsteinsäureäthylester übergeführt wurde. *Dioxyglyoxalidondicarbonsäureäthylester* konnte nach Geisenheimer u. Anschütz (Liebigs Ann. **306**. 43 [1899]) nur mit 20% statt 80% Ausbeute erhalten werden. Die Ausbeute an Acetylendiureindicarbonsäureäthylester betrug 26%. Bequemer ist die Darst. nach Fenton u. Wilks (Journ. chem. Soc. London **101**. 1581 [1912]). Aus 100 g dioxyweinsaurem Na 23 g Ester 18,4%), Nädelchen aus W., Zers.-Punkt 268°. — *Acetylendiureindicarbonsäuredimethylester*, $C_8H_{10}O_6N_4$, nach Fenton u. Wilks mit 17% Ausbeute. Kleine, öfters verfilzte Nädelchen oder lange Prismen aus der 50-fachen Menge W. Von 310° an gelblich, Zers.-Punkt 322° (korr.). L. in w. W., weniger in CH_3OH, wl. in Eg. Die Verseifung des Äthylesters mit wss. oder alkoh. KOH gelang nicht. Das bei Verseifung

nach GEISENHEIMER u. ANSCHÜTZ (l. c.) erhaltene NH_4-Salz zeigte keinen scharfen Zers.-Punkt., nachdem es von 243° an bräunt. *Acetylendiureindicarbonsäure* krystallisiert aus W. mit 1 Mol. H_2O : $C_6H_6O_6N_4 + H_2O$. Gegen Methylorange gut titrierbar. Aus 23 g Ester 6 g, *Bleisalz*: feine Nädelchen.

V. Prüfung, ob die Oxydation von Harnsäure in alkal. Lsg. über 5-Oxypseudoharnsäure verlaufen kann. Die Frage ist zu verneinen, da beim Erhitzen von 5-Oxypseudoharnsäure mit wss. KOH keine *Uroxansäure* u. nach dem Eindampfen der essigsauer gemachten Lsg. kein *Allantoin* erhalten wird. Bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ wurden 4 O aufgenommen, wobei *Oxalsäure*, aber nicht Oxalursäure bezw. Harnstoff entstanden. In essigsaurer Lsg. mit $KMnO_4$ oxydiert lieferte sie, aber viel langsamer als Harnsäure, Oxalursäure neben Harnstoff. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 77 bis 100.) HARMS.

Heinrich Biltz und **Günther Schiemann**, *Die Umsetzung von Mesoxalsäure mit Harnstoff.* In der Hoffnung, aus dem Verschmelzen von Mesoxalsäure mit Harnstoff *Oxyacetylendiureincarbonsäure* (s. u.) resultieren zu sehen, prüften die Vff. die Angaben von MICHAEL (Amer. Chem. Journ. **5**. 198 [1883]) nach, der dabei Allantoin erhielt.



Die Mesoxalsäure wurde nach CURTISS (Amer. Chem. Journ. **35**. 477 [1906]) erhalten u. hatte F. 113—14°. Sie war, im Gegensatz zu CURTISS' Angaben, nicht zerfließlich, wohl weil mit Ä. gewaschen, Ausbeute 20% der berechneten. — Die berechneten, im Exsiccator getrockneten Mengen wurden vorsichtig einige Stdn. im kurzhalsigen Kölbchen auf 110° gehalten. Nach 13 Stdn. war durch Entweichen von W., CO_2, CO u. NH_3 ein Gewichtsverlust von 37% eingetreten. Der Rückstand war fast reines *oxalursaures Ammonium*, neben kleinen Mengen Ammoniumoxalat, demnach verläuft die Umsetzung folgendermaßen:

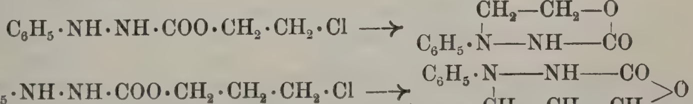
Hauptrk.: $COOH \cdot C(OH)_2 \cdot COOH + CO(NH_2)_2 =$
$CO(COOH) \cdot NH \cdot CONH_2 + CO + 2H_2O$,

Nebenrk.: $COOH \cdot C(OH)_2 \cdot COOH + CO(NH_2)_2 = (COONH_4)_2 + CO + CO_2$.

Durch Zerfall eines Teils des Harnstoffs entsteht das für Ammoniumoxalurat erforderliche NH_3. *Allantoin* entsteht nur, wenn etwas W. hinzugesetzt ist. Es genügt, die gemischten Schmelzkomponenten 1 Stde. an der Luft offen stehen zu lassen. Die Schmelze schäumte bereits bei 70° (trocken erst bei 90°) u. wurde 3 Stdn. auf 110—15° gehalten. Die Ausbeute betrug nur 7,4% der berechneten. 22% des angewandten Harnstoffs wurden zurückerhalten. Steigerung der Ausbeute an Allantoin gelang nicht. Bei 120—50° entsteht überhaupt kein Allantoin mehr, ebensowenig bei größerem Wasserzusatz. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 101—04. Breslau, Univ.) HARMS.

Arthur W. Dox, *Ringschluß in Chloralkylphenylcarbazaten. Sechs- und siebengliedrige Hydrazolactone.* In Fortsetzung früherer Arbeiten (DOX u. YODER, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 723; C. **1923**. III. 66) studiert Vf. die HCl-Abspaltung aus dem *β-Chloräthyl-* u. *γ-Chlorpropylester* der *Phenylcarbazinsäure* u. gelangte zu 6- u. 7-gliedrigen Heteroringen.

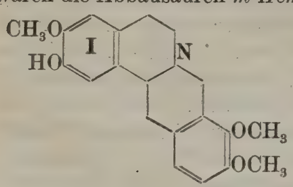
I, II

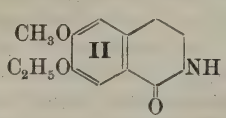


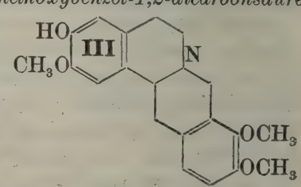
Versuche. *β-Chloräthylphenylcarbazat*, $C_9H_{11}O_2N_2Cl$. Darst. aus *Phenylhydrazin* u. *β-Chloräthylchlorcarbonat* in Pyridin. Weiße, nadelspitze Krystalle aus

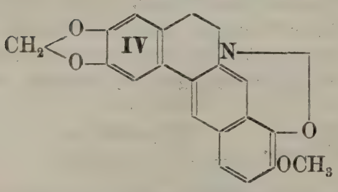
Bzl., F. 89°, unl. in W., l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmm. — *2-Keto-4-phenyltetrahydro-1,3,4-oxdiazin*, $C_9H_{10}O_2N_2$ (I). Aus dem β-Chloräthylester in absol. A. in Ggw. von Na-Äthylat. Weiße, schuppenförmige Krystalle aus Bzl., F. 120°, swl. in h. W., l. in A., Bzl. u. Ä. — *γ-Chlorpropylphenylcarbazat*, $C_{10}H_{13}O_2N_2Cl$. Aus *Phenylhydrazin* u. *γ-Chlorpropylchlorcarbonat* in Pyridin. Weiße, schuppige Krystalle aus Bzl., F. 72°. — *Lacton der γ-Oxypropylphenylcarbazinsäure*, $C_{10}H_{12}O_2N_2$ (II). Darst. analog I. Weiße, schuppenartige Krystalle aus Bzl., F. 146°, l. in A., Ä. u. Bzl. Vf. schlägt vor, den Stammkörper *Homooxdiazin* zu nennen. — Verss. ,die Verbb. I u. II zu alkylieren, schlugen fehl. Bei der Hydrolyse u. Red. mit Sn u. HCl ergab II ein nicht näher untersuchtes *sek.* Amin. — *n-Butylphenylcarbazat*, $C_{11}H_{16}O_2N_2$. Aus *Phenylhydrazin* u. *n-Butylchlorcarbonat* in Pyridin. Weiße, schuppige Krystalle aus Bzl., F. 70°. — *n-Butylbicarbamat*, $C_{10}H_{20}O_4N_2$. Aus *Hydrazinhydrat* u. *n-Butylchlorcarbonat*. Schuppige Krystalle aus Bzl., F. 47°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1951—54. Detroit [Mich.].) KINDSCHER.

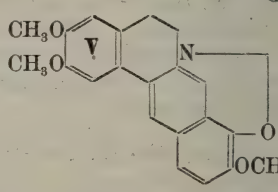
Ernst Späth und **Georg Burger**, *Über Alkaloide der Colombowurzel. V. Eine neue Base der Colombowurzel und die Konstitution des Berberrubins und des Palmatrubins.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2267; C. **1926**. I. 1203.) Das rohe Tetrahydrojatrorrhizin enthält noch eine andere Base, die Vff. als *Tetrahydrocolumbamin* (I) bezeichnen. Da die neue Base bei der Methylierung mit Diazomethan in *Tetrahydropalmatin* übergeht, muß sie das Gerüst des Palmatins besitzen. Sie enthält ferner $3OCH_3$-Gruppen. Der Äthyläther von I liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in schwach alkal. Lsg. das schon früher beschriebene *6-Methoxy-7-äthoxy-1-keto-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin* (II). Bei tiefgreifenderer Oxydation entstehen *Hemipinsäure* u. *Methyläthyläther-nor-m-hemipinsäure.* Daraus folgt für *Tetrahydrocolumbamin* eindeutig die Konst. I. Es unterscheidet sich also von dem isomeren *Tetrahydrojatrorrhizin* (III) lediglich durch die Stellung der freien OH-Gruppe. — In analoger Weise wurde die von FRERICHS (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **248**. 276 [1910]. **251**. 321 [1913]) angenommene Konst. des Berberrubins (IV) u. des von FEIST u. DSCHU (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **263**. 294; C. **1925**. II. 1175) beschriebenen *Palmatrubins* (V) bewiesen. Ihre Tetrahydroderivv. wurden mit Diazoäthan äthyliert u. mit $KMnO_4$ oxydiert. Im 1. Falle entstanden *Hydrastsäure* u. *3-Äthoxy-4-methoxybenzol-1,2-dicarbonsäure*, deren Äthylimid auch aus der *3-Oxy-4-methoxybenzol-1,2-dicarbonsäure* von WEGSCHEIDER (Monatshefte f. Chemie **3**. 378 [1882]) synthet. bereitet wurde. Im 2. Falle waren die Abbausäuren *m-Hemipinsäure* u. *3-Äthoxy-4-methoxybenzol-1,2-dicarbonsäure.*











V e r s u c h e. Das *Tetrahydrocolumbamin*, $C_{20}H_{23}O_4N$ (I), wurde aus dem rohen Jatrorrhizin durch Red. mit Zn-Staub, verd. H_2SO_4 u. Essigsäure u. durch alternierende Fällung des Tetrahydrojatrorrhizins als Hydrochlorid u. Fraktionierung der Basen aus CH_3OH gewonnen. In amorphem Zustand ist I ll., in krystallisiertem wl. in CH_3OH.

F. 223—224° (Vakuum). Ausbeute aus 30 g Rohprod. 0,25 g. Es erwies sich als vorteilhaft, bei der Methylierung oder Äthylierung dieser Basen CH_3OH bezw. absol. A. zuzusetzen. — *Tetrahydroberberrubin*, aus Berberinchlorid durch 1-stdg. Erhitzen im CO_2-Strom auf 190° u. durch Red. des Rohprod. mit Zn-Staub in sd. verd. H_2SO_4 in Ggw. von Essigsäure. Trennung vom Tetrahydroberberin durch 3%ig. KOH-Lsg. Aus verd. A. F. 167°. — Daraus mit Diazoäthan *Tetrahydroberberrubinäthyläther*, $C_{21}H_{23}O_4N$, gereinigt über das in wss. HCl wl. Hydrochlorid; aus A., F. 128°. Die bei der Oxydation dieser Base mit $KMnO_4$ anfallenden Säuren wurden über die *Äthylimide* mittels PAe. getrennt. *Hydrastsäureäthylimid*, unl. in PAe., aus CH_3OH Blättchen vom F. 165—166°. *Äthylimid der 3-Äthoxy-4-methoxybenzol-1,2-dicarbonsäure*, $C_{13}H_{15}O_4N$, l. in PAe., aus W. Krystalle vom F. 82—83°. Zur weiteren Identifizierung wurde es in die freie Säure u. ihr Anhydrid übergeführt. — *Anhydrid der 3-Äthoxy-4-methoxybenzol-1,2-dicarbonsäure*, $C_{11}H_{10}O_5$, aus 3-Oxy-4-methoxybenzol-,1,2-dicarbonsäure mit Diazomethan u. Verseifung des Diäthylesters mit 10%ig. alkoh. KOH. Krystallin. erstarrendes Öl vom F. 105°, im Vakuum destillierbar. Beim Umlösen aus sd. W. scheidet sich die freie Säure vom F. 175° ab. Beim F. geht sie wieder in ihr Anhydrid über. — Die *3-Oxy-4-methoxybenzol-1,2-dicarbonsäure* geht durch 1-std. Erhitzen mit W. auf 170° in die Isovanillinsäure über; aus W. Nadeln vom F. 251°. — *Palmatrubin*, durch 1/2-stdg. Erhitzen von Palmatinjodid mit Harnstoff auf 200° dargestellt, wird vom unverändert gebliebenen Ausgangsmaterial durch Extraktion mit Chlf. oder noch leichter durch Behandeln der Schmelze mit einer KJ-haltigen KOH-Lsg. getrennt, wobei Palmatinjodid ungel. bleibt, das Palmatrubin aber mit intensiv braunroter Farbe in Lsg. geht. — Daraus durch Red. mit Zn-Staub in verd. H_2SO_4 in Ggw. von Essigsäure *Tetrahydropalmatrubin*, $C_{20}H_{23}O_4N$, über das Hydrochlorid gereinigt, aus CH_3OH, F. 120—130°, nach Trocknen bei 100°/10 mm F. 148—149°. — *Tetrahydropalmatrubinäthyläther*, $C_{22}H_{27}O_4N$, aus Ä. Krystalle vom F. 115°, gereinigt über das Hydrochlorid. Die bei der Oxydation dieser Base anfallenden Säuren wurden wiederum über ihre Äthylimide getrennt. *Äthylimid der m-Hemipinsäure*, aus CH_3OH F. 233°; *Äthylimid der 3-Äthoxy-4-methoxybenzol-1,2-dicarbonsäure*, aus PAe., dann aus W. F. 82—83°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1486—96.) OHLE.

Ernst Späth und **Erich Mosettig**, *Über Alkaloide von Corydalis cava: Synthese des d-Tetrahydropalmatins.* (Vgl. vorst. Ref.). Vff. haben das *Tetrahydroberberin* nach dem Verf. von GADAMER u. VOSS (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **248**. 43 [1910]) in die beiden opt. Komponenten zerlegt u. diese durch Aufspaltung der Dioxymethylengruppe nach TOLLENS, WEBER u. CLOWES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 2841 [1899]) u. Methylierung der freigelegten OH-Gruppen in *d-* u. *l-Tetrahydropalmatin* übergeführt. Die Methode wurde zuerst am *inakt. Tetrahydroberberin* erprobt. In die h. Lsg. von 5,5 g Phloroglucin in ein Gemisch von 100 ccm konz. H_2SO_4 u. 150 ccm W. wurden 5 g dieser Base eingetragen, zum Sieden erhitzt, weitere 50 ccm H_2SO_4 zugesetzt, wobei sich die Fl. rot färbt u. einen Nd. auszuscheiden beginnt. Dann bleibt das Reaktionsgemisch 5 Stdn. bei 100°, wird mit der gleichen Menge W. verdünnt u. nach 5 Stdn. filtriert. Das Filtrat wird mit KJ gefällt, das Hydrojodid der Phenolbase in verd. KOH gel., mit CO_2 wieder abgeschieden u. sofort mit Ä. ausgeschüttelt. Beim Einengen scheidet sich die *Phenolbase* $C_{19}H_{21}O_4N$ amorph ab. Ausbeute 2,5 g, F. 260—262° (Vakuum) unter Rotfärbung. Swl. in W. u. den meisten organ. Lösungsmm. Die Methylierung dieser Verb. mit Diazomethan in Ggw. von CH_3OH zu *Tetrahydropalmatin* verlief mit fast quantitativer Ausbeute. — In analoger Weise wurden d- u. l-Tetrahydroberberin behandelt. Die *d-Form der Phenolbase* konnte krystallisiert erhalten werden. F. 249—250°. Sie ist sll. in CH_3OH, A., ll. in Ä., weniger in Bzl. u. Toluol, fast unl. in Bzn. $[\alpha]_D^{13} = +307,7°$ (95%ig. A.; c = ca. 1,15). Die *opt. akt. Formen* des *Tetrahydropalmatins* schmolzen bei 141—142°, $[\alpha]_D^{14} = +288,9°$ (95%ig. A.; c = ca. 0,8) bezw. $[\alpha]_D = -290,8°$. Ein äquimolares Gemisch der beiden Formen

krystallisiert aus CH_3OH als inakt. d,l-Base vom F. 148—149°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1496—1500. Wien, Univ.) Ohle.

Otto Dischendorfer, *Die Bestimmung der Summenformel hochmolekularer Naturstoffe.* Bei hochmolekularen Stoffen gelingt die Feststellung der Anzahl der C- u. H-Atome im Mol. durch Elementaranalyse nur annähernd, da die gefundenen C- u. H-Werte häufig auf 2 oder mehr Formeln passen. Am ungünstigsten in dieser Hinsicht verhalten sich Verbb. $(CH_2)_n$. Anders wird dies, wenn das Mol. durch Einführung anderer Atome oder Radikale belastet wird. Wie die Molekülbelastung zu realisieren ist, hängt von der Natur des Stoffes ab. Es stehen Substitution, Veresterung, Salzbildung, Anlagerungsverbb. organ. u. anorgan. Moleküle usw. zur Verfügung. Bei Herst. solcher Derivv. ist auf peinlichste analyt. Reinheit zu sehen, u. so haben sich die Halogenadditionsverbb. u. Substitutionsprodd., sowie die Ester infolge der leichteren Reinigungsmöglichkeit im allgemeinen günstiger erwiesen als Salze. Unter den Halogenen speziell bietet Br besondere Vorteile. Cl ist zu leicht, die Jodprodd. sind zu zersetzlich. Vf. gelang es auf diesem Wege, über die C-Atomzahl des *Betulins der Birkenrinde*, $C_{30}H_{50}O_2$ Klarheit zu schaffen, indem er den *Di-p-brombenzoesäureester* herstellte u. weiterhin in das *Allobetulon*, das Keton des aus Betulin erhältlichen isomeren *Allobetulins*, 2 Br-Atome einführte. Bezüglich der H-Atome herrscht noch Unsicherheit. Die Methode der Molekülbelastung gestattet die Summenformel hochmolekularer Naturstoffe bis zu 50 u. mehr C-Atomen zu bestimmen, mit Ausnahme einer kleinen Unsicherheit beim Wasserstoff. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 1—8. Graz, Techn. Hochschule.) Kindscher.

E. Biochemie.

E_1. Enzymchemie.

Richard Willstätter, *Zur Frage der proteinartigen Natur der Saccharase.* Vf. weist nach der letzten Arbeit von v. Euler u. Josephson (S. 593) erneut darauf hin, daß es bei der Reinigung der Enzyme darauf ankam, hochwertige Präparate unter Erhaltung ihrer Wirksamkeit von bestimmten Begleitstoffen, deren Ggw. jeweils von irgendeiner Hypothese als wesentlich angesehen wurde, so weitgehend zu befreien, daß sich die Bedeutungslosigkeit des betr. Stoffes erwies. So wurden zwar nicht bei jedem Saccharasepräparat alle nachweisbaren Begleitstoffe gleichzeitig entfernt, aber doch immer die Stoffe, auf die es gerade ankam. Die *Saccharase* ließ sich von chem. definierbaren hochmolekularen Stoffen, wie Kohlenhydraten, Phosphorverbindungen u. Proteinsubstanzen ohne Einbuße an Aktivität oder Beständigkeit ganz oder fast ganz befreien. „Für den Aufbau der Saccharase unentbehrliche kolloide Stoffe sind analyt. noch nicht definiert worden." — Vf. weist auf seine früheren Arbeiten (vgl. Willstätter, Schneider u. Wenzel, Ztschr. f. physiol. Ch. **151**. 1; C. **1926**. I. 2477) hin, aus denen sich ergibt, daß im Gegensatz zur Ansicht von Euler u. Josephson (l. c.) Tryptophan ein für die Saccharase bedeutungsloser Begleitstoff ist. — Noch weiter als bisher dürfte Tryptophan zu entfernen sein, wenn man die aus invertinreichster Hefe durch „gebrochene Freilegung unter Neutralisation" gewonnenen Autolysate vor der Dialyse einer Alterung unterwirft. Hierbei wird erfahrungsgemäß der tryptophanhaltige Begleitstoff durch andere verdrängt. Nach langdauernder Dialyse ist die Reinheitssteigerung mit Adsorptionsmethoden auszuführen. — Folgerungen über die Zus. der Präparate dürfen nur aus den Analysen der besten bekannten Präparate gezogen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1591—94. München.) Hesse.

George W. Muhleman, *Die Pektinase von Sclerotinia cinerea.* Die auf Pfirsichstücken oder Pflaumensaft gewachsenen Mycelmassen werden zur Gewinnung der Pektinase nach Trocknen mit Sand u. W. verrieben, eventuell abgepreßt. Die besten Erfolge geben 3—5 Tage alte Kulturen von hellbrauner Mycelfärbung. Das Enzym

konnte nicht ausgefällt werden, die Lsg. ließ sich mit Toluol konservieren. (Botanical Gazette **80**. 325—30. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 59. Ref. ARNBECK.) SPIEGEL.

Charles Reid, *Die Wirksamkeit der Diastase im Blut und Urin.* Nachtharn ist meist diastat. wirksamer als Tagesharn. Im allgemeinen ist die Wirksamkeit umgekehrt proportional der Menge, direkt proportional der D. des Harnes, im allgemeinen parallel dem Gehalt an Harnstoff. Die Tagesmenge der Diastase ist beim selben Individuum nur annähernd gleichmäßig. Nach Mahlzeiten ist die Wirksamkeit am größten in der 2.—5. Stde. Auch die Blutdiastase ist von der Ernährung abhängig, nimmt nach der Mahlzeit von der 3. oder 4. Stde. bis zur 7. oder 8. Stde. ab. Sie war vermehrt bei akuter Nephritis, Urämie u. kardiorenalen Fällen, auch bei einigen von Diabetes u. Prostatitis. (Brit. journ. of exp. pathol. **6**. 314—26. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 304. Aberdeen, Univ. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

Sophie Kołodziejska und **Casimir Funk**, *Zur Chemie des Trypsins.* Vorl. Mitt. Wie zur Reinigung des Insulins (vgl. FUNK, Science **63**. 401; C. **1926**. II. 51), scheint *Flaviansäure* in Verb. mit *Pikrinsäure* auch zu der des Trypsins verwendbar. Die Aktivität des Flaviansäurepikrinsäurend. entsprach dem Trypsingehalt des Flaviansäurefiltrats. Beide Ndd. hatten größere Aktivität als das Ausgangsmaterial. (Chemie d. Zelle u. Gewebe **13**. 46—49. Warschau, Staatl. Hygieneschule.) SPIEGEL.

Erik Essen-Möller, *Über den Einfluß einiger Chininderivate auf die Tätigkeit der Dehydrogenasen der Skelettmuskulatur. Nebst einigen Bemerkungen zum sog. „biologischen Grundgesetze“ von Arndt und Schulz.* *Optochin*, *Eucupin* u. *Vuzin* wurden nach der Thunbergschen Methylenblaumethode in ihrer Einw. auf die Tätigkeit der Dehydrogenasen in Froschmuskelbrei (**I**) u. in einer aus Pferdemuskulatur hergestellten Lsg. (**II**) geprüft. Schon 0,02—0,8-millimolare Giftlsgg. hemmen die Enzymwrkg., ca. 0,1—1-millimolare zu 50$^0/_0$. Die $[H^{\cdot}]$ übte innerhalb des Bereiches von p_H 6,3 bis 8,6 keinen unzweideutigen Einfluß auf die Wirkungsstärke aus, anscheinend aber entgegen der bisherigen Auffassung mit zunehmender Alkalinität eher einen erniedrigenden. In äquimolekularen Konzz. wirkt Vuzin > Eucupin > Optochin; trotzdem scheint der therapeut. Quotient in gewissen Fällen für Vuzin am günstigsten zu sein. Ganz kleine Konzz., ca. 0,001—0,08 Millimol, stimulieren die enzymat. Dehydrogenisierungsprozesse in **I** mitunter erheblich, in **II** aber nicht. Dies stützt bzgl. des Arndt-Schulzschen Gesetzes die Annahme von 2 Angriffspunkten des Giftes, von denen im vorliegenden Falle nur der eine in **II** überginge. Man kann annehmen, daß ein in kleinen Konzz. stimulierendes Gift diese Wrkg. dadurch ausübt, daß es zuerst in den Zellen vorhandene Hemmungsfaktoren schädigt. (Skand. Arch. f. Physiol. **48**. 99—124. Lund, Univ.) SPIEGEL.

J. Markowitz und **H. B. Hough**, *Eine Untersuchung der Blutdiastasen bei pankreaslosen Hunden.* (Vgl. CHAIKOFF, MACLEOD, MARKOWITZ u. SIMPSON, Amer. Journ. Physiol. **74**. 36; C. **1926**. I. 426. MARKOWITZ u. SIMPSON, Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **19**. Sect. V. 71; C. **1926**. II. 248.) Bei 16 n. Hunden zeigte der Diastasegehalt des Blutes eine Höchstabweichung vom Durchschnitt von 70$^0/_0$. Nach vollständiger Pankreasektomie trat ein großer Abfall ein, wobei aber in einem Falle der Wert noch über der Norm blieb. Bei einem teilweise operierten Tiere blieb der Gehalt bis 2 Wochen nach der Operation unverändert, fiel aber schließlich wie bei vollkommen operierten, bei einem anderen zeigte sich 3 Wochen nach der Operation erhebliche Verminderung. — Injektion von *Insulin* wirkte auf die Blutdiastasen nur wenig verändernd. 3 pankreaslose Hunde, die mit Hilfe von Insulin viele Monate am Leben erhalten wurden, zeigten fast n. Blutdiastasenwerte. (Amer. Journ. Physiol. **75**. 571—78. Toronto, Univ.) SP.

E₄. Tierchemie.

Herman Brown, *Der Mineralgehalt der Haut von Mensch, Hund und Kaninchen.* Bestst. von Ca, Mg, Na u. K lassen sowohl individuelle Schwankungen als auch deut-

liche Unterschiede zwischen den verschiedenen Arten erkennen. (Journ. Biol. Chem. **68**. 729—36. Philadelphia, Res. Inst. of cutaneous med.) SPIEGEL.

Mitsumaru Tsujimoto, *Neue Fettsäuren im Haifischleberöl.* Untersucht wurde das vom *Rothai* (wahrscheinlich *Centrophorus lusitanicus*) stammende *Aizameöl*: orangegelbe Fl., $D.^{15}_{4}$ 0,8638, SZ. 0,18, VZ. 24,2, Jodzahl 313, $n_D^{20} = 1,4905$, Unverseifbares 88,06%, hauptsächlich aus *Squalen* bestehend. Aus den Fettsäuren wurde über die Methylester isoliert: *Selacholeinsäure*, $C_{24}H_{46}O_2$, feine weiße Blättchen, F. 42,5—43°, Jodzahl 61,8. — Aus dem *O-aka-aizame-leberöl*, das ähnliche Kennzahlen wie das erste Öl besaß, wurde auf gleichem Wege isoliert: *Selachocerinsäure*, $C_{24}H_{48}O_2$, weiße, glänzende Blättchen, F. 77,5°. Eine dieser Verb. isomere Säure, die *Isoselachocerinsäure*, wurde erhalten durch Hydrierung der Selacholeinsäure. Weiße Blättchen, F. 81,8°. — Durch Elaidinierung der Selacholeinsäure entsteht *Selachelaidinsäure*, weiße Krystalle, F. 60,5°. — Die beiden neuen Säuren, Selacholein- u. Selachocerinsäure, wurden neben Clupanodonsäure auch im Aizameöl des Handels nachgewiesen. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **46**. 385—88. Tokio, Imper. Industrial Lab.) HELLER.

Josef Strub, *Spektrophotometrische Untersuchung einiger Blutfarbstoffe.* Vf. untersucht mit dem König-Martensschen Spektralphotometer die Absorptionsspektren von *Oxyhämoglobin, Kohlenoxyhämoglobin, Hämatoporphyrin* u. *Methämoglobin.* Die Beobachtungsfehler u. ihre Abhängigkeit von Absorption, Intensität u. Wellenlänge werden eingehend studiert. Eine spektrophotometr. Methode wird angegeben zur Feststellung des Alters von Blutflecken in Kleiderstoffen, beruhend auf der Umwandlung von Oxyhämoglobin in Methämoglobin. Das Beersche Gesetz ist auf die untersuchten Lsgg. nicht anwendbar. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **24**. 97—133.) KELLERMANN.

D. Keilin, *Eine vergleichende Untersuchung von Turacin und Hämatin und ihre Stellung zu Cytochrom.* Cytochrom (vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie B. **98**. 312; C. **1925**. II. 1770) ist ein in Tieren u. Pflanzen vorkommendes intracelluläres Atmungspigment. Zu seiner Erforschung werden die einfacheren Verbb. *Turacin* u. *Hämatin* besonders bzgl. ihrer Absorptionsspektren näher untersucht. Das Spektrum von Turacin, einer Cu-Porphyrinverb. aus den Federn von Turakos, ähnelt dem Hämochromogenspektrum. Es verschiebt sich mit abnehmendem Dispersitätsgrad nach Rot hin; so liegt die α-Bande in gel. Zustande je nach dem Lösungsm. zwischen 5610 u. 5625 Å; grob dispers, z. B. in den Federn, nach dem Ausfällen mit Säuren aus alkal. Lsgg. usw., bei 5802—5830, die β-Banden bei 5240—5310 bezw. 5400—5420 Å. Turacin verbindet sich im Gegensatz zu Hämatin u. anderen eiweißfreien Fe-haltigen Porphyrinen, mit denen es nur die Löslichkeit in Alkalien u. die Ausfällung als Kolloid durch Säuren gemein hat, nicht mit N-haltigen Basen, wie NH_3, Pyridin, Nicotin, Albumin. Es bildet keine O_2- u. CO-Verb., wird nicht durch H_2O_2, $K_3Fe(CN)_6$, $KMnO_4$ oxydiert oder durch $Na_2S_2O_4$ reduziert u. gibt trotz des Cu-Gehalts keine Oxydase- oder Peroxydaserkk. — In alkal. Lsg. hat ein sowohl aus Hämoglobin wie aus Häminkrystallen erhaltenes Hämatin dasselbe Absorptionsspektrum; es ist ident. mit dem „oxydierten Häm" von ANSON u. MIRSKY (vgl. Journ. of Physiol. **60**. 221; C. **1925**. II. 1288). Mit „*Häm*" sollte nur das reduzierte Hämatin bezeichnet werden; aus Hämochromogen (Hch.) entstehen bei der Oxydation in alkal. Lsg. ausschließlich die betreffenden Fe-Porphyrine neben der Eiweißkomponente, bei der Red. vereinigt sich Hämatin in Ggw. eines Proteins mit diesem u. bildet Hch. zurück. *Neutrales* Hämatin (aus Hämin) zeigt schwach die Banden der sauren u. alkal. Verb.; mit N-Basen bildet es die *Parahämatine*, womit allgemein Oxyhämatine + N-Verbb., wie Globin, Histidin, Pyridin, Nicotin u. die unbekannten N-Verbb. von Cytochrom u. Oxyhelicorubin, darunter auch das Kathämoglobin von VAN KLEVEREN, bezeichnet werden. Die Parahämatine bestehen nur in der Nähe des Neutralpunkts, sie besitzen zwei ziemlich zerstreute Banden, von denen die α-Bande (je nach der N-Verb. zwischen 5630—5717 Å

enger u. schwächer ist als die β-Bande (5270—5336 Å). Sie bilden bei der Red. die entsprechenden Hche., mit Alkalien u. Säuren das alkal. bezw. saure Hämatin. Die Spektren des Hämatins u. des Hch. in verschiedenen Lösungsmm. werden beschrieben; sie verschieben sich ebenso wie die des Turacins mit abnehmendem Dispersitätsgrad nach Rot, beim Hch. nur die α-Bande ,u. zwar bis zu 170 Å. Es gelingt, in Pyridin-Hch. in Pyridin sowie NH_3-Hch. in NH_3 bei der Ausfällung mit NaOH bezw. durch Salze (NaCl, NH_4Cl, K_2CO_3) die beiden Absorptionstypen nebeneinander zu erhalten, also 3-bandige Spektren. Für Pyridin-Hch. lag α bei 554,5, α_1 569 u. $\beta + \beta_1$ bei 527,5, für NH_3-Hch. α bei 554, α_1 571,5 u. $\beta + \beta_1$ bei 528 $\mu\mu$. Danach scheint das α- u. β-Hch. von ANSON u. MIRSKY (l. c.) dieselbe Verb., jedoch in einem verschiedenen Dispersitätsgrad, gewesen zu sein. Gegenüber Hch. wird das Spektrum von HbO_2 bei der Ausfällung nicht verändert, vielleicht dadurch, daß wegen des großen Globinmol. eine Zusammenlagerung der anteiligen Pigmente selbst nicht möglich ist. — Das *reduzierte Cytochrom* besitzt 4 Banden, bei einem Präparat aus Meerschweinchen lag z. B. α_1 bei 6045, α_2 5662, α_3 5500, β (aus 3 Banden β_1—β_3 zusammengesetzt) bei 5205 Å. Der Vf. nimmt an, daß das reduzierte Cytochrom aus e i n e r Hch.-Verb. besteht, die in zwei verschieden dispersen Zuständen sowie in einer teilweise veränderten Form vorliegt. Es entsprechen die Linien α_2—β u. α_3—β dem Pyridin- u. NH_3-Hch. in Lsg. bezw. Suspension. Ein dem Cytochrom ähnelndes 4-bandiges Spektrum, also auch mit α_1—β, wird aus Hch. erhalten, wenn Nicotin-, Pyridin-, Globin-, KCN- oder NH_3-Hch. mit $K_3Fe(CN)_6$ oxydiert u. dann mit $Na_2S_2O_4$ reduziert wird. — *Oxydiertes Cytochrom* aus den Thoraxmuskeln von Bienen besitzt eine enge α-Bande bei 5665 u. eine stärkere breite β-Bande bei 5287 Å. Es liegt in der lebenden Zelle wahrscheinlich als eine Parahämatinverb. vor. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **100**. 129—51. Cambridge, Molteno-Inst., Univ.) LOHMANN.

Helmut Müller, *Über das Vorkommen des Cholins und Methylguanidins in der Milch.* Nachdem Vf. früher (Ztschr. f. Biologie **83**. 259; C. **1926**. I. 695) in Ziegenmilch Cholin gefunden hatte, wurde jetzt in Kuhmilchmolke sowohl dieses wie auch Methylguanidin nachgewiesen. Letzteres könnte bei der Aufarbeitung aus Kreatinin entstanden sein. (Ztschr. f. Biologie **84**. 553—56. Königsberg i. Pr., Univ.) SP.

Kai Hsü, *Über die Zellkernsubstanzen der Pankreasdrüse.* Nach dem von HAGIHARA (Ztschr. f. physiol. Ch. **131**. 97; C. **1924**. I. 506) angegebenen Acetonverf. wurden aus je 1 kg frischer Pankreas 120 g Trockenpulver erhalten mit durchschnittlich 11,50% H_2O, 12,68% N, 2,01% P. Je 150 g Pulver werden mit 4 l W. bei 5° ausgezogen u. das Filtrat mit 70 ccm 2-n. CH_3CO_2H angesäuert. Der abfiltrierte weiße Nd. wird in W. in wenig NaOH gel. u. mit Eg. wieder ausgefällt. Die Filtrate von diesem Nd. A gaben auf Zusatz von 4 l A. einen zweiten Nd. B. Ein zweiter Auszug des nach der ersten Extraktion verbliebenen Rückstandes lieferte nach gleichem Verf. Nd. C u. D. Der mit W. erschöpfte Rückstand wurde mit 2 l W. + 100 ccm 2-n. NaOH ausgezogen. Die alkal. Lsg. gab beim Ansäuern Nd. E. Der mit Eg. angesäuerte Rückstand lieferte mit A. u. Ä. getrocknet Präparat F. Es wurden erhalten: 35 g A, 17,35 g B, 6,34 g C, 4,19 g D, 32 g E, 48 g F. Die Präparate A—D enthalten durchschnittlich 14,87% N u. 2,75% P. E zeigte 13,35% N u. nur Spuren von P u. F 14,18% N u. kein P. 1540 g Trockenpankreas lieferten 63 g Nucleoproteidsubstanz A—D. Je 20 g der gemischten Nucleoproteide wurden in verd. alkal. Lsg. mit $CaCl_2$ gefällt: 12,18 g Nd. a) Das Filtrat gab mit Eg. 2,62 g Nd. b) Fas Filtrat von b liefert mit $CuCl_2$ 8,25 g c. Aus dem Filtrat wird das Cu mit H_2S entfernt, mit Phosphorwolframsäure bei Ggw. von 4% H_2SO_4 ausgefällt, der Nd. mit Baryt zerlegt, konz. u. mit A. gefällt, Nd. d 9,1 g. a enthält 12,71% N, 3,82% P, b 13,70% N, P Spuren. c 13,45% N, 5,67% P, d 14,46% N, kein P, 4,55% H_2SO_4. Die Nucleinsäurepräparate a u. c gaben noch Biuretrk., enthielten also noch Eiweißsubstanzen adsorbiert, was ihre Charakterisierung erschwerte. Die Eiweißkörper b u. d sind mit $(NH_4)_2SO_4$ aussalzbar, fallen

mit Phosphorwolframsäure in alkal. u. mit Pikrinsäure in neutraler Lsg. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 42—51. Berlin, Univ.) GUGGENHEIM.

E_5. Tierphysiologie.

Gunnar Ahlgren, *Insulinsekretion nach Vagusreizung bezw. Portaligatur.* Die Skelettmuskulatur, die bei n. Tieren Mangel an Insulin aufweist, enthält nach Vagusreizung einen Überschuß davon durch Ausschüttung aus den Pankreasinseln (Prüfung mit der Methylenblaumethode nach THUNBERG). Ligatur der Pfortader hat gleiche Wrkg. Insulin wird auch auf dem Lymphwege aus dem Pankreas abgeführt. (Skand. Arch. f. Physiol. **48**. 1—7. Lund, Univ.) GESENIUS.

C. H. Best und **H. P. Marks**, *Zusatz zur Wirkung des Insulins auf den Lactacidogengehalt der Skelettmuskeln.* Selbst bei hohem anorgan. P-Spiegel des Blutes infolge intravenöser Einspritzung von *Na-Phosphat* tritt keine Speicherung von *Dextrose* als Phosphatester in den Skelettmuskeln ein. Die *Glykogen*zunahme entspricht der der Kontrollverss. ohne Phosphatgabe. (Proc. Royal Soc. London Serie B **100**. 171.) GESENIUS.

Florence B. Seibert, *Die Isolierung eines krystallinischen Proteins mit Tuberkulinwirksamkeit.* Aus großen Mengen Tuberkulin wurde das gesamte Protein durch Sättigen mit $(NH_4)_2SO_4$ abgeschieden. Der Nd. enthält ein in W. l., nicht koagulierbares Protein, ein in W. l., in der Hitze koagulierbares Protein u. ein in W. unl. Protein. Die ersten beiden besitzen Tuberkulinwirksamkeit. Die wasserlösliche, nicht koagulierbare dialysierte Fraktion wurde zur Krystallisation gebracht. Büschel von krystallin. Nadeln traten auf, die durch Methylenblau gefärbt werden u. nach dem Waschen mit $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. u. Wiederauflösen in W. die Biuret-, Millon- u. Molischprobe geben. An tuberkulösen Guineatauben wurde die Tuberkulinwirksamkeit nachgewiesen. Auch die reinsten Krystalle enthielten noch kleine amorphe Beimengungen, in denen vielleicht die Krystallisation nur verzögert war. (Science **63**. 619—20. Chicago, Univ.) JOS.

Otto Warburg, *Über die Wirkung von Blausäureäthylester (Äthylcarbylamin) auf die Pasteursche Reaktion.* Nach TODA (S. 977) hemmt *Blausäureäthylester* (**I**) ebenso wie freie HCN verschiedene Schwermetallkatalysen. Dagegen wirkt 10^{-3}-n. **I** im Gegensatz zu HCN auf die Atmung von Rattengewebe (Leber, Niere, Hoden, Embryo, Jensensarkom) nicht ein. Hiernach muß eine verschiedene Reaktionsfähigkeit oder Bindung zwischen dem Schwermetall des Atmungsferments u. der von TODA untersuchten Modelle gegenüber **I** angenommen werden. Eine andere Fe-Verb., die mit **I** u. HCN verschieden reagiert, ist Methämoglobin, dessen braunrote Farbe mit HCN in kirschrot umschlägt, mit **I** jedoch unverändert bleibt. Wie das Atmungsferment wird auch der Katalysator der Blackmanschen Rk. bei der Assimilation der Chlorella im Gegensatz zu HCN durch 10^{-3}-n. **I** nicht geschädigt. Die anaerobe Gärung von Hefe- u. Tumorzellen bleibt durch 10^{-3}-n. **I** ähnlich wie durch HCN unbeeinflußt. — Der Vf. bezeichnet die Koppelung zwischen Atmung u. Gärung durch eine chem. Rk., indem die Atmung auf die Gärung hemmend wirkt, als Pasteursche Rk. Da 10^{-3}-n. **I** weder die Atmung noch die anaerobe Gärung beeinflußt, dagegen die aerobe Gärung (z. B. von Jensensarkomen) auf die Größe der anaeroben erhöht, liegt eine elektiv hemmende Wrkg. von **I** auf die Pasteursche Rk. vor. Der Quotient anaerobe Gärung — aerobe Gärung/Atmung wird in Ggw. von **I** also Null. **I** wirkt hier spezif. chem., nicht durch eine unspezif. Oberflächenwrkg. (Narkose), da das stärker adsorbierbare Valeronitril die Pasteursche Rk. nicht unterbricht. Diese Rk. ist als Schwermetallkatalyse anzusehen. Da das Atmungsferment gegen freie HCN empfindlicher ist als der Katalysator der Pasteurschen Rk., können mit HCN diese Wrkgg. nicht wie mit **I** erzielt werden. (Biochem. Ztschr. **172**. 432—41. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biol.) LOH.

B. v. Fenyvessy, *Über die Bedeutung des Stoffwechsels der Parasiten für das Wirtstier bei der Trypanosomeninfektion.* Bei Infektion von Ratten mit Trypanosomen

steigt der respirat. Stoffwechsel derselben in Parallele zur Trypanosomenzahl im Blut, gleichzeitig sinkt der Blutzuckerspiegel, beides Ausdruck für den Stoffverbrauch der Trypanosomen. Nach Heilung mit Germanin gehen mit dem Verschwinden der Trypanosomen die Erscheinungen zurück. (Biochem. Ztschr. **173**. 289—97. Pécs, Hygien. Institut.) MEIER.

J. P. Hoet und **Phyllis M. Tookey Kerridge**, *Beobachtungen an den Muskeln normaler und sich schälender Crustaceen.* Die Feststellung von CLAUDE BERNARD, daß *Glykogen* im Crustaceenmuskel nur während des Schalenwechsels zu finden sei, wird widerlegt. Bei den weichschaligen Arten ist der Glykogengehalt geringer als bei den hartschaligen. Parallel mit diesem geringeren Glykogengehalte geht ein frühes Eintreten der Totenstarre u. alkal. Rk., während bei dem höheren Glykogengehalt der hartschaligen Arten der p_H des Muskels 20 Stdn. nach der Tötung des Tieres nach der sauren Seite hin verschoben ist. (Proc. Royal Soc. London Serie B **100**. 116 bis 119.) GESENIUS.

R. Delas und **L. C. Soula**, *Die Art der Sparteinwirkung.* (Vgl. S. 1069.) Spartein fördert vor allem den Tonus des Herzmuskels, wirkt also auf das Sarkoplasma, nicht auf die Muskelfibrillen. Vff. befürworten seine Anwendung bei Tachykardien u. ähnlichen Herzstörungen. (Presse méd. **33**. 1685—86. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 367. Ref. HESSE.) SPIEGEL.

F. Pharmazie. Desinfektion.

N. Fujita und **M. Shiroma**, *Über die chinesische Droge „Tu-tschung“.* Genannte Droge ist die Rinde von *Eucommia ulmoides Oliv.* u. dadurch ausgezeichnet, daß sie beim Brechen u. Auseinanderziehen der Stücke eine seidenglänzende, fadenförmige Wachsausscheidung gibt. Da in Japan unter demselben Namen die ebenfalls fadenziehende Rinde von *Euvonymus japonicus Thunb.* bezw. *var. radicans Miq.* verkauft wird, haben Vff. beide Sorten histolog. untersucht u. völlige Verschiedenheit festgestellt. (Journ. Pharm. Soc. Japan **1926**. No. 531. 38.) LINDENBAUM.

E. Merck, Darmstadt, *Darstellung eines kolloidalen, in Wasser löslichen Wismutes für Injektionszwecke,* dad. gek., daß man eine alkal. Bi-Lsg. unter Ausschluß der Luft in Ggw. von Schutzkolloiden u. unter Vermeidung hoher Temp. mit $Na_2S_2O_4$-Lsg. reduziert, das Kolloid durch A. oder ähnliche Fällungsmittel ausfällt u. vorsichtig trocknet. — Man löst z. B. K-Na-Tartrat in W. u. NaOH u. gibt allmählich unter Erwärmen bas. $Bi(NO_3)_3$ hinzu. Zu der mit W. verd. Lsg. gibt man eine 9%ig. Gummilsg., NaOH u. eine wss. $Na_2S_2O_4$-Lsg. Nach 1-std. Schütteln in verschlossener Flasche erhält man ein tagelang an der Luft haltbares *Sol.* Zur Überführung in die Gelform versetzt man die Lsg. mit 87%ig. A., wäscht mit 58%ig. A. viermal aus u. streicht zum Trocknen auf Glasplatten. Das in W. l. *Gel* enthält ca. 40% Bi u. 44% organ. Stoffe. Das Prod. übt bei Injektionen keine Ätzwrkgg. auf lebendes Gewebe aus. (**D. R. P. 427 669** Kl. 30h vom 27/10. 1922, ausg. 14/4. 1926.) SCHOTTL.

Knoll & Co. Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung einer basischen Trijodphenol-Wismutverbindung,* die auf zwei Trijodphenolgruppen drei Atome Bi in Oxyd- bezw. Hydroxydform enthält, dad. gek., daß man eine alkal. Trijodphenollsg. mit der berechneten Menge einer sauren $Bi(NO_3)_3$-Lsg. versetzt, wobei zweckmäßig das Reaktionsgemisch zunächst alkal. bleibt u. danach angesäuert wird. — Das bas. *Trijodphenolwismut* der Zus. $(C_6H_2J_3O)_2 \cdot Bi_3O_2 \cdot (OH)_3$, ein gelbes lockeres Pulver, findet, zur Geruchsverbesserung mit etwas *Heliotropin* versetzt, bei der Behandlung *luet. Geschwüre* aller Art, von *Unterschenkelgeschwüren, Furunkulose, Blasenleiden, Flechten, Ekzemen* u. eiternden, schlecht heilenden *jauchigen Wunden* therapeut. Ver-

wendung, wobei es den Heilungsvorgang günstig beeinflußt. (**D. R. P. 430 684** Kl. 12q vom 29/5. 1925, ausg. 21/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

H. A. Metz Laboratories, Inc., New York, übert. von: **Gustave P. Metz**, Brooklyn, New York, V. St. A., *Herstellung einer Harnstoffdoppelverbindung.* Man schm. krystallin. $Na_2S_2O_3$ mit Harnstoff in verschiedenem Molekularverhältnis zusammen. — Es können 1, 2, 3 oder 4 Moll. Harnstoff mit 1 Mol. $Na_2S_2O_3$ vereinigt werden. Für die therapeut. Verwendung eignet sich besonders die *Doppelverb.* aus 1 Mol. $Na_2S_2O_3$ u. 4 Moll. *Harnstoff.* Die Schmelzprodd. enthalten sämtlich Krystall-H_2O. Die bei Tempp. bis zu 120° bewirkte Schmelze kann auch in 95°/₀ig. A. gegossen werden. Beim Abkühlen scheidet sich die Doppelverb. in krystallin. Flocken ab. Die nur geringe Toxizität aufweisenden Prodd. geben sterile, beständige, zu intravenösen Injektionen geeignete wss. Lsgg. Diese finden bei *As-Dermatitis* u. bei *Hg-* u. *Pb-Vergiftungen* therapeut. Verwendung. Die Harnstoffkomponente bewirkt gleichzeitig Diurese, wodurch die Metalle schneller aus dem Organismus entfernt werden. (**A. P. 1 583 002** vom 6/11. 1925, ausg. 4/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Winthrop Chemical Company, Inc., New York, V. St. A., übert. von: **Walter Kropp** und **Wilhelm Schranz**, Elberfeld, und **Werner Schulemann**, Vohwinkel, *Anthelminticum,* bestehend aus einem Gemisch von 50—75 Teilen *o-* u. 50—25 Teilen *p-Benzylphenol.* — Das anthelmint. Wrkg. aufweisende *o-Benzylphenol* wird zweckmäßig im Gemisch mit p-Benzylphenol oder anderen Stoffen verabreicht, um es in fl. Zustand zu bringen. Es übt keine Reizwrkg. auf die Schleimhäute aus. Die Dosis für Menschen beträgt 1—2 g, diejenige für Schafe 1 g. (**A. P. 1 587 077** vom 1/2. 1924, ausg. 1/6. 1926. D. Prior. 9/2. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden (Erfinder: **Hans Schmidt**, Radebeul-Oberlößnitz), *Herstellung von Triacetylaminotriphenylstibin,* dad. gek., daß man in Abänderung des D. R. P. 389151 ein *Acetylaminophenylstibinoxyd* mit CH_3OH erhitzt. — Die Prodd. finden unmittelbar oder nach weiterer Umwandlung, wie Abspaltung der CH_3CO-Gruppe oder Oxydation des Sb-Restes *therapeut.* Verwendung (hierzu vgl. auch SCHMIDT, LIEBIGs Ann. **429**. 123; C. **1923**. III. 37). (**D. R. P. 431 202** Kl. 12o vom 3/1. 1922, ausg. 7/7. 1926. **Zus. zu D. R. P. 389 151; C. 1924. II. 759.**) SCHOTTLÄNDER.

Kalle & Co. Akt.-Ges. (Erfinder: **Eduard Spröngerts**), Biebrich a. Rh., *Darstellung von Carbaminsäureestern,* dad. gek., daß man Chloralalkoholate nach dem üblichen Verf. in ihre Carbaminsäureester überführt. — Die *Chloralalkoholate* werden z. B. mit *Phosgen* in Ggw. von Dimethylanilin oder Chinolin zu den *Chloralalkoholatkohlensäurechloriden* kondensiert u. diese dann mit NH_3 oder organ. Basen, wie *Anilin,* zu den *Carbaminsäureestern* umgesetzt, — oder man gelangt, bei Verwendung von Alkyl- oder Arylkohlensäurechloriden, über die *gemischten Carbonate* durch Umsetzung mit NH_3 ebenfalls zu ihnen. *Carbaminsäureester* des *Chloraläthylalkoholats,* Krystalle, F. 109°, ll. in allen organ. Lösungsmm. außer Bzn., swl. in W. — *Phenylcarbaminsäureester* des *Chloraläthylalkoholats,* Nädelchen, F. 78°, ll. in den meisten organ. Lösungsmm. — *p-Äthoxyphenylcarbaminsäureester* des *Chloraläthylalkoholats,* aus *p-Phenetidin* u. dem *Chlorocarbonat* des *Chloraläthylalkoholats* erhalten, F. 88°, l. in den meisten organ. Lösungsmm. — Der *Carbaminsäureester* des *Chloraläthylcarbonats* entsteht auch durch Einw. von NH_3 auf den *gemischten Kohlensäureester* des *Phenols* u. *Chloraläthylalkoholats,* der seinerseits aus *Phenolchlorocarbonat* u. *Chloraläthylalkoholat* gewonnen werden kann, unter Abspaltung von *Phenol.* — *Carbaminsäureester* des *Chloralmethylalkoholats,* F. 121°. — *Carbaminsäureester* des *Chloralpropylalkoholats,* F. 85°. — *Carbaminsäureester* des *Chloralallylalkoholats,* F. 64°. — Der *Carbaminsäureester* des *Chloral-iso-amylalkoholats,* Krystalle, F. 70—72°, ist in allen organ. Lösungsmm. ll., wl. in W. Die gute *hypnot.* u. keinerlei störende Nebenwrkg. zeigenden Prodd., deren schlaferzeugende

u. tox. Dosen sehr stark auseinanderliegen, finden als *Schlafmittel* therapeut. Verwendung. (**D. R. P. 430 732** Kl. 12o vom 9/6. 1923, ausg. 19/6. 1926.) Schottl.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Hahl**, Elberfeld), *Darstellung von in Wasser löslichen, komplexen Antimonverbindungen der Chinolinreihe*, dad. gek., daß man auf die Alkali- oder Erdalkalisalze von 8-Oxychinolinsulfosäuren O_2-Verbb. des Sb^{III} einwirken läßt. — Z. B. wird eine wss. Lsg. des *Na-Salzes* der *8-Oxychinolin-5-sulfosäure* mit Sb_2O_3 bis zur fast völligen Lsg. des letzteren erhitzt, filtriert u. das Filtrat eingedampft. Die *Sb-Komplexverb.*, gelblichweißes, in W. mit gelber Farbe u. fast neutraler Rk. l. Pulver. Aus der wss. Lsg. wird durch $(NH_4)_2S$ orangerotes Sb_2S_3 ausgefällt. — Erhitzt man eine neutrale wss. Lsg. der *8-Oxychinolindisulfosäure* (vgl. Journ. f. prakt. Ch. N. F. **41**. 40 [1890]) einige Zeit mit $Sb(OH)_3$ im Überschuß, filtriert u. tropft das klare Filtrat in A., so fällt die *Sb-Komplexverb.*, gelbes in W. mit schwach saurer Rk. l. Pulver, aus. Sie enthält ca. 9% Sb. Aus der wss. Lsg. fällt Alkalisulfid orangerotes Sb_2S_3. Die Prodd. finden *therapeut.* Verwendung. Ihre wss. Lsgg. sind ohne Reizwrkg. (**D. R. P. 430 883** Kl. 12p vom 29/11. 1924, ausg. 23/6. 1926.) Schottländer.

Felix Korsanke, Frankfurt a. O., *Herstellung eines gegen Hundestaupe wirksamen Heil- und Schutzserums*, 1. dad. gek., daß man das Virus der Hundestaupe durch Symbiose mit Rotlaufbazillen u. mit Krankheitserregern aus der Gruppe der hämorrhag. Septicämie, u. zwar am besten mit Geflügelcholerabazillen, auf geeignetem Nährboden züchtet u. mit den Mischkulturen Pferde oder Maultiere zum Zweck der Serumgewinnung immunisiert. — 2. dad. gek., daß man die Pferde oder Maultiere mit den Filtraten der üppig entwickelten Mischkulturen behandelt. — 3. dad. gek., daß man das Staupevirus in Symbiose mit Schweinerotlaufbazillen einerseits u. mit Erregern der hämorrhag. Septicämie andererseits getrennt züchtet, darauf getrennt die Kulturen oder ihre Filtrate verschiedenen Tieren injiziert u. die so gewonnenen Sera mischt. — Fl. Nährböden aus Fleischbouillon, Pepton u. anorgan. Salzen werden z. B. mit Rotlaufbazillen u. gleichzeitig mit Geflügelcholerabazillen beschickt u. 2—3 Tage der Bruttemp. ausgesetzt. Nachdem diese Kulturen angegangen sind, wird auf sie eine kleine Menge aus dem Nasensekret frisch staupekranker Hunde entnommenen Hundestaupevirus steril aufgeimpft, die Mischkulturen zur weiteren Vermehrung des Staupevirus noch 2 Tage bei Brüttemp. gehalten u. alsdann die Mischkulturen oder ihre Filtrate unmittelbar zur Immunisierung von Pferden oder Maultieren verwendet. (**D. R. P. 430 446** Kl. 30h vom 7/8. 1924, ausg. 16/6. 1926.) Schottländer.

James A. Wade, Detroit, Michigan, V. St. A., *Kosmetisches Mittel*, bestehend aus einem Gemisch von Paraffinöl, wasserhaltigem Wollfett, Ceresin, Milchsäure, Borsäure, Ricinusöl u. Alaun. — Die pastenförmige M. dient zur *Hautpflege*, insbesondere zur Entfernung von Mitessern. (**A. P. 1 588 826** vom 10/5. 1923, ausg. 15/6. 1926.) Schottländer.

Paul W. Kruger, Boyett, Mississippi, V. St. A., *Herstellung eines antiseptisch wirkenden Zahnzements*. Man mischt Kaolin mit einer wss. Lsg. von $MgCl_2$ oder diesem u. $Mg(NO_3)_2$, verdampft zur Trockne, calciniert u. vermahlt den MgO-Zement zu einem feinen Pulver. Dieses wird mit Eugenol oder Guajacol als „Fl.“ angerührt u. dient dann zum Füllen der Zähne. (**A. P. 1 584 560** vom 19/6. 1924, ausg. 11/5. 1926.) Sch.

Mike Kulicky, Kenosha, Wisconsin, *Haarpflegemittel*, bestehend aus ausgelassenem Speck, Schweineschmalz, A., gepulverter Fliederblüte u. einem Duftstoff. — Das Ganze wird zu einer Pomade verarbeitet. (**A. P. 1 590 100** vom 24/3. 1925, ausg. 22/6. 1926.) Schottländer.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, übert. von: **Hans Langer**, Berlin-Charlottenburg, *Harndesinficientia*. Kurzes Ref. nach Oe. P. 100727; C. **1926**. I. 729. Nachzutragen ist folgendes: Wirksame Harndesinficientia

werden auch durch Mischen von Hexamethylentetramin oder dessen Salzen mit den Halogenhydraten anderer *Aminosäuren* als Betain, wie *Glykokoll, Alanin* oder deren *Estern* erhalten. Die Gemische wirken hierbei wie ein solches aus $C_6H_{12}N_4$ u. HCl, u. zwar ist die Desinfektionswrkg. wesentlich stärker als die des $C_6H_{12}N_4$ allein. Man mischt z. B. gleiche Teile $C_6H_{12}N_4$ u. *Alaninchlorhydrat,* — bezw. 1 Teil $C_6H_{12}N_4$ u. 3 Teile *Betainbromhydrat,* — bezw. 1 Teil $C_6H_{12}N_4$, 3 Teile *Milchzucker* u. 8 Teile *Betainchlorhydrat,* — bezw. 1 Teil *Hexamethylentetramtriborat* mit 2 Teilen *Betainchlorhydrat,* — bezw. 1 Teil *sulfosalicylsaures* $C_6H_{12}N_4$ mit 2 Teilen *Betainchlorhydrat.* Die trockenen pulverförmigen Gemische sind unzers. haltbar u. können auch zu Tabletten gepreßt werden. (**A. P. 1 588 753** vom 17/6. 1924, ausg. 15/6. 1926. D. Prior. 20/10. 1923.) Schottländer.

G. Analyse. Laboratorium.

Hugh Griffiths, *Das Rechnen mit verschiedenen Maßeinheiten nach Stroud.* Die vom Vf. angegebene Rechnungsart beruht darauf, daß man das Verhältnis verschiedener Maßeinheiten z. B. cbm: Stunde als Bruch ausschreibt: (m^3/Stunde). (Chem. Apparatur **13**. 138. London.) Neidhardt.

P. Abelmann, *Über einen neuen Laboratoriumsapparat für Reihenfiltrationen im Vakuum.* Dieser zweckmäßige App. besteht aus einer Luftpumpe, einem Windkessel u. einem Verteilerrohr mit mehreren Anschlüssen. (Collegium **1926**. 275—76.) Riess.

Brunolf Brukner, *Untersuchungen an Ultrafeinfiltern.* Es werden die für die Filtration zur Trennung von Kolloiden geeigneten *Ultrafeinfilter* weitgehend nach Einrichtung u. Wirksamkeit unter Berücksichtigung theoret. u. prakt. Gesichtspunkte erörtert. Weiterhin wurde die Einw. von Elektrolyten u. des Druckes auf die Filter geprüft u. die Filtration von kolloiden u. von krystalloiden Lsgg. verfolgt. Die Ergebnisse der Unterss. werden am Schlusse kurz zusammengefaßt; dazu ist das Original nachzulesen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1926**. 419—48.) Rühle.

C. Söllscher, *Destillationsaufsatz.* Es wird ein Destillationsaufsatz beschrieben, der sich besonders für das Abdestillieren von Extraktionsmitteln in der Nahrungsmittelanalyse eignet. In den Hals eines gewöhnlichen, z. B. bei der Best. von Fetten benützten Kolbens ist ein Glasaufsatz eingeschliffen, der mit Thermometerstutzen u. einem Destillationsrohr nach Reitmair zur Verhütung des Übersteigens der Fl. versehen ist. Korkverschlüsse werden bei dieser Anordnung vermieden. (Svensk Kem. Tidskr. **38**. 110.) Wurster.

J. Duclaux und **J. Errera**, *Laboratoriumsmitteilung. Einige Bemerkungen über Viscositätsmessungen bei reinen Flüssigkeiten.* (Bull. Soc. Chim. Belgique **35**. 198—203. — C. **1926**. I. 173. 2814.) Lindenbaum.

S. Ganapati Subramanyam, *Das tönende Rad und Oberflächenspannung von Flüssigkeiten.* Vf. beschreibt eine Modifikation von Lord Rayleighs stroboskop. Methode der Geschwindigkeitsmessung von Kräuselwellen an der Oberfläche von Fll. Eine einzelne, elektromagnet. betätigte Stimmgabel erzeugt einerseits derartige Wellen u. steuert andererseits mit Hilfe eines Rayleighschen Synchronmotors eine Stroboskopscheibe, die ebensoviel Schlitze hat, als Zähne an der Armatur des Motors vorhanden sind. Bei Betrachtung der Fl.-Oberfläche durch diese Scheibe erscheinen die Kräuselwellen stationär, so daß ihre Wellenlänge leicht zu messen ist. Vf. gibt einen Vers. an, aus dem sich ein Wert von 73,7 dyn/cm für die *Oberflächenspannung von W.* bei 30° ergibt. (Physical Review [2] **27**. 632—33. Rajamundry, S.-Indien.) Fr.

Paul E. Klopsteg, *Oberflächenspannungsmessung nach der Ringmethode.* Vf. wendet sich gegen die Ausführungen von Mac Dougall (Science **62**. 290; C. **1926**. I. 730) bzgl. der Genauigkeit der Ringmethode zur Messung der *Oberflächenspannung.* Bei richtiger Ausführung liefert die Methode exakte Resultate. (Science **63**. 599—600. Central Scientific Co.) Josephy.

Walther Barth, *Studien zur Interferometrie.* I. u. II. Mitt. I. *Über das Zeiss-Löwesche Flüssigkeitsinterferometer.* Vf. gibt eine genaue Anweisung für den Gebrauch des Instruments. Die Prinzipien der Einstellung u. der Eichung werden eingehend erörtert.

II. *Die Untersuchung sehr verdünnter Lösungen.* Mit dem Interferometer lassen sich Konzz. von 0,001 Mol/l mit großer Genauigkeit messen. Die Eichkurven verschiedener Stoffe weichen voneinander ab; während sie z. B. für $CO(NH_2)_2$ u. $Hg(CN)_2$ gerade Linien sind, sind sie bei KCl u. $MgSO_4$ in der Nähe des Nullpunktes konkav nach der Achse der Konzz. gekrümmt. Der Grund für das abweichende Verh. liegt wahrscheinlich in der Elektrolyt- bezw. Nichtelektrolytnatur der gel. Stoffe. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **24**. 145—58. 158—66.) Kellermann.

Karl Schaum und **Walther Barth**, *Studien zur Interferometrie.* III. *Die Verfolgung des Verlaufs chemischer Reaktionen mit dem Zeiss-Löweschen Flüssigkeitsinterferometer.* (II. vgl. vorst. Ref.) Der Verlauf chem. Rkk. läßt sich insofern mit dem Interferometer verfolgen, als man in die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes an Stelle der Konzz. die Größe des reduzierten Skalenwertes einführt. Aus der Änderung dieses Wertes kann man auf die Ordnung der betreffenden Rk. schließen. Die Unters. der Umlagerung von Nitroäthan u. der Verseifung vom Methylacetat durch NaOH liefert den Beweis für die Brauchbarkeit der Methode. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **24**. 166—71.) Kellermann.

Donald Statler Villars, *Die Durchlässigkeit des Oldenbergschen Chlorfilters für λ 2537.* Vf. mißt die Absorption zwischen 2232 u. 5461 Å des Filters von Oldenberg (Ztschr. f. Physik **29**. 328; C. **1925**. I. 616), nach der Methode der photograph. Photometrie. Das Filter besteht aus Chlor bei einem Druck von 6,5 at. Die Werte der Durchlässigkeit für die verschiedenen Wellenlängen sind tabellar. zusammengestellt u. werden mit denen des Filters von Peskow (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **18**. 235; C. **1919**. III. 307) verglichen. Das Filter von Peskow ist für die Linie λ 2537 besser monochromat. als das von Oldenberg. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1874—76. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) Jos.

B. Kurrelmeyer, *Der Gebrauch von Bögen und anderen veränderlichen Lichtquellen in der photoelektrischen Photometrie.* (Science. **63** 640—41. — C. **1926**. II. 268.) Jos.

E. R. Trotman, *Wasserstoffionenkonzentration und ihre Anwendung in der Textilindustrie.* Nach einer ausführlichen Erklärung des Begriffs der $[H^{\cdot}]$ beschreibt Vf. die colorimetr., elektrometr. u. elektrometr. Titrationsmethode zur Best. des p_H u. die Anwendung derselben zur Best. der Acidität u. Alkalität von *Textilwaren* u. *Farbstofflsgg.* (Journ. Soc. Dyers Colourists **42**. 208—10.) Brauns.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Sunao Ato und **Isaburo Wada**, *Trennung der Alkalimetalle.* Die Trennung des *K*, *Rb* u. *Cs* vom *Na* u. *Li* erfolgt mittels Fällung der mit HCl angesäuerten Lsg. der Chloride durch $HClO_4$. In das Filtrat leitet man trocknen HCl, löst die gefällten Chloride vom Na u. Li in wenig W., macht mit KOH schwach alkal. u. fällt das Na durch $K_2H_2Sb_2O_7$. Das Filtrat enthält das Li u. daneben kleine Mengen Rb u. Cs (als Perchlorate). Man verdampft zur Trockne, glüht, löst in konz. HCl u. versetzt mit der Lsg. von H_2SnCl_6, die man erhält, indem man $SnCl_4$ zu konz. HCl so lange zusetzt, bis ein Nd. entsteht. Ein weißer krystallin. Nd. zeigt die Ggw. von Rb oder Cs an. Das Filtrat wird durch H_2S vom Sn befreit, das Li durch die Flammenrk. nachgewiesen u. durch Na_2HPO_4 bei Ggw. von NH_4OH gefällt. Der durch $HClO_4$ erhaltene Nd. wird getrocknet u. geglüht, um die Perchlorate in Chloride umzuwandeln, deren wss. Lsg. man mit konz. HCl behandelt, wodurch KCl ausgefällt wird. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft u. der Rückstand mit dem Gemisch von je 2 ccm konz. HCl u. absol. A. behandelt, wodurch ein weiterer Anteil KCl zurückbleibt, u. nunmehr mit

H_2SnCl_6 versetzt, wodurch Rb u. Cs ausfallen. In dem durch H_2S vom Sn befreiten Filtrat wird endlich das K vollständig durch $Na_3Co(NO_2)_6$ gefällt. Der das Rb u. Cs enthaltende Nd. wird in HCl gel., die Lsg. durch H_2S vom Sn befreit, das Filtrat zur Trockne verdampft, mit konz. HNO_3 u. dann mit Oxalsäure behandelt, wodurch man zunächst Nitrate u. dann beim Glühen Carbonate erhält, die man in HCl löst. In der Lsg. wird das Cs durch das „$SbCl_3$-Reagens" (durch Einleiten von HCl in konz. Salzsäure erhalten, die mit soviel $SbCl_3$ in Berührung ist, daß auch beim Sättigen mit dem Gas keine vollständige Lsg. eintritt) als gelblichweißes $Cs_3Sb_2Cl_9$ gefällt. In dem durch H_2S vom Sb befreiten Filtrat von diesem Nd. kann man endlich mit der gesätt. Lsg. von $NaHC_4H_4O_6$ das Rb fällen. Wegen der zahlreichen Einzelheiten muß auf die Abhandlung verwiesen werden. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **4**. 263—93. Tokyo, Inst. f. physikal. u. chem. Unterss.) BÖTTGER.

Bonnard und **Dandurand**, *Analyse des Handelsmagnesiums.* (Vgl. GUÉRIN, Ann. Chim. analyt. appl. [2] **8**. 34; C. **1926**. I. 2608.) Vff. weisen auf die Teilnahme des Laboratoire de chimie de la Section technique d'Artillerie (Revue d'Artillerie, 15/5. 1925) an den Standardisationsarbeiten hin u. nehmen für DANDURAND die Priorität der Best. des *Cl* durch elektrolyt. Abscheidung äquivalenten Ag in Anspruch. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **8**. 197—98. Paris.) JUNG.

Cochrane Corporation, Philadelphia, übert. von: **Russell S. McNeil**, Philadelphia, *Anzeigen chemischer Reaktionen.* Man läßt die Indicatorfl. durch einen Kanal hindurchströmen u. bringt die zu untersuchende Fl. in den Flüssigkeitsstrom. (**A. P. 1587782** vom 3/1. 1924, ausg. 8/6. 1926.) KAUSCH.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Wilhelm Stollenwerk, *Über Widerstandsfähigkeit von Filtersteinen gegen Phosphor- und Schwefelsäure.* Es werden eine Reihe von Filtersteinen auf ihre Gewichtsabnahme bei Einw. von kochender H_2SO_4 u. H_3PO_4 untersucht u. die Ergebnisse in Form von Tabellen mitgeteilt. (Chem. Apparatur **13**. Korrosion u. Metallschutz **1**. 9—10. Pflanzenernährungsinst. d. landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim.) NEIDHARDT.

H. Froitzheim, *Die Elektro-Gasreinigung im Großbetriebe.* Beschreibung der auf der Dortmunder Union von den Siemens-Schuckert-Werken errichteten Senkrecht-Elektrofilter-Anlage für Großverss., die als ein für den Hochofenbetrieb durchaus betriebsicheres Gasreinigungsverf. angesprochen wird. Wirtschaftlich bietet es den bisherigen Naß- u. Trockenreinigungsverff. gegenüber Vorteile, sowohl bzgl. der Anlage-, wie der Betriebskosten. (Stahl u. Eisen **46**. 941—48. Dortmund.) BÖRNSTEIN.

K. Thormann, *Die Druckverdampfung.* Vf. erörtert die Vorteile der Druckverdampfung. (Chem.-Ztg. **50**. 536—37.) JUNG.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvanien, übert. von: **John Wesley Marden**, East Orange, V. St. A. *Herstellung feuerfester Erzeugnisse.* 9 Teile bei 1700—1900° geglühtes ThO_2, 1 Teil ZrO_2, 1 Teil $ThF_2 \cdot 2KF$, $ZrF_2 \cdot 2KF$, Kryolith o. dgl. u. 0,5 Teile H_3PO_4 oder einer anderen geeigneten Säure werden gemischt u. feucht vermahlen, mit der gleichen Menge feinst gepulvertem, geglühtem ThO_2 versetzt, diese Mischung mit W. zum Brei verrührt, geformt, getrocknet u. gebrannt. (**A. P. 1 585 779** vom 8/3. 1922, ausg. 25/5. 1926.) KÜHLING.

Anson G. Betts, Kinderhook, V. St. A., *Herstellung feuerfester Gegenstände.* Eisenhaltige Rohstoffe zur Herst. feuerfester Gegenstände, wie eisenhaltiger Ton, Zirkonerde, Carborundum, werden anstatt mit W. mit einer Lsg. von $ZnCl_2$ oder besser

bas. $AlCl_3$ zum Brei verrührt u. gebrannt, zweckmäßig unter Beschränkung des Luftzutrittes. Dabei verflüchtigt sich das Fe in Form von $FeCl_3$ u. es werden dichtere u. feuerfestere Erzeugnisse gewonnen, als wenn zum Anmachen W. verwendet wird. (**A. PP. 1 585 826** vom 3/3. 1923 u. **1 585 827** vom 12/3. 1923, ausg. 25/5. 1926.) Kü.

Albert Marx, Paris, *Verfahren zur Trennung von aus Flüssigkeiten oder Gasen und festen oder flüssigen Stoffen bestehenden Gemischen*, insbesondere Suspensionen u. Emulsionen, mittels Schleuderkraft unter gleichzeitiger Anwendung des elektr. Stromes, 1. dad. gek., daß die Gemische während des Ausschleuderns in an sich bekannter Weise in dünne Schichten zerlegt werden. — 2. Schleudertrommel mit mehreren Tellereinsätzen, dad. gek., daß ein jeder Tellereinsatz aus zwei übereinander angeordneten, mit elektr. isolierenden Zwischenlagen versehenen Metallflächen besteht, von denen die eine mit der Trommelwand, die andere aber mit einer gegen die Trommelwand elektr. isolierten, gleichachsigen Einsatzhülse in Verb. steht, wobei die Wand u. die Hülse an die Pole einer elektr. Stromquelle angeschlossen sind. (**D. R. P. 431 252** Kl. 12e vom 11/7. 1923, ausg. 1/7. 1926. F. Priorr. 3/8. 1922 u. 12/6. 1923.) Kausch.

Heinrich F. J. Nolze, Kaiserslautern, *Wellenförmiges Gasfilter aus Tuch*, dad. gek., daß es zwischen zwei aus je einem wellenförmig profilierten unteren Teil u. einem ebenfalls wellenförmig profilierten oberen Teil bestehenden Haltungen derart angeordnet ist, daß seine Seitenkanten zwischen den beiden Teilen jeder Haltung eingeklemmt sind. (**D. R. P. 431 215** Kl. 12e vom 31/5. 1923, ausg. 1/7. 1926.) Kausch.

Säureschutz Gesellschaft m. b. H., Altglienicke b. Berlin, *Herstellung chemikalienbeständiger Filtertücher bezw. Filze* nach D. R. P. 421512, dad. gek., daß bei der in bekannter Weise ausgeführten Verfilzung der Fasern das Bindemittel gemäß dem Hauptpatent in fester, aber noch l. oder schmelzbarer Form hinzugesetzt u. durch Behandlung mit unzureichenden Mengen Lösungsmm. oder durch Hitzewrkg. mit dem Faserfilze verkittet wird. (**D. R. P. 431 306** Kl. 12d vom 17/4. 1924, ausg. 3/7. 1926. **Zusatz zu D. R. P. 421 512; C. 1926. I. 997.**) Kausch.

William H. Hoodless, Philadelphia, *Filtriermaterial.* Man stellt ein inniges Gemisch von trockner Kieselgur u. trockenem Sägemehl her u. unterwirft das trockene Gemisch in einer geschlossenen Retorte solange der Einw. von Hitze, bis ein brennbarer Dampf entsteht. Dann erhitzt man weiter, bis keine Dämpfe mehr abgegeben werden. (**A. P. 1 589 531** vom 10/3. 1921, ausg. 22/6. 1926.) Kausch.

William H. Hoodless, Philadelphia, *Entfärbungs- und Filtriermaterial.* Man überzieht Kieselgurteilchen mit durch Hitze zers. Melasse. (**A. P. 1 589 532** vom 10/3. 1921, ausg. 22/6. 1926.) Kausch.

Hugo Putsch, Wellinghofen, *Absitzbecken mit Filterung des abziehenden Wassers durch auf der Sohle und an den Wänden des Beckens angeordnete Filterschichten.* Die festen Wände des Beckens sind mit aufrechten, nach den Filterwänden sich öffnenden, durch Siebbleche o. dgl. abschließbaren Abflußkanälen für das durch die Filterwände tretende W. versehen, welche unten in bekannter Weise durch Verbindungskanäle mit einem längs durchlaufenden Hauptkanal verbunden sind. — Die Einrichtung soll insbesondere zum Klären von W. in der Kohlenaufbereitung dienen. (**D. R. P. 429 688** Kl. 85c vom 28/9. 1924, ausg. 2/6. 1926.) Oelker.

E. Widekind & Co., Düsseldorf, *Rotierender Gaswascher mit verfeinertem Einbau*, dad. gek., daß zwischen je zwei der üblichen groben Schlagbolzen aus Winkel- oder Rundeisen ein oder mehrere Systeme feiner Drähte so angeordnet sind, daß sie den Gasstrom in gleicher Weise oder in gleicher Richtung wie die groben Stäbe zerschneiden. — Durch die feinen Drähte erfolgt die Zerstäubung der Einspritzfl. (**D. R. P. 430 270** Kl. 26d vom 5/7. 1924, ausg. 14/6. 1926.) Oelker.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Moritz Schenkel, Hans Mayer**, Charlottenburg, und **Carl Hahn**, Berlin-Siemensstadt), *Verfahren und Einrichtung zum Abscheiden von Schwebekörpern aus Gasen oder isolierenden*

Flüssigkeiten durch elektrische Felder, 1. dad. gek., daß die Schwebekörper elektr. neutral oder fast neutral zwischen ein aus zwei ungleichpoligen leitenden Elektroden gebildetes inhomogenes Feld gelangen u. diese Elektroden von einer äußeren Stromquelle mit Elektrizität so geringer Spannung geladen werden, daß keine Koronawrkg. oder Ausströmung zwischen ihnen stattfindet. — 2. gek. durch die Verwendung von Wechselspannung zur Ladung der Elektroden. — 3. dad. gek., daß durch Einleitung von Wasserdampf die räumliche Ausdehnung oder die Dielektrizitätskonstante der Schwebeteilchen vergrößert wird. — 4. Einrichtung dad. gek., daß der Radius der stabförmigen Elektrode u. der Elektrodenabstand in einem Verhältnis zwischen 0,5: 1 bis 1,1 zueinander stehen. — 5. dad. gek., daß zwischen den aus Wellblech mit zweckmäßig unsymmetr. Wellen bestehenden äußeren Elektroden die zylinderförmigen Innenelektroden angeordnet sind. — 6. dad. gek., daß die Wellen der äußeren Elektroden so gegeneinander versetzt sind, daß beide Seiten als Elektroden benutzt werden können. — 7. dad. gek., daß die aus Stäben von kreisförmigem oder ellipt. Querschnitt bestehenden Niederschlagselektroden zwischen plattenförmigen Gegenelektroden angeordnet sind. (**D. R. P. 431 216** Kl. 12e vom 2/6. 1922, ausg. 6/7. 1926.) Kausch.

Hans Wunderlich, Berlin, *Ölabscheider für Druckgase*, dad. gek., daß derselbe aus mehreren ineinander angeordneten, in einem mit unterer Austrittsöffnung versehenen Gehäuse befindlichen Sieben aus Stoff oder Metallgewebe besteht, die im Innern Schraubenfedern besitzen, an denen das von den Sieben aufgefangene Öl entlangfließt. — 2. dad. gek., daß die Siebe oder Filter mittels Schelle oder Klemmringes oder — bei Anwendung von Drahtgewebe — mittels Lötung am Einsatzstück so befestigt sind, daß die Schraubenfedern sie sowohl in radialer wie in achsialer Richtung gespannt halten. — 3. dad. gek., daß die Siebe an ihrem unteren Ende an eine siebartig durchlochte Abflußröhre angeschlossen sind, durch die das niedergeschlagene Öl ständig abläuft. (**D. R. P. 431 352** Kl. 12e vom 5/8. 1924, ausg. 7/7. 1926.) Kausch.

U. S. I. Contracting Co., Philadelphia, übert. von: **Walter H. Fulweiler**, Wallingford, Pennsylvan., *Gasreinigung*. Das Gas wird mit einer verd. alkal. Lsg. gewaschen, die dann Alkalisulfhydrat enthaltende Lsg. mit Luft behandelt, deren Menge derart geregelt wird, daß der Liter der Fl. über 20 g $Na_2S_2O_3$ enthält. (**A. P. 1 589 749** vom 27/2. 1925, ausg. 22/6. 1926.) Kausch.

Richard Schilde, Hersfeld, *Reihenlüfter für die Erzeugung der Umluftbewegung für Trockenräume*, dad. gek., daß die Schraubenlüfter mit ihren Einbauzellen in einer Reihe auf einer alle Schraubenlüfter gemeinsam antreibenden Welle sitzen, so daß sie die gesamte umzuwälzende Luftmenge auf langer Linie als geschlossenes Ganzes aus gemeinsamer Richtung ansaugen u. nach einer anderen, durch die Konstruktion der Lüfterzellen gegebenen gemeinsamen Richtung ebenso wieder ausstoßen. — Es wird hierdurch ermöglicht, einen Trockenraum mit den denkbar einfachsten Mitteln gleichmäßig u. orkanartig auf ganzer Länge zu belüften. (**D. R. P. 430 464** Kl. 82a vom 20/5. 1924, ausg. 18/6. 1926.) Oelker.

J. A. Topf & Söhne, Erfurt, *Kanaltrockner aus fahrbaren und aneinanderstoßenden Trockenwagen*, dad. gek., daß die Trockenwagen zwischen eine feste, gleichzeitig zur Luftumleitung dienende Kammer u. eine fahrbare, Luftum- u. Ableitungen, Lüfter u. Lufterhitzer in sich vereinigende Vorr. gesetzt sind. (**D. R. P. 430 465** Kl. 82a vom 1/7. 1924, ausg. 18/6. 1926.) Oelker.

Wilhelm Wiegand Apparatebaugesellschaft m. b. H., Merseburg, *Extraktionsbehälter* mit am Boden angeordneter Entleerungsöffnung für die Auslaugerückstände, 1. dad. gek., daß oberhalb der Entleerungsöffnung ein Rohr zum Einleiten eines die Auflockerung u. ungehinderte Abführung der Rückstände bewirkenden, gas- oder dampfförmigen Druckmittels vorgesehen ist. — 2. dad. gek., daß das Rohr beweglich angeordnet u. zweckmäßig mit zu seiner Achse schräg oder senkrecht gerichteten,

gegebenenfalls auswechselbaren Düsen versehen ist. (**D. R. P. 431074** Kl. 12c vom 6/4. 1924, ausg. 3/7. 1926.) KAUSCH.

III. Elektrotechnik.

Rob. Nitzschmann, *Graphische Darstellung der Beziehungen Stromausbeute, Badspannung und Energiebedarf in der technischen Elektrolyse.* Nomogramm mit der Darst. einiger elektrolyt. Prozesse. (Chem.-Ztg. **50**. 525. Außig.) JUNG.

John Bright Ferguson, *Der elektrische Widerstand der feuerfesten Materialien.* Nach einer Besprechung der elektr. Eigenschaften von festem u. geschmolzenem Glas u. von Krystallen werden die eigentlich feuerfesten Materialien behandelt. Vom Porzellan, reinen u. handelsüblichen feuerfesten Materialien u. von Isolatoren werden die neuesten Unterss. zusammengestellt. (Canadian Chemistry Metallurgy **10**. 131—36. Toronto. Univ.) WILKE.

T. Kujirai, Y. Kobayashi und **Y. Toriyama**, *Die Absorption von Feuchtigkeit durch faserige Isolierstoffe.* Vff. messen die Gewichtszunahme faseriger Isolierstoffe durch H_2O-Aufnahme in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit. Die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt zuweilen erst in Tagen. Verss. mit kontinuierlich verändertem Feuchtigkeitsgrad ergaben eine Hysteresisschleife zwischen den Adsorptionswerten bei steigender u. sinkender Feuchtigkeit. Die Ergebnisse lassen sich durch die Langmuirsche Adsorptionsformel darstellen. Für prakt. Zwecke wird ferner die erste rasch verlaufende H_2O-Aufnahme durch die dabei auftretende Temp.-Erhöhung vergleichend gemessen. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **1**. 79—93.) HEIM.

Tsunetaro Kujirai und **Takeo Akahira**, *Einfluß der Feuchtigkeit auf den elektrischen Widerstand von faserigen Isolationsstoffen.* Vff. messen den elektr. Widerstand faseriger Isolierstoffe in Abhängigkeit vom relativen Feuchtigkeitsgehalt der umgebenden Luft. Um zu reproduzierbaren Messungen zu gelangen, müssen folgende Punkte berücksichtigt werden: 1. Der Temp.-Koeffizient des Widerstandes ist erheblich (etwa $^1/_2$ Zehnerpotenz für 10^0). Der Stromdurchgang hebt aber sehr rasch die Temp.; daher muß sofort nach Stromschluß abgelesen werden. 2. Der Widerstand ist von der angelegten Spannung abhängig. Oberhalb 200 Volt ändert er sich nur noch geringfügig. Daher werden die Messungen bei 300 Volt durchgeführt. 3. Es tritt ein Polarisationseffekt auf; daher muß stets gleichpolig gemessen werden u. die Elektroden des Widerstands müssen nach jeder Messung mehrere Tage kurz geschlossen bleiben. 4. Durch den elektroendosmot. Effekt tritt Wanderung der Feuchtigkeit in den Isolierstoffen ein, was ebenfalls schnelle Durchführung der Messung notwendig macht. 5. Der Hysteresiseffekt zwischen Befeuchtungs- u. Austrocknungskurve (vgl. vorst. Ref.!), also die Vorgeschichte der Feuchtigkeitsänderung, muß berücksichtigt werden. Die unter Beachtung vorstehender Punkte reproduzierbar durchgeführten Messungsreihen lassen sich durch folgende Formel darstellen: $\log R = a - b \cdot h/(1 - c \cdot h^2)$, worin R der durchschnittliche Widerstand in Ohm, h die relative Feuchtigkeit in Dezimalen ausgedrückt u. a, b, c Materialkonstanten bedeuten; u. zwar stellt a den Logarithmus des Widerstands bei der Feuchtigkeit $= 0$ dar, b drückt die Komponente des Effektes aus, die der Feuchtigkeit proportional läuft, u. c die mehr als proportionale. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **1**. 95—124.) HEIMANN.

B. Harry, *Aus der Geschichte der Herstellung der Kohlenelektroden.* Vf. schildert die Entw. der Herst. der *Kohlenelektroden.* (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. **30**. 303—06. Berlin.) JUNG.

A. O. Rankine, *Die Empfindlichkeit von Selenzellen.* (Vgl. BAKER, S. 808.) In gewöhnlicher Weise mit Gleichstrom gebrauchte Selenzellen von besonderem Typus zeigten bemerkenswerte Polarisationseffekte, diese verschwanden wieder, wenn die Zelle stark getrocknet wurde. Das Trocknen reduzierte auch die Dunkelleitfähigkeit im Verhältnis 4:1, während die Leitfähigkeit im Licht ungeändert blieb. Die ge-

trocknete Zelle war also viel lichtempfindlicher geworden. Vf. schreibt sowohl die Polarisation als auch einen Teil der Dunkelleitfähigkeit der ungetrockneten Zelle der Ggw. eines Wasserhäutchens parallel zu dem Se zwischen den Elektroden zu. (Nature **118**. 13. South Kensington, Imp. Coll. of Science and Technol.) JOSEPHY.

Urlyn C. Tainton, Johannesburg, Afrika, *Elektrolyse von Metallsalzlösungen.* Zur Verhinderung der Zerstörung der Anoden wird mit Diaphragmen gearbeitet u. durch den Anodenraum ein geeigneter Elektrolyt in stetiger Bewegung durchgeführt, um aus dem Kathodenraum einwandernde schädliche Stoffe hinwegzuführen. Zweckmäßig wird der Anolyt unter höheren Druck gesetzt als der ebenfalls in Bewegung befindliche Katholyt u. es können ihm Salze, z. B. des Mn, Pb, Co oder Sb zugefügt werden, welche einen Schutzüberzug auf der Anode bilden. (**A. P. 1 587 438** vom 31/1. 1923, ausg. 1/6. 1926.) KÜHLING.

Robert L. Walsh, Sacramento, Californien, *Gaserzeugung durch Elektrolyse von Wasser.* Man läßt auf das W. elektr. Strom durch eine Vielzahl von Elektroden einwirken. Die entstehenden Gase (H_2 u. O_2) polarisieren die Elektroden u. regeln die Stromdichte des Kreisstromes. (**A. P. 1 588 214** vom 29/6. 1921, ausg. 8/6. 1926.) KAU.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Adolf Benischek**, Offenbach a. M.), *Isolieröl*, bestehend aus fl. Triarylphosphaten, z. B. fl. *Trikresylphosphaten.* — Die Vorteile ihrer Verwendung gegenüber den bisher üblichen Isolierölen bestehen außer der großen Isolierfähigkeit vor allem in ihrer chem. Indifferenz u. Reinheit, dem Fehlen von Teer u. S, in dem hohen Flamm- u. Brennpunkt, dem niedrigen Gefrierpunkt, der Unvermischbarkeit mit Mineralölen u. W. u. in dem hohen spezif. Gewicht. (**D. R. P. 431 134** Kl. 23c vom 2/5. 1925, ausg. 22/6. 1926.) OELKER.

John S. Nowotny, Cincinnati, V. St. A., *Herstellung elektrischer Widerstände.* Fein gepulverte Stoffe von verschiedenem elektr. Widerstand, z. B. Zement, Fe_2O_3 oder WO_2 bezw. Graphit oder Koks werden in gepulvertem Zustande in dem gewünschten Widerstand des Erzeugnisses entsprechenden Verhältnis innig gemischt, unter Zugabe eines geeigneten Bindemittels, wie W., Wasserglas, Melasse, Teer o. dgl. geformt, unter hohem hydraul. Druck gepreßt u. mittels durchgeleiteten Stroms auf eine sehr hohe Temp. erhitzt. (**A. P. 1 582 141** vom 13/6. 1921, ausg. 27/4. 1926.) KÜHLING.

Gebr. Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg, *Herstellung von Elektroden für elektrische Öfen*, dad. gek., daß als Bindemittel Kalkmilch verwendet wird. — Die Elektroden besitzen ziemlich hohe Festigkeit u. sind billig u. einfach herzustellen. (**D. R. P. 429 388** Kl. 21h vom 13/6. 1925, ausg. 3/6. 1926.) KÜHLING.

Manhattan Electrical Supply Co., Inc., New York, übert. von: **Victor Yngve**, New Jersey, *Elektroden.* Die Zinkelektroden (Zinkbecher) von Trockenelementen werden elektrolyt. mit einer dünnen Schicht von metall. Zn überzogen. Der Überzug verhindert die ungleichmäßige Abnutzung der Elektroden. (**A. P. 1 582 567** vom 30/7. 1923, ausg. 27/4. 1926.) KÜHLING.

Walter H. Bancroft, Bryn Athyn, V. St. A., *Elektroden für alkalische Sammler.* Innerhalb gelochter, an den Enden zusammengezogener Rohre o. dgl. befinden sich abwechselnd Metallstreifen u. akt. bezw. zu aktivierende M. (**A. P. 1 585 521** vom 18/6. 1925, ausg. 18/5. 1926.) KÜHLING.

General Electric Co., New York, übert. von: **Alexander Just**, Budapest, *Herstellung von Wolframglühfäden.* Das zur Herst. des Pulvers von metall. W erforderliche WO_3 wird im Gebläse oder Lichtbogen geschmolzen, nach dem Erstarren der Schmelze gepulvert, mittels H_2 reduziert, zu Stäben gepreßt, gesintert u. gezogen. Gegebenenfalls kann dem Metallpulver 0,1—0,2% Cr_2O_3, ZrO_2 oder ThO_2 bezw. die entsprechende Menge Nitrat zugesetzt werden. Die gewonnenen Glühfäden neigen weniger zur Rekrystallisation als Glühfäden, welche mittels nicht geschmolzenem WO_3 hergestellt

sind u. behalten ihre ursprüngliche Lichtstärke länger als diese. (**A. P. 1 585 497** vom 23/2. 1924, ausg. 18/5. 1926.) KÜHLING.

Newell L. Collins, Jowa City, V. St. A., *Elektrolyt für Sammlerbatterien.* Die Batterie wird, zweckmäßig unter Zusatz von Glaswolle, mit Wasserglas gefüllt, H_2SO_4 zugegeben u. nach Erstarren der M. zum Gel, gegen verd. H_2SO_4 dialysiert, um Na_2SO_4 zu entfernen. (**A. P. 1 583 445** vom 17/8. 1922, ausg. 4/5. 1926.) KÜHLING.

John H. Thornburn, Urbana, und **Eugene I. Burke**, Champaign, übert. von: **George A. Howland**, Chicago, V. St. A., *Platte für Sekundärbatterien.* Ein aus Antimonblei bestehendes Gitter wird mit einer Paste gefüllt, welche aus Pb_3O_4, PbO, Eisenpulver, $CuSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ u. W. besteht. (**A. P. 1 585 034** vom 22/4. 1925, ausg. 18/5. 1926.) KÜHLING.

John H. Thornburn, Urbana, und **Eugene I. Burke**, Champaign, übert. von: **George A. Howland**, Chicago, V. St. A., *Elektrolyt für Sekundärbatterien*, bestehend aus einer Mischung von $3^1/_2$ Teilen NaOH, 3 Teilen Kohlenstaub, 2 Teilen Gips, 2 Teilen H_2SO_4, etwas Öl, 0,5 Teilen Salicylsäure, W., 2,5 Teilen NaCl, 0,5 Teilen $NaClO_3$ u. 1 Teil Kaliwasserglas. (**A. P. 1 585 035** vom 22/4. 1925, ausg. 18/5. 1926.) KÜHLING.

Walter O. Snelling, Allentowon, V. St. A., *Erzeugnisse von hoher elektrischer Leitfähigkeit und Lichtempfindlichkeit.* Natürliche oder künstliche Sulfide, Selenide oder Telluride des Pb, Cu, Bi oder Mo werden unter Abschluß oxydierender oder inerter Gase in einem Strom von CS_2 u. SO_2 auf etwa 800° erhitzt. (**A. P. 1 585 431** vom 24/9. 1923, ausg. 18/5. 1926.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

—, *Selbsttätiger Nitratsparer für Schwefelsäurekammern.* Beschreibung des Nitratsparers für H_2SO_4-Kammeranlagen der ZAHN & Co., G. m. b. H., Berlin W 15, Darmstädterstr. 8, zur selbsttätigen Zuführung von $NaNO_3$ u. H_2SO_4 in solchen Mengen, daß $NaNO_3$ quantitativ in oxydierende Stickoxydgase umgesetzt wird. (Chem.-Ztg. **50**. 538—39.) JUNG.

A. Troller, *Synthetisches Ammoniak aus Koksöfen und das Claude-Verfahren.* Vf. beschreibt die Herst. von NH_3 nach dem Claude-Verf. mit Steinkohlengas. (La Nature **1926**. 28—31.) JUNG.

H. Klatte, *Woraus besteht Norit?* Aus geglühtem Birkenholzmehl, das mit Säuren extrahiert, dann gewaschen u. getrocknet wird. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **23**. 338.) HELL.

A. Kitaigorodski, *Das Glaubersalz aus Karabugas und seine Entwässerung.* Das in Wintermonaten an den Ufern des Karabugases (Golf des Kaspischen Meeres) in gewaltigen Mengen liegende *Glaubersalz* enthält keine Spur Fe u. nur 0,03% $MgSO_4$ u. $CaSO_4$. Es besteht freilich zu 54,42% aus W., aber die Temp. in Sommermonaten steigt so oft auf über 32° (Umwandlungspunkt ins wasserfreie Sulfat), daß man ohne künstliche Trocknung prakt. beliebige Mengen Na_2SO_4 bekommen kann. Die Hauptschwierigkeit liegt im Abtransport des Salzes. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **2**. 666—68.) BIKERMAN.

P. Tschekin, *Darstellung von Sodaprodukten aus Na_2SO_4. Soda* kann aus Na_2SO_4 nach dem Leblancschen Verf. oder nach PENJAKOW dargestellt werden. Die letztere Methode wird durch die Gleichungen:

$$4\,Al_2O_3 + 4\,Na_2SO_4 + 2\,C = 8\,NaAlO_2 + 4\,SO_2 + 2\,CO_2 \text{ u.}$$
$$2\,NaAlO_2 + CO_2 = Al_2O_3 + Na_2CO_3$$

erläutert; die erste Rk. findet beim hellroten Glühen, die zweite in wss. Lsg. bei Zimmertemp. statt. Obwohl vorteilhafter als das Leblancsche, kann auch das Verf. von PENJAKOW mit dem Solveyverf. nicht konkurrieren. Dagegen kann es zwecks Fabrikation von Ätznatron Verwendung finden. Man löst $NaAlO_2$ in W. u. rührt

mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd um; im Laufe von 24—36 Stdn. setzt sich bis 80% des Al als Hydroxyd in leicht trennbarer Form ab. Das übrige wird nach der Gleichung $2 NaAlO_2 + Ca(OH)_2 = 2 NaOH + CaO \cdot Al_2O_3$ gefällt. Die Alkalilauge wird wie üblich eingedickt u. verarbeitet, der Nd. wird durch sd. Sodalsg. unter Druck aufgeschlossen, die entstehende $NaAlO_2$-Lsg. durch CO_2 zers. u. $Al(OH)_3$ wieder dem Betrieb zurückgegeben. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] 2. 664—65.) BIKERMAN.

R. Deckert, *Aus der Praxis der Wasserglasfabrikation.* Vf. teilt prakt. Erfahrungen mit besonders über die Herst. des 58/60-grädigen *Wasserglases* für Export. (Chem.-Ztg. **50**. 535—36. München.) JUNG.

Th. v. Lindeman, *Elektrolytische Darstellung und Verwendungsmöglichkeiten von metallischem Calcium.* I. Vf. behandelt einleitend die Entwicklungsmöglichkeiten der elektrochem. Industrie in Norwegen u. gibt eine histor. Übersicht über die bekannten Laboratoriumsverss. der Ca-Darstellung. Das erste, von RATHENAU ausgearbeitete techn. Verf. der Elektrochem. Werke in Bitterfeld mit dem Prinzip der Berührungselektroden wird eingehend geschildert: Das ausgeschiedene Metall erstarrt dabei in Berührung mit der kalten Elektrode u. dient dann selbst als solche. Durch die anhaftende Schicht von erstarrtem $CaCl_2$ wird der Ca-Stab vor der Luftoxydation geschützt. Vf. gelang es, bei seinen Arbeiten in Bitterfeld 1906 den Durchmesser der abgeschiedenen Ca-Stange von 2—2,5 cm auf ca. 9 cm zu erhöhen. Die noch zu überwindenden Schwierigkeiten liegen in der Unmöglichkeit, größere kompakte Stücke des Metalls zu erhalten. Das Umschmelzen scheitert an der großen Reaktionsfähigkeit des Ca mit allen Gasen außer Ar. Unterss. des Vf. bezwecken die Darst. des benötigten $CaCl_2$ aus ungebranntem Kalk u. Elektrolytabchlor. (Tidskr. f. Kemi og Bergvaescu **6**. 53—55.) WURSTER.

Fried. Krupp A.-G. Grusonwerk, Magdeburg-Buckau, *Aufschließung alkalihaltiger Gesteine.* Das Gestein wird mit $CaCO_3$ u. soviel des Salzes einer zur Portlandzementbereitung geeigneten Base, wie CaO, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3 usw., mit einer stärkeren Säure gemischt, daß dessen Säurerest zur B. des entsprechenden Salzes des im Gestein vorhandenen Alkalis ausreicht. Das Verhältnis von Fe_2O_3 zu Al_2O_3 soll mindestens 1 : 3 sein, andernfalls ist Fe_2O_3 zuzufügen. Beim Brennen findet Verflüchtigung des gesamten Alkalis noch vor Verklinkerung der M. statt, der Rückstand liefert bei höherer Temp. normengemäßen *Portlandzement.* (**Oe. P. 103 325** vom 4/7. 1914, ausg. 10/5. 1926.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Imhoff**, Leverkusen b. Köln a. Rh.), *Herstellung von Alkalihydrosulfiten* aus Alkalibisulfiten u. Alkaliamalgamen, dad. gek., daß man den Alkalisulfitgehalt der Reaktionsmasse möglichst niedrig, z. B. etwa 45 g Alkalisulfit im Liter nicht übersteigend, hält. (**D. R. P. 431 254** Kl. 12i vom 15/2. 1925, ausg. 7/7. 1926.) KAUSCH.

Salzwerk Heilbronn Akt.-Ges., **T. Lichtenberger** und **K. Flor**, Heilbronn, *Schwefel und Erdalkalisulfide.* In einem geschmolzenen Alkalichlorid löst man ein Erdalkalisulfat u. gibt Koks zu. Alsdann wird das Alkalichlorid von dem gebildeten Erdalkalisulfid getrennt u. letzteres durch Dampf oder Säure in Erdalkalioxyd oder ein Salz u. H_2S übergeführt. (**E. P. 251 942** vom 29/1. 1926, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 8/5. 1925.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Sebastian Schneider**, Wolfen, Kr. Bitterfeld, und **Franz Schweitzer-Hennig**, Dessau i. Anh.), *Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen*, dad. gek., daß man die Gase mit einer Lsg. von molekularen Mengen von Na_2SO_3 u. $NaHSO_3$ bei Tempp. von 70—75° in innige Berührung bringt, wobei gleichzeitig eine Lsg. von reinem $Na_2S_2O_3$ entsteht. (**D. R. P. 431 307** Kl. 12i vom 3/9. 1924, ausg. 3/7. 1926.) KAUSCH.

F. Raschig, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Alkalisalzen der Chlorimidodisulfonsäure*, 1. dad. gek., daß man auf Alkalisalze der Imidodisulfonsäure solche der HOCl einwirken läßt. — 2. dad. gek., daß man imidodisulfosaures K durch gelindes Erwärmen in einer NaOCl-Lsg. löst u. die Lsg. mit verd. CH_3CO_2H versetzt. — 3. dad. gek., daß man NaOCl-Lsg. mit einer Lsg. von imidodisulfosaurem Na vermischt, die Mischung mit Eg. versetzt u. dann verd. — Die CH_3CO_2H, an deren Stelle auch andere durch die Lsg. nicht oxydierbare Säuren verwendet werden können, dient zur Neutralisation des nach der Gleichung: $HN(SO_3Me^I)_2 + Me^IOCl = Cl \cdot N(SO_3Me^I)_2 + Me^IOH$ entstehenden Alkalihydroxyds, wodurch die Umsetzung eine vollständige wird. Das *Na-Salz* der *Chlorimidodisulfonsäure* ist im Gegensatz zum *K-Salz* in W. sll. Die Prodd. finden als *Desinfektions-* u. *Bleichmittel* techn. Verwendung. (Hierzu vgl. auch Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **147**. 1; C. **1925**. II. 1943). (**D. R. P. 431 116** Kl. 12 q vom 22/4. 1925, ausg. 30/6. 1926.) Schottländer.

Zonite Products Co., New York, übert. von: **John H. Wright**, Montclair, N. J., *Chlorhaltige Lösungen.* Man stellt eine $10^0/_0$ig. (Alkali-) Salzlsg. (NaCl) her, die $1^0/_0$ freies Alkali enthält. — Die Lösungen finden für Desinfektionszwecke Verwendung. (**A. P. 1 588 288** vom 20/12. 1924, ausg. 8/6. 1926.) Kausch.

Air Reduction Co., Inc., New York, übert. von: **Floyd J. Metzger**, New York, *Sauerstoffreien Stickstoff* aus Gasgemischen. Zu den Gasgemischen fügt man ein brennbares Gas hinzu, bringt das Gemisch mit Carborundum bei 400° so lange in Berührung, bis die Verbrennung erfolgt ist, worauf man die Verbrennungsprodd. aus den Gasgemischen entfernt. (**A. P. 1 588 258** vom 15/1. 1926, ausg. 8/6. 1926.) Kausch.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Howard N. Lentz**, Gibbstown, N. Y., *Konzentrierte Salpetersäure aus Abfallsäuren.* Man läßt auf einen Strom von Abfallsäure, die frei von aromat. Verbb. ist u. deren HNO_3-Gehalt höher als Nitrososchwefelsäure ist, einen Dampfstrom zwecks völliger Denitrierung der Abfallsäure einwirken, führt die aufsteigenden Dämpfe durch konz. HNO_3, die N_2O_4 enthält, kondensiert den leicht verdichtbaren Anteil u. setzt das N_2O_4 enthaltende Kondensat frischen Dämpfen der Abfallsäure aus. Den nicht leicht verdichtbaren Anteil der Dämpfe bringt man mit W. u. O_2 in Berührung. (**A. P. 1 590 043** vom 20/12. 1921, ausg. 22/6. 1926.) Kausch.

Harry P. Bassett, Cynthiana, Kentucky, und **Elbert C. Lathrop**, Philadelphia, *Arsenate.* Arsenigsaure Salze oder die freie Säure werden mit Cl in Ggw. einer ein l. Chlorid bildenden Base, die zu einem unl. Arsenat führt (CaO) behandelt. Hierauf wird das Arsenat mit einer Verb,. deren Kation ein löslicheres Arsenat oder Gemische solcher u. deren Anion mit der Base des unl. Arsenats eine unl. Verb. bildet (Alkaliverb.), versetzt (**A. P. 1 588 691** vom 10/4. 1924, ausg. 15/6. 1926.) Kausch.

American Metal Co. Ltd., New York, übert. von: **Henry M. Schleicher**, Boston, Massachusetts, *Calciumarsenat.* Man erhitzt eine Lsg. eines Alkaliarsenats u. fügt ihr unter Umrühren allmählich trockenes CaO zu. (**A. P. 1 588 499** vom 11/11. 1924, ausg. 15/6. 1926.) Kausch.

Pierre Joseph François Souviron, Frankreich, *Herstellung von Goldschwefel.* Die Fällung von Goldschwefel aus sulfantimonsauren Salzen der Alkalien u. Erdalkalien mittels Säuren erfolgt bei Ggw. von Zinksalzen. Anzuwenden ist mindestens 1 Mol. Zinksalz auf 2 Moll. Säure. Die Erzeugnisse sind feuriger u. hitzebeständiger als ohne Zusatz von Zinksalz gefällter Goldschwefel. Wird sulfantimonsaures Erdalkali als Ausgangsstoff u. $ZnSO_4$ als Zusatz verwendet, so enthält der Nd. zugleich Erdalkalisulfat. (**F. P. 605 401** vom 21/10. 1925, ausg. 26/5. 1926.) Kühling.

Air Reduction Co., Inc., New York, übert. von: **Claude C. van Nuys**, Cranford, N. J., *Wasserstoff.* Glühende Kohle wird mit einem Gemisch von Wasserdampf u. O_2 behandelt, die Bestandteile der erhaltenen Gasgemische werden durch Verflüssigung von dem H_2 getrennt. O_2 u. das zum Kühlen der Gasgemische erforderliche k.

Gas wird gleichzeitig durch Verflüssigung hergestellt. (**A. P. 1 588 860** vom 21/8. 1921, ausg. 15/6. 1926.) Kausch.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Deutschland, *Trennung von Alkali-* bezw. *Erdalkali- von Ammoniumsalzen.* Durch doppelte Umsetzung erhaltene Gemische von Salzen der genannten Art, z. B. ein aus NaCl u. NH_4NO_3 erhaltenes Gemisch von $NaNO_3$ u. NH_4Cl wird mit seiner Mutterlauge durch einen rinnenartigen Behälter geleitet, dem zugleich von unten her Mutterlauge der gleichen Art zugeführt wird u. in dem Widerstände eingebaut sind. In diesem Behälter bleibt das Alkalisalz zurück, das Ammoniumsalz wird mit der Mutterlauge abgeleitet. Das so in annähernd $90_0/^0$ig. Reinheit gewonnene Alkalisalz kann durch Umkrystallisieren ganz rein erhalten werden. (**F. P. 604 870** vom 19/10. 1925, ausg. 15/5. 1926. D. Priorr. 31/10. u. 17/11. 1924. Teilref. nach E. P. 242 975, vgl. C. **1926**. I. 1874.) Kühling.

Josef Urchs, Niederoderwitz i. Sa., *Erhaltung des pulverförmigen Zustandes von calcinierter Soda beim Lagern,* dad. gek., daß man die Na_2CO_3 mit geringen Mengen Boraxmehl innig vermischt. (**D. R. P. 431 256** Kl. 12 l vom 10/8. 1924, ausg. 1/7. 1926.) Kausch.

Clinton E. Dolbear, Pasadena, Californien, *Trennung des Natriumchlorids aus Salzgemischen.* Die Salzgemische werden eine beschränkte Zeit der Einw. von k. W. ausgesetzt u. hierauf wird die erhaltene Lsg. von dem Rückstand getrennt. (**A. P. 1 589 519** vom 25/4. 1925, ausg. 22/6. 1926.) Kausch.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges. (Erfinder: **Hans Weidmann**), Frankfurt a. M., *Gewinnung von Lithiumcarbonat aus kaliumsulfathaltigen Endlaugen,* 1. dad. gek., daß man das K_2SO_4 durch K-Salze, insbesondere KCl, aussalzt u. das Li in an sich bekannter Weise als Li_2CO_3 ausfällt. 2. dad. gek., daß man die KCl-haltige Mutterlauge zur Fällung des K_2SO_4 in einer neuen Charge verwendet. (**D. R. P. 431 257** Kl. 12 l vom 30/5. 1925, ausg. 1/7. 1926.) Kausch.

Brown Co., Berlin, New Hampshire, übert. von: **George A. Richter** und **Sanford L. Swasey**, Berlin, New Hampshire, *Calciumcarbonat aus kaustischen Flüssigkeiten.* Man unterwirft die Lsg. geschmolzener Na-Verbb. aus Schwarzlauge der Einw. von $Ca(OH)_2$ u. zwar in solcher Menge, daß die ganze Lsg. nicht kaustifiziert wird, dann wird der gebildete Nd. von der Lsg. getrennt u. diese mit $Ca(OH)_2$ kaustifiziert. (**A. P. 1 587 679** vom 17/1. 1924, ausg. 8/6. 1926.) Kausch.

Comp. Générale Union des Entrepreneurs, Frankreich, *Entwässern von Gips.* Der zu entwässernde Gips wird auf kleinen Wägelchen in dicht schließenden Kammern bei 10—11 Atm. Druck mit Dampf behandelt. (**F. P. 606 241** vom 19/2. 1925, ausg. 9/6. 1926.) Kühling.

Hermann C. Starck, Kommanditgesellschaft auf Aktien, Berlin, **Franz Klaus** und **Robert Basler**, Herzberg, Elster, *Herstellung von Chromalaun aus Ferrochromlösungen,* dad. gek., daß die in bekannter Weise gewonnene Auflösung von Ferrochrom in H_2SO_4 vor oder nach Abscheidung eines Teiles des $FeSO_4$ mit K_2SO_4 u. hierauf in der Kälte mit $K_2Cr_2O_7$ versetzt wird. (**D. R. P. 431 201** Kl. 12 m vom 12/8. 1923, ausg. 1/7. 1926.) Kausch.

Th. Goldschmidt A.-G., **Ludwig Schertel** und **Wilhelm Lüty**, Essen, Ruhr, *Gewinnung von Metalloxyden in fein verteiltem Zustande* aus mechan. weitgehend verteilten Metallen, dad. gek., daß das Metall restlos in in Dampfform übergeführtes Metalloxyd umgewandelt u. in eine Rauchniederschlagungsanlage abgeführt wird. (**D. R. P. 431 469** Kl. 12 n vom 8/3. 1922, ausg. 7/7. 1926.) Kausch.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Holland, *Niederschlagen von Hafnium und Zirkonium auf Glühfäden.* Z. B. aus W bestehende Glühfäden werden in einer Atm. des oder der Jodide von Hf oder Zr auf etwa 1450° (elektr.) erhitzt. Das auf den Fäden niedergeschlagene Hf bezw. Zr wird in einem zweiten Behälter bei Ggw. von reinem Jod auf einen zweiten, auf 1600 bezw. 1750° erhitzten Glühfaden nieder-

geschlagen. So bereitete Fäden lassen sich durch die feinsten Düsen ziehen. (**F. P. 604 391** vom 9/10. 1925, ausg. 3/5. 1926. Holl. Prior 21/7. 1925.) Kühling.

William A. J. Bell, Denver, Colorado, übert. von: **Herman Fleck**, Golden, Colorado, *Radium aus Radiumbariumsalzen u. dgl.* Die Salze werden mit einem Lösungsm., das den Ra-Gehalt zu lösen vermag (Oxalsäure) behandelt u. die erhaltenen Lsgg. werden von dem Rückstand durch Filtration o. dgl. getrennt. (**A. P. 1 588 383** vom 15/8. 1922, ausg. 8/6. 1926.) Kausch.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Alphons Schoblik, *Glasurrisse und Abblättern bei Steingut.* Ursachen u Verhütung. (Keram. Rdsch. **34**. 459—60.) Salmang.

Oscar Knapp, *Die Untersuchungstechnik in der Hafenstube.* (Keram. Rdsch. **34**. 457—59. 492—94.) Salmang.

P. Filosofow, *Zur Frage der Brennstoffersparnis beim Brennen des Porzellans.* Vf. macht darauf aufmerksam, daß das zur Zeit übliche Brennen des Porzellans bei sehr hohen (über 1300°) Tempp. eigentlich unnötig ist, da man auch bei tieferen Tempp. ein für Haushalt usw. völlig ausreichendes Porzellan bekommt. Damit wird auch an Brennstoff viel gespart. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **2**. 644—46.) Bkm.

Sven Odén, *Über das Abbinden des Zementes.* Die Unterss. des Vf. beziehen sich, auf die Rk. der gemahlenen Klinker mit Wasser, über die folgende Theorie entwickelt wird: Von den Bestandteilen der Klinker hydrolysiert zuerst Ca-Aluminat, dann Tricalciumsilicat u. zuletzt Dicalciumsilicat. In Lsg. sind prakt. nur Ca- u. OH′-Ionen, während Kieselsäure u. Al_2O_3 in kolloiddispersem Zustand vorhanden sind. Leitfähigkeitsbestst. geben mit der chem. Analyse übereinstimmende Werte für Ca, während die titrimetr. ermittelten OH-Werte niedriger sind als die aus dem Leitvermögen berechneten; die Klinkerteilchen leiten den Strom als Anionen. Der Abbindevorgang ist charakterisiert durch ein Sinken des elektr. Leitvermögens, ohne daß gleichzeitig der Ca-Gehalt des Dispersionsmittels sinkt. Der Abbindevorgang kann demnach nicht auf einer Auskrystallisation von $Ca(OH)_2$ beruhen, sondern auf einer Koagulation des mit der Gelmasse überzogenen Klinkerkorns. Beim folgenden Erhärtungsvorgang findet wahrscheinlich eine sog. Aggregatkrystallisation in der Weise statt, daß die Gelteilchen Kalk aufnehmen unter Ausscheidung von $CaSiO_3$ (Wollastonit), das von Wasser nicht mehr hydrolysiert wird.

Versuche (mit **Per Sigurd Håkansson**). Die durch die obige Theorie der Abbindung bedingte Volumkontraktion wird experimentell bewiesen. Während bei an der Luft erhärteten Zementmörteln infolge ihrer porigen Beschaffenheit keine merklichen Volumveränderungen beobachtet werden konnten, findet man bei Messungen des ganzen Systems Zement + Wasser eine deutliche Volumabnahme. Nach dem Anrühren der Probezemente mit dest. Wasser zur „Normalkonsistenz“ wurden diese in einer Schleicher-Schüllschen Papierextraktionshülse bei konstanter Temperatur in eine Glasapparatur gebracht, die die direkte Ablesung der Kontraktion an einem Niveaurohr gestattete (vgl. Skizze in der Originalabhandlung). Die in Kurven dargestellten Resultate ergeben eine Kontraktion von 0,035—0,040 ccm pro g Zement bei einem etwa 5-mal so hohen Gehalt der Probekörper an chem. gebundenem Wasser; diese Werte bleiben nach 10—14 Tagen konstant. (Svensk Kem. Tidskr. **38**. 111—21. Stockholm, Hochsch.) Wurster.

Widemann, *Beitrag zum Studium der Silicasteine.* Durch Vergleich der Eigenschaften französ. u. anderer Silicasteine wird festgestellt, daß sie gleichwertig sind. (Céramique **29**. 165—71. Co. Générale de Constr. de Fours.) Salmang.

Harry George Schurecht, Pennsylvania, übert. von: **Henry Thomas Shelley**, Philadelphia, und **George Casper Doering Lenth**, Chicago, *Salzglasuren.* Beim Salz-

glasieren keram. Erzeugnisse werden dem Salz 1—20% einer flüchtigen Zinkverb., z. B. $ZnCl_2$ u. gegebenenfalls W. u. ein kohlenstoffhaltiger Stoff, wie Kohlepulver, Ruß oder Öl zugesetzt. Auch kann neben oder an Stelle von Kochsalz KCl oder LiCl verwendet werden. (**A. PP. 1 583 901** u. **1 583 902** vom 23/7. 1924, ausg. 11/5. 1926.) KÜHLING.

Fred W. Alpers, Muskegon, Michigan, *Poliermittel*, bestehend aus gemahlenem Zement, Bimsstein, Fullererde u. Schmirgel. (**A. P. 1 588 290** vom 26/6. 1924, ausg. 8/6. 1926.) KAUSCH.

Celite Co., übert. von: **Rudolph J. Wig**, Los Angeles, V. St. A., *Plastische Massen.* Die MM. werden hergestellt aus Zement oder Mörtel, welcher mit 1—10% Infusorienerde von solcher Beschaffenheit vermischt ist, daß nicht mehr als etwa 25% davon eine Korngröße von 0,02 mm u. darüber u. nicht mehr als 75% davon eine solche von 0,001 mm u. darunter besitzen. (**A. P. 1 584 579** vom 20/3. 1926, ausg. 11/5. 1926.) KÜHLING.

Louis Gabriel Patrouilleau und **Soc. an. Alumine et Dérivés**, Frankreich, *Herstellung von Schmelzzement.* Die Herst. geschieht, indem das Gemisch der Rohstoffe in einem mit feuerfestem Stoff gefütterten Drehrohrofen gesintert u. die gesinterte M. beim Verlassen des Drehrohrofens geschmolzen wird. Zu diesem Zweck ist die Metallwand des Ofens an der Austrittsstelle scheibenartig erweitert u. mit einem Pol einer Stromquelle von niedriger Spannung u. hoher Stromstärke verbunden. Der Scheibe steht schräg u. durch Scharnier u. Feder verstellbar angeordnet eine Metall- oder Graphitplatte gegenüber, welche mit dem anderen Pol derselben Stromquelle verbunden ist. Durch den Zwischenraum zwischen Scheibe u. Platte fällt das gesinterte Gut, schließt den Strom u. erhitzt sich dabei so stark, daß es schmilzt. (**F. P. 604 916** vom 21/10. 1925, ausg. 17/5. 1926.) KÜHLING.

Francis Mulligan, Irland, *Herstellung geformter Massen.* Mischungen von Zement oder hydraul. CaO, einem Füllstoff, wie Sand, u. einem Farbstoff o. dgl. werden in feuchtem Zustand geformt u. abbinden gelassen. (**F. P. 605 018** vom 24/10. 1925, ausg. 18/5. 1926.) KÜHLING.

Frederick M. Venzie, Philadelphia, V. St. A., *Herstellung von Wandplatten.* 17 Teile Gips, 2 Teile Korkmehl, 3 Teile Faserstoffe verschiedener Länge, z. B. Holz-, Kokos- o. dgl. Fasern u. 1 Teil $ZnSO_3$ werden trocken gemischt, mit W. zum Brei angerührt u. geformt. Die Platten sind feuersicher, wasser- u. schalldicht. (**A. P. 1 585 743** vom 12/10. 1923, ausg. 25/5. 1926.) KÜHLING.

Adam Sassur und **William A. Schlumbom**, Chicago, *Herstellung rot bis braun gefärbter Ziegel.* Den zur Herst. der Ziegel dienenden Rohstoffen werden 2—10% eisenhaltigen Quarzes, Hämatits, Siderits o. dgl. zugesetzt. (**A. P. 1 586 474** vom 24/6. 1925, ausg. 25/5. 1926.) KÜHLING.

Hugo Grönroos, Dänemark, *Herstellung von Ziegeln u. dgl.* Bei niedriger Temp. schmelzender Ton wird, gegebenenfalls unter Zusatz der erforderlichen Menge W. für sich, bei hohen Tempp. schm. in Mischung mit Kryolith oder anderen, besonders Fe_2O_3 enthaltenden, natürlichen Alkaliverbb. gemahlen, geformt u. bei etwa 800° gebrannt. Das Erzeugnis wird gemahlen, in passenden Mengen dem als Grundmasse zur Herst. der Ziegel usw. bestimmten Ton oder Lehm zugesetzt, die Mischung gemahlen, geformt u. in Tunnelöfen getrocknet u. bei etwa 900° gebrannt. (**F. P. 604 610** vom 6/8. 1925, ausg. 10/5. 1926. Dän. Prior. 6/8. 1924.) KÜHLING.

Argus Products Co., Portland, übert. von: **Charles F. Christian**, Waldport, V. St. A., *Kunststeine.* Gepulverte Mischungen von Kalkstein, MgO, Schwefel, einem Füllmittel, wie Sand, Steinklein o. dgl. u. Öl werden mit einer Lsg. von $MgCl_2$ vermengt, in Formen gegossen u. abbinden gelassen. (**A. P. 1 585 184** vom 3/1. 1924, ausg. 18/5. 1926.) KÜHLING.

Texas Co., New York, übert. von: **George D. White**, Port Arthur, Texas. *Bindemittel.* Gepulverte Mischungen von Flintglas u. Ziegeln werden mit h. verd, HCl ausgelaugt, mit einem organ. Bindemittel vermischt, geformt u. bis zum Schmelzen erhitzt. (**A. P. 1 582 954** vom 20/2. 1920, ausg. 4/5. 1926.) Kühling.

Western Electric Co., Inc., New York, übert. von: **Harry Tristram Bellamy**, River, Forest, V. St. A., *Feuerfeste Massen.* Fein gepulvertes Siliciumcarbid wird mit Ton, Soda u. Wasserglas naß vermahlen u. geformt. (**A. P. 1 585 010** vom 8/10. 1923, ausg. 18/5. 1926.) Kühling.

Frank Harwood Riddle, V. St. A., *Feuerfeste Massen.* Der zu formende u. brennende Brei wird hergestellt aus gemahlenen Mineralien der Sillimanitgruppe, Sillimanit, Cyanit bezw. Andalusit, u. gegebenenfalls tonerdehaltigen Stoffen, wie Ton, Bauxit o. dgl. u. alkal. oder erdalkal. Flußmitteln, wie Feldspat, Baryumverbb., geglühtes MgO, Zirkonsilicat u. dgl. Die Zus. der Gase u. die Brenntemp. kann je nach dem Verwendungszweck innerhalb weiter Grenzen schwanken, das Brennen erfolgt bei Kegel 8 bis 12 entsprechenden Tempp. Es werden Erzeugnisse von hoher elektr. Isolierfähigkeit, hoher Feuerbeständigkeit, in verglastem, halb verglastem oder rohem Zustand gewonnen. (**F. P. 606 025** vom 21/10. 1925, ausg. 5/6. 1925.) Kü.

Soc. E. Robert & Cie., Frankreich, *Isolierstoff.* Je 900 g Feldspat u. 2500 g Talkum werden innig gemischt, die Mischung bei 1200° gebrannt u. gemahlen. 8 Teile des Erzeugnisses werden mittels 14 Teilen gemahlenem Steatit u. 3 Teilen einer feuerfesten Erde, vorzugsweise der Erde „Erald“ gemischt, die Mischung anhaltend mit W. vermahlen, abfiltriert, bei 60° getrocknet, gesiebt u. bei 1000—1500° gebrannt. (**F. P. 605 037** vom 26/10. 1925, ausg. 18/5. 1926.) Kühling.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

—, *Feinheit von Kalkdüngemitteln.* Je feiner die Mahlung, desto höher die Wrkg. von CaO-Düngemitteln. Als Feinheitsgarantie soll gefordert werden ein Durchgang von 100% durch ein Sieb von 10 Maschen, 70% bei 50 Maschen, 50% bei 100 Maschen. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. **48**. 94—99. Sep.) Grimme.

—, *Kalk.* Die Einw. von CaO auf den Boden wird besprochen. Ziemlich empfindlich gegen Bodensäure sind Klee, Luzerne, Timotee, Tabak, Kartoffeln, Tomaten, Salat, Rüben, Karotten, Spinat, während Erdbeeren u. Wassermelonen auch auf saurem Boden gute Erträge liefern. Für prakt. Zwecke genügt die Best. der Bodenrk. mit Lackmuspapier. Die Kalkdünger sollen bewertet werden auf Basis wirksamer Kalk + Magnesia (CaO + MgO). Es sollen enthalten Kalkstein 45—55%, Muschelschalen 40—50%, Mergel 40—50%, gebrannter CaO (hochwertig mit weniger als 10% Carbonat) 65—75%, minderwertig (Mischung von Hydrat + Carbonat) 55—65%, Kalkaschen 50—60% CaO + MgO. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. **48**. 92—94. Sep.) Grimme.

—, *Ricinuskuchen.* Ricinuskuchen sind giftig u. müssen vorsichtig aufbewahrt werden. Als Verwendungszweck kommt nur der Gebrauch als *Düngemittel* in Frage, vor allem zu Tabak. Er enthält neben 1% K_2O u. 2% P_2O_5 wechselnde Mengen N (3,88—5,46%). Für N wird eine Garantie von 4,52% = 5,50% NH_3 vorgeschlagen. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. **48**. 21—24. Sep.) Grimme.

Philip Garman, *Alkohol-Formalinlösung zur Bekämpfung der amerikanischen Faulbrut.* Die Bienenkörbe werden von Honig gereinigt, 48 Stdn. in eine 20%ig. alkoh. Lsg. von Formaldehyd eingestellt u. darauf an der Luft getrocknet. Das gleiche geschieht mit den Rahmen. Darauf beschickt man letztere mit einer neuen Königin u. besetzt wieder mit dem Bienenvolke. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. **48**. 305 bis 307. Sep.) Grimme.

—, *Übliche Insektenvertilgungsmittel.* Am gebräuchlichsten sind Pb-Arsenatmittel, welche in Pastenform u. als Pulver im Handel sind. Pariser Grün u. Ca-Arsenat

braucht man speziell für Kartoffeln, letzteres auch für Baumwolle. Anwendungsform: Pb-Arsenat 3—10 lbs. (Paste) oder $1^1/_2$—5 lbs. (trocken), Calciumcaseinat 1 lb., W. 50 Gallonen; Pariser Grün $^1/_2$ lb., $Ca(OH)_2$ $1^1/_2$ lbs., W. 50 Gallonen; Ca-Arsenat u. $Ca(OH)_2$ je $1^1/_2$ lbs., W. 50 Gallonen. — Gegen Blattläuse u. saugende Insekten benutzt man eine Lsg. von $^1/_2$ pint Nicotinsulfat, 2 lbs. Schmierseife oder 1 lb. Calciumcaseinat in 50 Gallonen W. — Schwefelkalkbrühe wird mit Vorliebe gegen Käfer u. Pilze angewandt u. zwar 1 Gallone fl. CaS auf 9 Gallonen W. Schließlich werden gegen Käfer u. Tannengallenblattläuse Mischungen von mischbaren Ölen (Phenole) mit W. empfohlen. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. **48**. 157—58. Sep.) GRIMME.

M. P. Zappe und **E. M. Stoddard**, *Stäuben gegen Spritzen.* Bericht über vergleichende Verss. betr. die Wirksamkeit der Insektizide in fl. oder trockner Form. Versuchsmittel: Flüssiges Spritzmittel: 3 lbs. Pb-Arsenat, 6 lbs trocknes CaS, 1 lb. Calciumcaseinat, $^3/_4$ pint Nicotinsulfat, 100 Gallonen W. — Staubförmige Mittel: Schwefelbleiarsenat: 90% S + 10% Pb-Arsenat; Grünkupferstaub: Cu 6% + 3% As; Blaukupferstaub: 3,74% Cu + 1,76% As. Es ergab sich, daß das fl. Mittel 10—30% besser gewirkt hat als alle trocknen. Die Beigabe von Nicotin zu dem fl. Mittel erwies sich als sehr gut, da dadurch alle Blattläuse abgetötet wurden u. so bessere Vergleichswerte erhalten wurden. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. **48**. 286—92. Sep.) GRIMME.

M. P. Zappe und **E. M. Stoddard**, *Resultat fünfjähriger Versuche über Spritzen und Stäuben.* In der Versuchszeit wurden 564 675 Äpfel von 4 verschiedenen Sorten kontrolliert, wobei sich folgender Befall in % zeigte:

Behandlung	Schorf	andere Pilze	Blattläuse	Rote Wanzen	Curculio	Apfelmotte	andere Insekten
Spritzen	14,7	6,05	10,0	1,3	17,7	0,94	1,8
Stäuben	30,2	28,4	10,7	2,6	21,8	1,4	4,7

Es ergibt sich somit eine deutliche Überlegenheit des Spritzens. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. **48**. 293—94. Sep.) GRIMME.

R. B. Friend und **B. H. Walden**, *Stäubungsversuche zur Abtötung von Erbsenblattläusen, Kohlblattläusen und Zwiebelsaugern.* Am besten erwiesen sich Einstäubungen mit 3%ig. Nicotinstaub bei möglichst hoher Temp., ca. 70° F. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. **48**. 319—20. Sep.) GRIMME.

M. P. Zappe und **P. Garman**, *Prüfungen von Insektenvertilgungsmitteln für die Bekämpfung des asiatischen Käfers Anomala orientalis Waterhouse.* Trocknes $Ca(CN)_2$ wurde auf die befallenen Rasenflächen gebracht, einmal untergeharkt, einmal mit W. eingespült u. einmal nur mit Erde bedeckt. Am besten wirkte die zweite Methode, wobei jedoch auch der Rasen verbrannt wurde. Gleich gut wirkte Besprengen mit NaCN, während $HgCl_2$ vollständig versagte. CS_2-Emulsion war bei nachträglicher Einspülung sehr wirksam. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. **48**. 294—99. Sep.) GR.

—, *Der Wert des Stickstoffs in Mischdüngern.* Nitrate u. NH_4-Salze sind in W. l. u. werden von den Pflanzen schnell u. vollständig ausgenutzt. Bei organ. N-Düngern wird nur der in W. l. Anteil schnell ausgenutzt, der unl. Teil wirkt bedeutend langsamer. Zur Best. des ausnutzbaren N werden zwei Methoden empfohlen, Einw. von $KMnO_4$ in alkal. u. in neutraler Lsg. In der Regel arbeitet man in alkal. Lsg., nur bei Gehalten unter 0,3% benutzt man die neutrale Lsg. Wenn weniger als 50% bei alkal. Lsg. bezw. weniger als 80% bei der neutralen Methode unl. sind, so ist die Ware zu beanstanden. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. **48**. 58—85. Sep.) GRIMME.

Federal Phosphorus Co., Birmingham, übert. von: **Bethune G. Klugh**, Anniston, V. St. A., *Herstellung von Superphosphat.* Beim Schmelzen eines Gemisches von Rohphosphat, Kohle u. SiO_2 entstehendes P_2O_5 enthaltende Gase werden durch eine angefeuchtete, auf einem Rost befindliche Schicht von Rohphosphat geleitet u. durch

diese nach genügender Einw. der P_2O_5 enthaltenden Gase ein Strom von h. Luft geführt. (**A. P. 1 583 054** vom 7/12. 1920, ausg. 4/5. 1926.) Kühling.

Frederick William Rogers Williams, London, *Vorrichtung zur Herstellung von Superphosphat.* Die Vorr. besteht aus Einrichtungen zum Abwiegen von Rohphosphat u. Säure, einem Mischgefäß, einem Behälter für das aufgeschlossene Gut, der mit Zerkleinerungsvorr. versehen ist, u. einer Fördervorr., die das zerkleinerte Gut zum Lager schafft. (**A. P. 1 585 810** vom 10/1. 1921, ausg. 25/5. 1926.) Kühling.

Stockholders Syndicate, Los Angeles, Californien, übert. von: **Henry Blumenberg, jr.**, Los Angeles, *Herstellung von Düngemitteln aus Phosphaten.* Man mischt gemahlenes Phosphatgestein ($Ca_3[PO_4]_2$) mit $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$ u. W. u. behandelt das Gemisch mit SO_2 unter Druck u. Hitze. Das erhaltene Prod. wird getrocknet.

$$6\,KNO_3 + 3\,(NH_4)_2SO_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2O + 2\,SO_2 = 3\,K_2SO_4 + 2\,NH_4H_2PO_4 + 2\,(NH_4)_2SO_3 + 3\,Ca(NO_3)_2.$$

(**A. P. 1 588 651** vom 7/8. 1925, ausg. 15/6. 1926.) Kausch.

Distillerie de Ruysbroeck, Belgien. *Herstellung zitratlöslicher Phosphate.* Rohphosphat, Knochenasche o. dgl. werden in Schlempen, wie Melasseschlempen, suspendiert u. die Mischungen, gegebenenfalls unter Zusatz von Ätz- oder kohlensauren Alkalien, Alkalisulfat oder -chlorid bei 600° nicht übersteigenden Tempp. bei gewöhnlichem, verstärktem oder vermindertem Druck dest., gegebenenfalls unter Mitverwendung von Wasserdampf, H_2, Luft, O_2, CO_2, CO o. dgl. Zweckmäßig wählt man die Bedingungen so, daß neben dem Phosphat schließlich ein Gemisch gleicher Moll. Na_2CO_3 u. K_2CO_3 vorhanden ist, welches sich bei 600° im geschmolzenen Zustand befindet. Die Erzeugnisse werden mit Kalkmilch bezw. CaO u. allmählich zugesetztem W. behandelt, wobei $CaHPO_4$ erhalten wird, das von gleichzeitig entstandenem Ätzalkali durch Auswaschen getrennt wird. (**F. PP. 605 686** u. **605 687** vom 4/11. 1925, ausg. 31/5. 1926.) Kühling.

Edouard Krebs, Oslo, *Herstellung eines Düngemittels.* Man läßt Sulfitablauge auf Rohphosphate einwirken, dampft gegebenenfalls ein u. verbrennt den Rückstand. Die beim Eindampfen entweichenden sauren Gase oder Dämpfe bringt man zur Einw. auf weitere Mengen Rohphosphat, mischt die Erzeugnisse weiteren Gemengen von Rohphosphat u. Sulfitablauge bei u. verfährt wie oben. Dem Gemisch kann vor der Verbrennung auch $NaHSO_4$ zugesetzt werden. (**Oe. P. 103 471** vom 12/9. 1923, ausg. 10/6. 1925. N. Priorr. 18/9., 22/9. u. 22/11. 1922. Teilreff. nach **N. P.P. 38 643** u. **39 295** vgl. C. **1925**. I. 760 u. **1925**. II. 854.) Kühling.

Robert Renton Hind, Del Carmen, Philippinen, *Düngemittel.* Mittels CaO schwach alkalisierte Melasseschlempe wird konz. u. mit ausgelaugten Rübenschnitzeln gemischt. (**A. P. 1 583 151** vom 1/8. 1925, ausg. 4/5. 1926.) Kühling.

Soc. des Établissements Barbet, Frankreich, *Gewinnung von Düngemitteln und Glycerin aus Melasseschlempen.* Die durch Absitzen geklärten Schlempen werden mit Wasserdampf behandelt, nach Abtreiben noch vorhandenen A. durch Schließen des Gefäßes u. weiteres Einleiten von Dampf auf etwa 120° erhitzt, die M. dann in eine Filterpresse gedrückt, in der man einen als Düngemittel verwendbaren Rückstand u. ein glycerinhaltiges Filtrat erhält. Letzteres wird eingedampft u. dann unter Zusatz von Brennpetroleum im Vakuum dest. (**F. P. 605 825** vom 30/1. 1925, ausg. 2/6. 1926.) Kühling.

B. Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz, München, *Verfahren zum Beizen von Saatgut*, gek. durch Behandlung desselben mit seifenhaltigen Beizmitteln im Tauch- oder Benetzungsverf. u. nachfolgende Trocknung u. Trockenbeize mit CaO-Pulver unter Zusatz der geeigneten wirksamen Stoffe. — Hierdurch wird einerseits das längere Trocknen, andererseits das starke Stäuben oder zu kurzes Haften der üblichen Beizmittel vermieden. Z. B. wird das zu beizende Korn mit einer die Beiz- u. Haftmittel enthaltenden Seifenlsg. übergossen, umgerührt, nach einer be-

stimmten Wirkungsdauer mit dem CaO-Pulver getrocknet u. mit diesem beigegebenen Hg- oder Cu-Verbb., CH_2O entwickelnden Stoffen u. dessen Wrkg. wieder paralysierenden NH_3 oder anderen gasartigen Stoffen, ferner gegebenenfalls unter Zusatz von stimulierenden Sulfaten u. Chloriden von Alkalien, alkal. Erden, Metallen oder Metalloiden, sowie einigen inerten Stoffen, behandelt. (**D. R. P. 430 647** Kl. 45 l vom 20/6. 1925, ausg. 18/6. 1926.) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Marx**, Berlin-Dahlem, und **Karl Brodersen**, Dessau), *Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln*, 1. dad. gek., daß man sie aus ihren Lsgg. zusammen mit solchen hochmolekularen Stoffen ausfällt, welche aus fossilen Brennstoffen, gegebenenfalls nach deren Oxydation, nach bekannten Verff. gewonnen werden. — 2. dad. gek., daß man Metallsalzlsgg. mit äquivalenten Mengen der Alkalisalze der unter 1. genannten Säuren ausfällt. — 3. dad. gek., daß man Lsgg. von Metalloiden bezw. Metalloidverbb. in alkal. wirkenden Mitteln, wie z. B. S in Na_2S, As_2S_5 in NaOH o. dgl., mit den Alkalisalzen der unter 1. genannten Säuren mischt u. dann durch stärkere Säuren oder Schwermetallsalze fällt. — 4. dad. gek., daß man in W. unl. Stoffe auf geeignete Weise mit den Alkalilsgg. der unter 1. genannten Säuren emulgiert u. diese Säuren als solche oder in Form von unl. Salzen zur Ausfällung bringt. — Z. B. neutralisiert man durch Oxydation von *Braunkohle* mit HNO_3, Extraktion mit NaOH u. Wiederausfällen mit HCl gewonnene *Säuren* mit Na_2CO_3 u. löst in W. Zu der wss. Lsg. setzt man eine wss. $CuSO_4$-Lsg., wobei ein sehr feiner brauner Nd. ausfällt, der das Cu zusammen mit den organ. Säuren enthält. Die Brühe setzt auch nach tagelangem Stehen kaum merklich ab, während in gewöhnlicher Cu-Sodabrühe sich der Nd. schon nach 4 Tagen völlig zu Boden gesetzt hat. Das Prod. findet zur Bekämpfung von *Rebschädlingen* Verwendung. — Versetzt man eine mit S gesätt. *Na_2S-Lsg.* in W. mit dem *Na-Salz* der durch Extraktion von *Torf* mit NaOH u. Ausfällen mit Mineralsäure erhaltenen *organ. Säure* u. gibt verd. H_2SO_4 hinzu, so fällt unter H_2S-Entw. S in innigem Gemenge mit der hochmolekularen Säure aus, der aber die Fl. noch nach Tagen im ganzen Raum erfüllt u. als *Spritzmittel* gegen *Meltau* Verwendung findet. Die Fällung kann auch mit einer $Al_2(SO_4)_3$-Lsg. bewirkt werden. — In W. unl. organ. Verbb., wie *KW-stoffe, Halogen-, Oxy-, Nitro-* oder *Aminoverbb.*, z. B. *Dichlorbenzol*, kann man dadurch in Emulsion halten, daß man sie mit den alkal. Lsgg. der *hochmolekularen Säuren*, z. B. des *Einwirkungsprod.* von *HNO_3* auf *Braunkohle*, verrührt u. mit verd. H_2SO_4 die *Säuren* ausfällt. Zur Emulgierung *bas. Körper* empfiehlt es sich, die wl. *Ca-* oder *Ba-Salze* der *Säuren*, z. B. mit $BaCl_2$, auszufällen. Derartige Emulsionen finden als *Insekticid* Verwendung. Außer der sehr feinen Verteilung u. großer Schwebekraft besitzen die erzeugten Ndd. auch eine sehr gute Haftfähigkeit auf den Pflanzen, da die hochmolekularen Säuren in W. unl. sind u. durch Regen oder Tau nicht wieder heruntergespült werden. (**D. R. P. 430 712** Kl. 45 l vom 22/12. 1922, ausg. 22/6. 1926.) Schottl.

Hans Liewing, Berlin-Lichterfelde, *Verfahren zur Vernichtung von und zum Schutz gegen Hausschwamm*, dad. gek., daß man die zu schützenden Gegenstände mit einer Ca-Carbidaschelsg. imprägniert. — Das Verf. kann bei gewöhnlicher Temp. ausgeführt werden, ohne daß die zu behandelnden Gegenstände beschädigt werden. Die Vernichtung des Hausschwamms soll eine vollständige sein. Bei Neubauten werden alle mit der Erde in Verb. stehenden Holzteile ausgiebig mit der Lsg. bestrichen u. der Erdboden mit trockenem Ca-Carbidaschepulver bestreut. (**D. R. P. 430 744** Kl. 38 h vom 9/9. 1925, ausg. 24/6. 1926.) Schottländer.

Carl Thieme, Zeitz, *Insektenfangleim*, dad. gek., daß den bekannten, für diesen Zweck gebrauchten Stoffmischungen Farbstoffe beigegeben sind, die die chem. akt. Strahlen des Sonnenlichtes absorbieren, vornehmlich solche mit rotem Farbton. — Die chem. akt. Strahlen des Lichtes können so in den tieferen Schichten des Leims

nicht mehr zur Einw. gelangen u. die Klebkraft des Leims beeinträchtigen. (**D. R. P. 431 182** Kl. 45 l vom 21/11. 1924, ausg. 30/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

The Grasselli Chemical Company, übert. von: **Henry Howard**, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Insekticides Mittel*, bestehend aus einer wss. Suspension von S, Na-Silicat, Leim u. gelbem kolloidalem Ton (*Bentonit* oder *Wilkinit*). — Die S-Suspension ist sehr beständig u. scheidet den S nur sehr langsam ab. (**A. P. 1 583 154** vom 22/8. 1922, ausg. 4/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Sebastian Lomanitz, Houston, Texas, V. St. A., *Insekticides Mittel*, betehend aus S, Pb-Arsenat, l. Harzseife u. $Al_2(SO_4)_3$. — In Ggw. von Feuchtigkeit bildet sich in dem Mittel unl. Al-Resinat, das ein besseres Haften des Mittels auf den Pflanzenteilen bewirkt. (**A. P. 1 584 235** vom 27/12. 1924, ausg. 11/5. 1926.) SCHOTTL.

American Cyanamid Company, New York, übert. von: **Guy B. Buchanan**, Westfield, New Jersey, V. St. A., *Verfahren zur Ungeziefervertilgung*. Ein Gemisch aus ca. 80—86% HCN, 10—15% CN·Cl u. 2—4% W. wird mit H_2SO_4, HCl oder CH_3CO_2H bis zur schwach sauren Rk. gegenüber Methylorange versetzt. Die Säure stabilisiert die HCN u. das CN·Cl. Das flüchtige fl. Gemisch wird in den zu entwesenden Raum gesprüht, u. zwar gibt man zunächst nur ganz wenig des Gemisches in den Raum (ca. 15%), um etwa noch anwesende Menschen aus dem Raum zu entfernen, was durch die tränenreizende Wrkg. des CN·Cl bewirkt wird. Nach ca. 5 bis 10 Min. wird dann die Hauptmenge des Räuchermittels in der üblichen Weise eingeführt. (**A. P. 1 586 175** vom 19/1. 1925, ausg. 25/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

William Moore, Chappaqua, New York, und **Cornelius D. Vreeland**, Vineland, New Jersey, V. St. A., *Fungicides Mittel*. $CuSO_4$ wird in W. zu einer Lsg., D. 1,083, gel. u. mit Kalkmilch, D. 1,091, versetzt. Zu dem Nd. wird vor dem Trocknen eine kleine Menge Ca-Acetat oder CH_3CO_2H gegeben. — Die aus diesem Gemisch hergestellte *Spritzbrühe* soll an den Pflanzenteilen besser haften als gewöhnliche Bordeauxbrühe. (**A. P. 1 587 977** vom 30/3. 1925, ausg. 8/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

E. W. Davis, *Fortschritt in der Anreicherung der Minnesotaeisenerze*. Große Mengen von angereichertem Erz werden jedes Jahr vom Lake-Superior-Distrikt auf dem Wasserwege versandt. Man versucht diese Erze zu einem möglichst billigen Preise zu versenden, was bisher dadurch möglich war, daß man hochwertige mit geringwertigen mischte. Da zum Hochofenprozeß Erze mit 8 oder 9% SiO_2 nur gesucht sind u. die entsprechenden VV. in absehbarer Zeit erschöpft sind, so muß nach einer geeigneten Aufbereitungsmethode gesucht werden, die vor allem den SiO_2-Gehalt herunterdrückt. Nach den angestellten Unterss. hat bisher nur die magnet. Konz. Aussicht auf Anwendung in der Praxis, am besten in Verb. mit einer Reduzierung des Erzes, wobei Eisenschwamm anfällt. Das so zuerst gewonnene Material hat 85% Fe, 2% C u. 13% $SiO_2 + Al_2O_3$ usw., es wird in Brikettform niedergeschmolzen u. das gewonnene Fe hat dann bei Mesabierzen z. B. 2% C, 0,1% Si, 0,06% P u. 0,01% S. Dieser Prozeß hat auch insofern gute Aussichten, als man allem Anschein nach auch minderwertige Brennstoffe zum Reduktionsprozeß verwenden kann. Auch einige andere Verff. werden auf Eignung untersucht. (Mining and Metall **7**. 280—83. Minneapolis [Minn.], Univ. Minnesota.) WILKE.

E. P. Ross, *Sicherheit vor allem beim Ausblasen eines Hochofens*. (Mining and Metall **7**. 293—94. Riddlesburg [Pa.].) WILKE.

Konrad Hofmann, *Die Oxydation metallischen Eisens und die Pyrophorität des Gichtstaubes*. Vf. führte Oxydationsverss. mit Fe-Pulvern verschiedener Art u. Herstellung aus. Es stellte sich heraus, daß die Korngröße von maßgebendem Einfluß ist. Die wirksame Oberfläche wird durch Adhäsion verringert, u. ist von der Höhe der angewandten Temp. u. der Zeitdauer der Gleichung abhängig. Auch die Pyro-

phorität von Fe-Pulvern ist davon abhängig, wie lange u. bei welcher Temp. reduzierend geglüht wird. Die im Betriebe störende Pyrophorität von Gichtstaub verhindert man am besten durch Glühen. (Stahl u. Eisen **46**. 916—18. Breslau.) LÜDER.

E. B. Wedmore, *Magnetische Eigenschaften von Einkrystallen von Eisen.* Vf. erklärt die verschiedenen Stufen in den Magnetisierungskurven von Eiseneinkrystallen von HONDA, KAYA u. MASUYAMA (S. 935) durch die verschiedenen Konfigurationen vor der Sättigung. In gewöhnlichem Eisen werden wegen der unregelmäßigen Anordnung der Krystalle diese Stufen verdeckt. Röntgenstrahlenunters. von Eiseneinkrystallen könnten die jeder Stufe der Magnetisierungskurve entsprechende Konfiguration sicherstellen. (Nature **118**. 14. London, British Electrical and Allied Industries Res. Associat.) JOSEPHY.

Rudolf Ruer, *Nachweis der Wärmetönung des Eisen-Kohlenstoff-Eutektoides.* Vf. bespricht die Ergebnisse der Arbeiten von HAYES, FLANDERS u. MOORE über die Wärmetönung bei Ausscheidung des Fe-Graphit-Eutektoides bei einer Temp., die 12° über dem Perlitpunkt liegt, womit seine eigenen Versuchsergebnisse aus dem Jahre 1921 bestätigt worden sind. (Stahl u. Eisen **46**. 918—20. Aachen.) LÜDER.

Kotaro Honda, *Die A_2-Linie im Zustandsdiagramm Eisen-Kohlenstoff.* Vf. führte Magnetisierungsverss. an *Fe-C-Legierungen* aus u. untersuchte die Temp.-Grenze des magnet. Fe. Die sogenannte A_2-Umwandlung ist jedoch keine Gefügeumwandlung, eine Änderung des Raumgitters ist damit nicht verbunden. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. **15**. 247—50. Sendai [Japan].) LÜDER.

K. v. Kerpely, *Der Einfluß einer längeren Überhitzung auf die Auskrystallisation von gebundenem Kohlenstoff im Gußeisen.* Ein Meinungsaustausch des Vf.s mit O. WEDEMEYER u. E. PIWOWARSKY. (Stahl u. Eisen **46**. 874—77. Düsseldorf.) LÜDER.

Tario Kikuta, *Das schmiedbare Gußeisen und der Mechanismus seiner Graphitisierung.* Vf. hat den Vorgang der Graphitausscheidung von weißem Gußeisen mit Hilfe des Dilatometers verfolgt. Die Graphitausscheidung geschieht in 2 Stufen, zuerst bei höherer Temp., um das freie, dann bei tieferer, um das eutektoide Fe_3C zu zersetzen. Je dicker die betreffende Wand des Gußstückes ist, desto größer sind die Fe_3C-Krystalle u. desto schwieriger ihre Zers. Ein Si-Gehalt befördert die Ausscheidung, Mn bewirkt das Gegenteil, u. sein Gehalt soll 0,5% nicht übersteigen. P unterstützt die C-Ausscheidung in der ersten Stufe, aber für die zweite dürfen nicht mehr als 0,3% vorhanden sein. Der Vorgang der Fe_3C-Zers. selbst ist auf die katalyt. Wrkg. freier Kohlenoxyde, die im Gußstück vorhanden sind, zurückzuführen. Keime von Temperkohle bilden sich nur immer an der Korngrenze des Cementits u. die Graphitbildung wird durch die chem. Verwandtschaft des Fe zu den eingeschlossenen Elementen beschleunigt. (The Science Reports of the Tôhoku Imp. Univ. **15**. 115—55. Sendai [Japan].) LÜDER.

Rudolf Hohage, *Über Gußeisen.* Vf. behandelt den Gefügeaufbau des Gußeisens in Abhängigkeit von der chem. Zus. — es werden besonders die Rolle des C u. des *Mn* besprochen — u. der Wandstärke u. die Beziehung zur B r i n e l l härte. Ferner wird der Einfluß der Wärmebehandlung auf Gefüge u. Brinellhärte untersucht. Der Arbeit sind eine Reihe von Schliffbildern u. Kurventafeln beigefügt. (Kruppsche Monatshefte **7**. 101—09. Essen.) LÜDER.

Louis Piedboeuf, *Ergebnisse, die bei Verbesserung der Gußeisenqualitäten erhalten wurden.* An Hand von MAURERS Gußeisendiagramm werden die verschiedenen hochwertigen Gußeisenqualitäten klassifiziert u. miteinander verglichen u. eine Übersicht der mechan. Eigenschaften der verschiedenen Spezialeisen gegeben. (Metal Ind. [London] **28**. 613—14. **29**. 17—18.) WILKE.

Carl Irresberger, *Rüttelherd zur Vergütung von flüssigem Gußeisen und Stahl.* Um fl. Gußeisen u. Stahl zu entschwefeln, hat Vf. einen Rüttelherd konstruiert, der das Fe-Bad längere Zeit in Bewegung erhält. Das darin enthaltene MnS steigt vermöge

seines geringeren spezif. Gewichtes an die Oberfläche u. wird durch den O_2 der Luft zu MnO u. SO_2 oxydiert. (Stahl u. Eisen **46**. 869—72. Salzburg.) Lüder.

Karl Irresberger, *Veredelung des Gußeisens durch Rütteln und Schütteln.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. behandelt den gleichen Gegenstand, jedoch enthält diese Arbeit einige Schliffbilder. Anschließend folgt eine Diskussion von Gießereifachleuten. (Gießereiztg. **23**. 355—58. Spandau.) Lüder.

R. Krieger, *Die Entwicklung der deutschen Stahlformgußindustrie in den letzten 25 Jahren.* (Stahl u. Eisen **46**. 697—706. 865—69. Düsseldorf-Oberkassel.) Lüder.

E. H. Schulz und **H. Buchholtz**, *Über den Einfluß der Zerreißgeschwindigkeit auf die beobachtete Höhe der Streckgrenze bei Flußstahl.* An Normal- u. Proportionalzerreißstäben aus bas. Siemens-Martin- u. Thomasstahl mit verschiedenem C-Gehalt wurden Zerreißverss. ausgeführt, um den Einfluß der Zerreißgeschwindigkeit auf die Lage der Streckgrenze festzustellen. Die Höhe der beobachteten Streckgrenze wird durch die Zerreißgeschwindigkeit prakt. bedeutsam beeinflußt. Der Einfluß der Zerreißgeschwindigkeit ist bei Versuchszeiten von 80—100 sek. bis zum Erreichen der Streckgrenze bezw. bei Zerreißgeschwindigkeiten von etwa höchstens 0,5 kg/qmm/sek zu vernachlässigen, bei Zerreißgeschwindigkeiten von 0,5—1 kg/qmm/sek ist er noch nicht sehr groß. Wird diese Grenze aber überschritten, so wird der Wert der Streckgrenze stärker erhöht; dabei beträgt die Steigerung gegenüber dem Feinmeßwert bei der höchsten erreichten Geschwindigkeit von 10 kg/qmm/sek bis zu 14 bei weichem u. bis zu 9% bei härterem Flußstahl. Eine prakt. bedeutsame Beeinflussung der Werte für die Zugfestigkeit, Dehnung u. Einschnürung durch die Zerreißgeschwindigkeit konnte bei den Verss. nicht beobachtet werden. (Mitt. Versuchsanst. Deutsch-Luxemburg. Bergwerks- u. Hütten-A.-G. Dortmunder Union **2**. 1—9.) Wilke.

E. H. Schulz, *Die Eigenschaften hochsiliciumhaltigen Baustahles.* Die von der Berliner A.-G. für Eisengießerei u. Maschinenfabrikation, früher J. C. Freund, Berlin, im Boßhardtofen erzeugten neuen Baustähle haben einen Si-Gehalt von 1%. An u. für sich ist es schon lange bekannt, daß ein erhöhter Si-Gehalt zum Flußstahl die Streckgrenze u. die Zugfestigkeit bedeutend heraufsetzt, ohne dabei die Dehnung merklich zu vermindern. Die neuerdings angestellten Verss. zeigen, daß es möglich ist, auch im Siemens-Martinofen üblicher Bauart, wie im Elektroofen u. in der Thomasbirne einen Si-Stahl zu erzeugen, der in seinen Festigkeitseigenschaften nicht hinter dem bei der A.-G. Freund im Boßhardtofen erzeugten zurücksteht. Auch enthält der im Boßhardtofen erschmolzene Stahl die gleichen O_2-Mengen wie ein im Siemens-Martinofen üblicher Bauart erzeugter Stahl. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70**. 860—64. Dortmund.) Wilke.

Letson Balliet, *Bemerkungen über das Tempern von Stahl für Bohrer.* Neben der Erläuterung der Vorgänge beim Tempern wird ein hierfür besonders geeigneter Ofen besprochen. Einzelheiten der Konstruktion dieses mit Öl oder mit Gas gefeuerten Flammenofens, bei dem die Flamme nicht direkt mit dem Stahl in Berührung kommt, sondern bei dem nur die Verbrennungsprodd. in die Wärmekammer gelangen, werden an Hand einer Zeichnung beschrieben. Es kann so auf keinen Fall eine Oxydation eintreten, die vor allem vermieden werden muß. (Eng. Mining Journ.-Press **121**. 843—46. Tonopah, Nev.) Wilke.

Paul Windelband, *Über den Reaktionsmechanismus der hüttenmännischen Zinkgewinnung.* Vf. führte eine Reihe von Verss. mit verschiedenen Zn-Reduktionsgemischen aus, um die Vorgänge des Muffelprozesses zu klären. Es zeigte sich, daß nur die Red. des ZnO durch CO in Frage kommt. Die Ergebnisse sind in Kurven zusammengestellt. (Metall u. Erz **23**. 353—56. Berlin.) Lüder.

M. de Kay Thompson, *Bildung von pulverförmigem Kupfer im Anodenschlamm.* Bei der Cu-Raffination erscheint ein beträchtlicher Teil von feinverteiltem Cu im Anodenschlamm entsprechend der Rk.: $2Cu^+ \rightleftarrows Cu + Cu^{++}$. Es wird eingehend

diskutiert, weshalb diese Rk. von links nach rechts geht. Es muß angenommen werden, daß eine etwas höhere Temp. in der unmittelbaren Nähe der Anode als im Hauptteil der Lsg. ist u. daß die Rk. als Ergebnis dieses Temperaturfalles von der Temp. der Anodenverb. u. der Lsg. zur Temp. des Elektrolyten stattfindet. Die Wrkg. des Temperaturfalles muß die entgegengesetzte Wrkg., die durch Verdünnung verursacht wird, überragen. (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 298. Massachusetts, Inst. of Techn.) Wilke.

Paul D. Merica, *Nickel und die Metallindustrien.* Die Entw. der Anwendung des Ni bei der Vernickelung, in der Messingschmelze u. allgemein in der Industrie seit dem Weltkriege wird beschrieben. (Metal Ind. [New York] **24**. 238—41. New York, International Nickel Co.) Wilke.

G. Malcolm Dyson, *Chemie und Metallurgie des Zirkoniums und Hafniums.* V., Darst., Eigenschaften u. Anwendungen von Zr u. Hf. (The Chemical Age **15**. No. 366. Monthly Metallurgical Section 1—3.) Wilke.

J. S. Glen Primrose, *Nichteisenmetallographie.* Die Apparaturentw. (vom Rejto-App. zum Reichert-Vertikal-, Martens-Horizontal- u. Zeiß-Vertikalapp.) des Mkr., der Fortschritt in der Beleuchtung bis zum ultravioletten Licht u. einige Mikrostrukturen von Nichteisenlegierungen, Messing, Bronze, Al-Legierungen, Cu, Ni- u. Ag-Legierungen werden, ohne neue Ergebnisse mitzuteilen, erläutert. (Metal Ind. [London] **28**. 569 bis 73. 592—94. Manchester.) Wilke.

Reinhold Hinzmann, *Die neuzeitliche Materialprüfung und ihre kritische Auswertung.* Die Materialprüfverff. werden an Hand einiger Beispiele besprochen: 1. physikal.-chem. Prüfung; Zugvers., Härte, Kerbschlagvers., Tiefungsprobe u. technolog. Proben; 2. metallograph. Prüfung, u. ein Hinweis gegeben, daß man das Verh. eines Materials unter einer Reihe verschiedener Untersuchungsbedingungen betrachten u. auswerten muß. (Gewerbefleiß **105**. 117—24. A.E.G., Berlin.) Wilke.

R. L. Sanford, *Nichtbeschädigende Untersuchung von Förderdrahtseil mittels magnetischer Analyse.* Obwohl die vorliegende Unters. nicht zu einem vollkommen abgeschlossenen Analysengang führt, sind doch einige wichtige Ergebnisse erzielt worden, die auch allgemein für die magnet. Analyse von Wert sind. Einige Ergebnisse sind: Der mechan. Zug übt einen bedeutenden Einfluß auf die magnet. Eigenschaften des Stahls aus. Die Wrkg. der Abnutzung besteht in einer Reduzierung des Querschnitts u. damit in einer Änderung der magnet. Eigenschaften. Die Unterss. zeigen vorläufig, daß der bevorstehende Bruch durch Ermüdung nicht von einer entsprechenden Änderung der magnet. Eigenschaften, durch die er u. U. erkannt werden könnte, begleitet ist. Ein einzelner gebrochener Draht, außen oder innen, bewirkt eine bestimmte magnet. Änderung; da aber diese Wrkg. nicht von anderen Ursachen unterschieden werden kann, so sind die Resultate in einem solchen Fall nicht eindeutig. (Technologic Papers of the Bureau of Standards **1926**. No. 315. 497—518. Washington.) Wilke.

R. A. Weinman und **Irving Langmuir**, *Bogenschweißen mit atomarem Wasserstoff.* (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 286—87. — C. **1926**. I. 2886.) Wilke.

Carl Albrecht, *Die Einsatz- und Aufstreuhärtung.* (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. **30**. 286—88. Frankfurt a. M.) Wilke.

William J. Reardon, *Winke für die Messinggießerei. Verfahren zur Herstellung von Legierungsgüssen.* Um dem Gußstück eine schöne Oberfläche zu verleihen, kann man es in folgende Fl. tauchen: 38%ig. Scheidewasser 4,4 l, 66%ig. H_2SO_4 4,4 l, 1,1 l W. u. 28,3 g HCl. Es wird dann in fließendem W. gewaschen, in kochendem W. abgespült, um das Trocknen zu beschleunigen u. die Entstehung von Wasserflecken zu verhindern. Man tut gut, 28,3 g Walölseife je 4,4 l kochendem W. zuzusetzen. — Außerdem werden gute Kernmischungen für Messing u. Stahl angegeben, das Gießen von Nickelsilber (58% Cu, 18% Ni, 22% Zn) u. die Schwierigkeiten beim Guß von Messing (Vorhandensein von Al, Hohlräume) besprochen. (Metal Ind. [New York] **24**. 244.) Wilke.

W. Mason, *Die Herstellung von Emaillen.* Die allgemeinen Grundsätze, die zu benutzenden Rohmaterialien, wie SiO_2, Alkalien, alkal. Erden, die Flußmittel u. die Färbungsmittel werden besprochen. Als ersten Überzug auf Fe- u. Stahlbleche haben sich folgende Mischungen bewährt:

	(I)	(II)	(III)		(I)	(II)	(III)
Feldspat	30	7,30	6,36	Salpeter	0,5	1,17	—
Borax	15	9,37	8,12	Kobalt	0,006	0,2	0,24
Quarz	25	3,9	8,2	Manganoxyd	0,002	—	—
Soda	5	2,34	2,8	Kryolith	1,2	—	—
Flußspat	3	1,17	—				

Bei Mischung I werden auf je 100 lb. 2 lb. Kaolin, bei Mischung II u. III 2—4 lb zugemahlen. Außerdem wird die Zus. für weiße u. blaue Emaille für Fe- u. Stahlbleche sowie für Emaille für Gußeisen angegeben. Ein besonderer Abschnitt behandelt das Mahlen u. Mischen der Bestandteile u. ist mit einer Ofenzeichnung versehen. (Metal Ind. [London] **28**. 525—26. 550—51.) WILKE.

F. Menzel, *Die Bedeutung des Kobaltoxyds im Grundemail bei emailliertem Blechgeschirr (Haftschicht, weißer Grund).* Stellungnahme zu 2 neueren Arbeiten. Angabe von Versätzen. Eine mittlere Stellung zwischen Co-Grund u. weißem Grund nimmt das amerikan. Granit- oder Grauemail ein, das 2—3$^0/_0$ Sb u. geringe Mengen von Co-, Ni- u. Cu-Salzen enthält. Die benutzten Sulfatlsgg. geben ihr Metall ab, wahrscheinlich zuerst an den Ton des Emailbreis, aus dem das Metall dann auf das Blech niedergeschlagen wird. (Keram. Rdsch. **34**. 447—48. 462—63.) SALMANG.

Hans Nathusius, *Amerikanische Elektro-Emaillieröfen, System „Hagan“.* Vf. beschreibt die amerikan. elektr. *Brennöfen*, System Hagan u. setzt ihre Vorteile auseinander. (Zentralbl. f. Hütten- u. Walzw. **30**. 310—12. Berlin.) JUNG.

Beckman-Linden Engineering Corp., San Francisco, übert. von: **John W. Beckman**, Oakland, V. St. A., *Reduktion von Metallsulfiden.* Metallsulfide bezw. Metallsulfide enthaltende Erze, Konzentrate u. dgl. werden mit CaO, Kohle u. einem Flußmittel gemischt u. die Mischung im elektr. Ofen auf etwa 2000° erhitzt. Das im Sulfid vorhandene Metall schm. als solches aus, der Schwefel wird vollständig in CaS verwandelt. (**A. P. 1 582 157** vom 22/5. 1922, ausg. 27/4. 1926.) KÜHLING.

Iwan Bachiloff, Rußland, *Anreichern Kalkstein enthaltender Erze.* Die fein gepulverten Erze werden geglüht u. mit h. wss. Lsgg. von NH_4Cl behandelt, wobei das vorhandene $CaCO_3$ in CaO u. $CaCl_2$ übergeht u. NH_3 u. CO_2 entweicht. Letztere werden in eine Lsg. von $CaCl_2$ geleitet, in der sie unter Rückbildung von NH_4Cl einen Nd. von $CaCO_3$ erzeugen. Der bei der Behandlung mit der NH_4Cl-Lsg. verbleibende Rückstand wird filtriert, gewaschen u. in üblicher Weise aufgearbeitet. (**F. P. 604 240** vom 7/8. 1925, ausg. 30/4. 1926.) KÜHLING.

Robert Denis Lance, Frankreich, *Anordnung bei Hochofen.* Dem Ofenraum, von dem das Gußeisen abgezogen wird, sind einige flache Räume vorgeschaltet, welche durch Zweigleitungen beheizt werden. Diese durchfließt das im Hochofen erschmolzene Gemisch von Gußeisen u. Schlacke, reagiert gegebenenfalls noch völlig durch, trennt sich in der letzten dieser Vorkammern in Schlacke, welche oberhalb abgeführt wird, u. Gußeisen, das dem Abstichraum zufließt. Die Anordnung vermeidet die Störungen, welche der Arbeitsgang im Hochofen bei Abwesenheit der Vorkammern aufweist. (**F. P. 606 201** vom 13/2. 1925, ausg. 9/6. 1926.) KÜHLING.

Freyn Engineering Co., Chicago, übert. von: **Fritz Häring**, Geisselrochlitz, Bez. Halle, *Reinigung von Hochofengasen.* Man verwendet zum Filtrieren der Gase ein Flechtwerk von Stahlfäden. (**A. P. 1 589 803** vom 26/8. 1921, ausg. 22/6. 1926. D. Prior. 11/9. 1914.) KAUSCH.

Crowell & Murray Co., Cleveland, Ohio, übert. von: **C. P. Mc Cormack**, Cleveland, *Behandeln von Eisenerzen.* Al_2O_3, Cr u. Ni enthaltende Fe-Erze (z. B. aus Nord-Cuba) werden mit Na_2CO_3 unter oxyd. Bedingungen geröstet, dann das Na-Aluminat u. Na_2CrO_4 ausgelaugt, hierauf mit Pyriten geröstet, um das Ni zu sulfatisieren, worauf das $NiSO_4$ ausgelaugt wird. Vorhandenes Mn kann im Rückstand belassen werden. Die Fe-Erze sind dann für die Weiterbearbeitung im Hochofen geeignet. (**E. P. 251959** vom 19/4. 1926, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 5/5. 1925.) Kausch.

Sigurd Westberg, Germantown, V. St. A., *Reinigung von Eisen und Eisen enthaltenden Legierungen.* Zwecks Entfernung von O_2, C, P oder Schwefel werden die Metalle in ein Oxyd oder Silicid eines Erdalkalimetalles oder in Si, Ferrosilicium, Al, Ca, Mg, Ba, Sr oder C eingebettet u. auf unterhalb des F. des Fe liegende Tempp. in einer reduzierenden Atm. erhitzt, welche mittels durchgeleiteten H_2 oder H_2 enthaltender Gase oder aus der M. erzeugt wird, in die das Metall eingebettet ist. (**A. P. 1 586 543** vom 21/10. 1924, ausg. 1/6. 1926.) Kühling.

Heppenstall Forge & Knife Co., übert. von: **Charles W. Heppenstall**, Pittsburgh, V. St. A., *Stahllegierungen,* enthaltend 1,5—2,25% C, 3,5—6% Cr, 0,5—2% W, gegebenenfalls 0,1—0,5% V u. die üblichen Mengen von Mn, Si, P u. Schwefel neben Fe. Der hohe Gehalt an Cr u. C verleiht den Erzeugnissen die Eigenschaften der größere Mengen W enthaltenden Stähle. (**A. P. 1587231** vom 7/3. 1925, ausg. 1/6. 1926.) Kü.

Rheinische Metallwaren- und Maschinenfabrik, Deutschland, *Härten von Stahlgegenständen* (Teilref. nach E. P. 242 978; vgl. C. **1926**. I. 2966). Nachzutragen ist: Vor dem Eintauchen in hocherhitzte Bäder von Pb oder Salzen werden die zu härtenden Gegenstände einer kurzen Vorerhitzung auf etwas niedrigere Tempp. unterzogen. (**F. P. 605 433** vom 30/10. 1925, ausg. 26/5. 1926. D. Priorr. 17/11. u. 13/12. 1924.) Kühling.

Thomas P. Campbell, Denver, Colorado, *Reinigung von Zinklösungen.* Man koliert die Lsgg. allmählich durch verschiedene Kammern, die lose angehäuftes metall. Zn enthalten. Die verschiedenen Kammern weisen eine immer größere Fläche auf. Die Geschwindigkeit der Fl. nimmt ab. (**A. P. 1 587 695** vom 8/9. 1925, ausg. 8/6. 1925.) Kausch.

Soc. d'Électrochimie, d'Électrométallurgie et des Aciéries Électriques d'Ugine, Frankreich, *Gewinnung von Zinn aus Erzen, Abfällen u. dgl.* Beim Verf. gemäß dem Hauptpatent werden das Sn u. das Zusatzmetall an verschiedenen Stellen des benutzten Ofens unter Berücksichtigung ihrer verschiedenen DD. gesammelt u. abgezogen, das Sn an einem Ort, der eine so niedrige Temp. besitzt, daß keine Verluste durch Verdampfen entstehen. Das Abziehen des Sn erfolgt z. B. durch einen Siphon. (**F. P. 30428** vom 22/4. 1925, ausg. 8/5. 1926. **Zus. zu F. P. 585942; C. 1925. I. 3036.**) Kühling.

American Metal Co., Ltd., New York, übert. von: **Henry M. Schleicher**, Monterrey, Mexiko, *Reinigen von Blei.* Ein Bad von gereinigtem Pb wird mit einer geschmolzenen Schicht von Alkalihydroxyd u. gegebenenfalls NaCl u. Alkalinitrat bedeckt. Anstatt Nitrat zu verwenden (als Oxydationsmittel), kann auch Luft eingeleitet werden. Dem Bade wird das, vorzugsweise von As, Sb, Sn u. (oder) Zn zu reinigende Pb von der Oberfläche her ständig zugeführt u. eine entsprechende Menge zereinigtes Pb, z. B. mittels Siphon, vom Boden des benutzten Gefäßes ständig entzogen. Eine Pumpe bringt das Bad ständig mit dem Reinigungsmittel in innige Berührung. (**A. P. 1 583 495** vom 6/11. 1925, ausg. 4/5. 1926.) Kühling.

Herman A. Poppenhusen, Hammond, V. St. A., *Reaktionen zwischen geschmolzenem Metall und Gas.* Über die Oberfläche des in einem Kessel befindlichen, geschmolzenen Metalles wird ein Strom von durch das Metall vorgewärmter Luft oder CO_2 geleitet, der Metall ansaugt, zerstäubt u. dabei oxydiert, carbonisiert u. dgl. Das

Verf. ist besonders zur Herst. von *Bleioxyden* oder *Carbonat* geeignet. (**A. P. 1 586 328** vom 26/3. 1924, ausg. 25/5. 1926.) KÜHLING.

Eugen Seyfferth, Waidmannslust, *Verfahren zur Herstellung feinst zerteilter Kupferpulver* für techn., chem. o. dgl. Zwecke, dad. gek., daß Kupferformiat in einer Retorte oder in einem Gefäße beliebiger Bauart in einem indifferenten Gasstrome oder im Vakuum langsam bis auf etwa 400° erhitzt wird. (**D. R. P. 431 437** Kl. 12 n vom 12/7. 1925, ausg. 7/7. 1926.) KAUSCH.

Anaconda Copper Mining Co., übert. von: **Frederick F. Frick** und **Carl Eberhard Carstens**, Anaconda, V. St. A., *Aufarbeitung kupferhaltiger Abwässer.* Die Abwässer werden mit $CaCO_3$ (Kalkstein) versetzt, der erhaltene kupferhaltige Schlamm gewaschen u. entweder in einer Säure gel. u. elektrolyt. auf Cu verarbeitet oder zu den beim Auslaugen der Erze mit Säure erhaltenen Laugen gegeben, um sie zu enteisenen. (**A. P. 1 586 035** vom 23/10. 1925, ausg. 25/5. 1926.) KÜHLING.

Metal Research Corp., übert. von: **William E. S. Strong** und **Charles E. Parsons**, New York,, und **Samuel Peacock**, Wheeling, V. St. A., *Herstellung von metallischem Chrom.* Ein Gemisch von Cr_2O_3, einer sauerstoffhaltigen Verb. des Na, wie Na_2CO_3, u. Koks oder Kohle wird im Hochofen verblasen. Bei Weißglut reduziert die Kohle die Natriumverb. zu Metall, dieses dest. in die oberen Teile des Hochofens, fließt von dort zurück, dest. von neuem usw. u. reduziert dabei das Cr_2O_3 zu Metall, welches sich im Herde sammelt u. von dort abgezogen wird. Die geringen Verluste an Natrium werden zeitweilig ersetzt. (**A. P. 1 581 698** vom 19/2. 1925, ausg. 20/4. 1926.) KÜHLING.

Titanium Alloy Manufacturing Co., New York, übert. von: **Charles J. Kinzie**, Niagara Falls, N. Y., *Zirkonoxydverbindung* zur Herst. von Emaillen usw. Unreines ZrO_2 wird mit einem Alkalifluorid gemischt u. das Gemisch derart erhitzt, daß das ZrO_2 unzersetzt bleibt, aber die Verunreinigungen sich zersetzen. (**A. P. 1 588 476** vom 5/5. 1925, ausg. 15/6. 1926.) KAUSCH.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvanien, übert. von: **Henry Kneeland Richardson**, Newark, V. St. A., *Herstellung von Aluminium.* In einem elektr. Ofen mit Kohleelektroden wird Kryolith oder eine niedrig schm. Mischung von NaF, CaF_2 u. AlF_3 geschmolzen, in der Schmelze unreiner (eisenhaltiger) Bauxit u. gegebenenfalls sehr geringe Mengen ZrO_2 (in Anteilen) gel. u. die Mischung elektrolysiert. Am Boden des Ofens sammelt sich Fe oder Zr enthaltendes Al u. wird von Zeit zu Zeit abgezogen. Der gegebenenfalls sehr geringe Gehalt an Zr beseitigt die schädlichen Wrkgg. des Fe, es werden Metalle von hoher Brinellhärte u. hoher Zugfestigkeit erhalten, welche sich gut walzen lassen. (**A. P. 1 585 786** vom 5/11. 1923, ausg. 25/5. 1926.) KÜHLING.

John P. Kegg, Pittsburgh, V. St. A., *Säurefeste Legierungen,* bestehend aus Cu, Pb u. gegebenenfalls Sn. Sorgfältig gereinigtes Cu wird geschmolzen, ebenfalls gut gereinigtes Pb, gegebenenfalls reines Blockzinn u. schließlich etwa $1^0/_0$ metall. Na oder K zugegeben. Das Alkalimetall dient nur als Legierungsvermittler zwischen Cu u. Pb, es verflüchtigt sich während des Schmelzvorganges. (**A. P. 1 586 368** vom 28/2. 1922, ausg. 25/5. 1926.) KÜHLING.

Henry Harris, London, *Herstellung von Metall- besonders Bleilegierungen.* In geschmolzenen Metallen, besonders Pb, welche As, Sn, As u. Sn bezw. As, Sn u. Sb enthalten, können As u. Sn durch Sb u. As durch Sn ersetzt werden, wenn man das geschmolzene Metall mit einem Gemisch von Ätzalkali, besonders NaOH, NaCl, gegebenenfalls etwas $NaNO_3$ u. Alkaliantimonat oder Alkalistannat, bezw. einem Gemisch dieser Salze, gegebenenfalls noch in Mischung mit Natriumarsenat innig mischt, wobei As u. Sn in Alkalisalze ihrer Oxysäuren verwandelt werden u. Sb bezw. Sn an ihrer Stelle sich mit dem Pb o. dgl. legiert. (**A. P. 1 580 138** vom 11/12. 1924, ausg. 13/4. 1926.) KÜHLING.

David Belais, Inc., übert. von: **David Belais**, New York, *Weißgold*, bestehend aus einer Legierung von 75—85% Au, 10—18% Ni, 2—9% Zn u. 0,5—2% Mn. (**A. P. 1 584 352** vom 30/4. 1921, ausg. 11/5. 1926.) KÜHLING.

American Magnesium Corp., übert. von: **Herman E. Bakken**, Niagara Falls, V. St. A., *Magnesiumaluminiumlegierungen*, enthaltend 8% Al u. 0,2—1% Mn. Man schm. Al mit Mn zusammen u. gibt die Schmelze zu geschmolzenem Mg. Die Legierungen sind beständiger gegen korrodierende Einflüsse als Mg. (**A. P. 1 584 688** vom 25/8. 1920, ausg. 11/5. 1926.) KÜHLING.

International Motor Co., New York, übert. von: **William E. Day jr.**, New Brunswick, V. St. A., *Lagermetalle*. Cu wird geschmolzen, 20—25% Pb zugegeben, die Schmelze auf 1500° erhitzt u. 7—10% Sn u. etwa 2% eines Desoxydationsmittels, wie Zn, Ni oder P hinzugefügt. (**A. P. 1 584 706** vom 20/10. 1923, ausg. 11/5. 1926.) KÜ.

Joseph Geppert und **Max Giese**, Chicago, *Legierungen*, bestehend aus 2—16 Teilen Bi, 62—72 Teilen Pb, 16—24 Teilen Sb u. 0,5—7,5 Teilen Cd. Die Legierungen besitzen den gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie Glas u. eignen sich zum Verbinden von Metall u. Glas sowie von Glas mit Glas. (**A. P. 1 584 922** vom 6/10. 1922, ausg. 18/5. 1926.) KÜHLING.

Vulcan Louisville Smelting Co., übert. von: **Walter van de Mark**, Chicago, *Gekörnte Schlacke*. Rückstände von Messing- u. Kupferschmelzereien werden mit CaO oder Kalkstein gemischt, die Mischungen geschmolzen u. durch Gießen der Schmelze in W. gekörnt. Bei genügendem Zusatz von CaO u. ausreichend langem Erhitzen wird den Rückständen der gesamte Gehalt an Fe entzogen u. ein farbloses Erzeugnis erhalten, ist das Fe nicht völlig entzogen, so ist die Schlacke grün, durch Zusatz von Co oder Cu erhält man blaue bezw. rote Schlacken. (**A. P. 1 582 318** vom 23/5. 1924, ausg. 27/4. 1926.) KÜHLING.

Hippolyte François Guillet, La Chambre, Frankreich, *Zinn aus Weißblechabfällen u. dgl.* Die Abfälle werden mit alkal. Hypochloritlsg. ausgelaugt, wobei solche Bedingungen einzuhalten sind, daß eine an Alkalichlorid gesätt. Lsg. von Alkalistannat entsteht, welche mindestens 15 g Sn je l enthält. Diese Lsg. wird im Kreislauf bei etwa 50° unter Verwendung unangreifbarer Elektroden elektrolysiert, die elektrolysierte Lsg. zum Auslaugen weiterer Weißblechabfälle benutzt, dann mittels einer Pumpe zum Elektrolysiergefäß zurückgeführt usw. (**Oe. P. 103 475** vom 26/3. 1924, ausg. 10/6. 1926. Blg. Prior. 6/11. 1923.) KÜHLING.

Arnold Mohn und **James A. Walsh**, Indianopolis, V. St. A., *Herstellung von Metallüberzügen*. Auf dem zu überziehenden Gegenstand wird eine feuchte Mischung eines Salzes des Metalles, welches auf dem Gegenstand niedergeschlagen werden soll, u. eines fein verteilten, stark elektropositiven Metalles verrieben. Z. B. verreibt man auf einer Kupferplatte ein feuchtes Gemisch von $FeSO_4$ u. gepulvertem Zn, wobei auf dem Cu ein glatter glänzender Eisenbelag von beliebiger Stärke entsteht, oder man verreibt auf einer Eisenplatte eine feuchte Mischung von $CuSO_4$ u. gepulvertem Zn, wobei ein beliebig starker Belag von Cu entsteht. Bei Anwendung mehrerer Salze bilden sich Beläge mehrerer Metalle bezw. von Legierungen. (**A. P. 1 582 617** vom 22/6. 1925, ausg. 27/4. 1926.) KÜHLING.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Erhitzen von Metallen*. Das Erhitzen von Metallen, besonders Metallmassen von großem Vol. erfolgt mittels „atomaren" H, d. h. H_2, der durch einen elektr. Lichtbogen geblasen wird, dabei unter Aufnahme großer Wärmemengen in einatomigen H zerfällt u. die aufgenommene Wärmemenge bei der unmittelbar darauf erfolgenden Wiedervereinigung zu molekularem H_2 an das zu erhitzende Metall wieder abgibt. Das Verf. ist zum Erschmelzen von Fe aus Abfalleisen aber auch zum Löten von Metallen verwendbar, wobei das Lötmetall mittels des atomaren H in der Löt-

stelle geschmolzen wird. (**F. P. 604 226** vom 24/7. 1925, ausg. 30/4. 1926. A. Prior. 30/7. 1924.) KÜHLING.

Electro-Metallurgical Co., übert. von: **Glen D. Bagley**, Great Neck, V. St. A., *Verbinden von Metallen.* Metalle der Chromgruppe, welche sich nicht mit Cu legieren, werden mit diesem durch Vermittlung von Ni verbunden, welches sich mit beiden legiert. Man stellt z. B. zunächst eine Legierung von 75% W oder Mo u. 25% Ni her u. überschichtet diese Legierung in hoch erhitztem Zustand mit geschmolzenem Cu, wobei feste Bindung der Metalle erfolgt. (**A. P. 1 582 024** vom 29/5. 1924, ausg. 27/4. 1926.) KÜHLING.

Harry R. Pennington, Chicago, V. St. A., *Lötstab.* Aus Fe, Stahl, Eisenlegierung oder eisenfreien Legierungen oder Metallen bestehende Lötstäbe für die Lichtbogenschweißung, bei der die Lötstäbe eine der Lichtbogenelektroden bilden, werden durch Eintauchen in eine Mischung von Wasserglas u. $CaCO_3$, $BaCO_3$ oder Fe_2O_3 oder Gemischen von Fe_3O_2 u. $CaCO_3$ oder $BaCO_3$ mit einem diese Stoffe enthaltenden Überzug versehen. Dieser beschleunigt das Erstarren des vom Lötstab abgeschmolzenen Metalls auf der Lötstelle. (**A. P. 1 583 169** vom 3/5. 1922, ausg. 4/5. 1926.) KÜH.

Packard Motor Car Co., übert. von: **John de May**, Detroit, V. St. A., *Aluminiumlot*, bestehend aus einer Legierung von 9,5% Al, 20% Zn, 68% Sn u. 2,5% Sb. (**A. P. 1 584 219** vom 26/2. 1919, ausg. 11/5. 1926.) KÜHLING.

Honoré Caron, Frankreich, *Löten von Aluminium.* Die zu verlötenden, sorgfältig gereinigten Stücke von Al werden erhitzt u. auf die Lötstelle eine geschmolzene Legierung von 45 Teilen Zn u. 55 Teilen Sn aufgebracht. (**F. P. 606 058** vom 3/11. 1925, ausg. 7/6. 1926.) KÜHLING.

American Copperas Co., Youngstown, Ohio, übert. von: **Henry S. Marsh** und **Ralf S. Cochran**, *Regenerierung von Beizlaugen.* Zu der Fe-Salze in verd. H_2SO_4 enthaltenden Lsg. setzt man nach dem Gebrauch frische Säure hinzu u. trennt den Cu-Gehalt ab. (**A. P. 1 589 610** vom 8/7. 1925, ausg. 22/6. 1926.) KAUSCH.

Louis Pierre Montchanin, Frankreich, *Abbeizen und Schützen von Metallen.* Die Metalle werden, um sie gegen zerstörende Wirkungen von Luft, Feuchtigkeit, Hitze u. dgl. zu schützen oder durch solche Einww. gebildete Oxyde, Sulfide o. dgl. zu entfernen, mit Säuren, welche eine oder mehrere SH-Gruppen enthalten, Estern, Salzen o. dgl. von ihnen, vorzugsweise aber mit den Thiosulfaten des NH_3 oder Mg behandelt. (**F. P. 604 536** vom 9/1. 1925, ausg. 6/5. 1926.) KÜHLING.

Bréville et Huré, Frankreich, *Färben von Metallgegenständen.* Stahlgegenstände, besonders Kugeln, werden gebeizt, elektrolyt. mit einer dünnen Kupferschicht überzogen, durch Eintauchen in ein HNO_3, H_2SO_4 u. NaCl enthaltendes Bad von neuem gebeizt u. dann mittels einer alkoh. Lsg. eines geeigneten Farbstoffes gefärbt oder elektrolyt. vergoldet oder versilbert. Bei Gegenständen aus Al ist das Beizen u. Verkupfern vor dem Behandeln mit der alkoh. Farbstofflsg. bezw. dem elektrolyt. Vergolden oder Versilbern nicht nötig. (**F. P. 605 182** vom 24/1. 1925, ausg. 20/5. 1926.) KÜHLING.

Charles Totot-Gibaru, Frankreich, *Bleifreie Emaillen.* Es werden nacheinander 2 Emailsätze in Puderform auf das zu emaillierende Metall aufgebracht, von denen das eine z. B. 22,63% SiO_2, 3,76% Al_2O_3, 3,5% CaO, 23,44% ZnO, 16,6% Na_2O, 2,63% K_2O, 12,5% Sb_2O_3, 13,72% B_2O_3 u. 2,02% F, der andere z. B. 15,06% SiO_2, 1,08% Al_2O_3, 12,65% CaO, 18,48% Na_2O, 30,12% ZnO, 21,15% B_2O_3 u. 2,43% F enthält. (**F. P. 30 444** vom 1/5. 1925, ausg. 8/5. 1926. **Zus. zu F. P. 597 146; C. 1926. I. 1711.**) KÜHLING.

Zaidan Hojin Rikagaku Kenkyujo, übert. von: **Masatosi Okochi** und **Motokiti Hanaoka**, Tokyo, Japan, *Herstellung von Eisenbelägen.* Magnet., eisenhaltiger Sand, Ocker o. dgl. werden mit Kohle gemischt, bei 900—1000° in reduzierender Atm. in Eisenschwamm verwandelt u. magnet. geschieden. Das Erzeugnis wird mit

annähernd der gleichen Menge Pyrit o. dgl gemischt, in einer durchlässigen Hülle um eine Anode aus Fe oder Pb herum angeordnet u. unter Verwendung von H_2SO_4 oder HCl als Elektrolyt u. einer verhältnismäßig kleinen Kathode aus Messing o. dgl. bei 60—90° mit 4—8 Amp. je qdcm u. etwa 1,5 V elektrolysiert. (**A. P. 1 582 423** vom 2/4. 1924, ausg. 27/4. 1926.) KÜHLING.

Madsenell Corp., übert. von: **Charles P. Madsen**, New York. *Elektrolytische Erzeugung von Metallbelägen.* Fest haftende, schmiedbare Beläge von Metallen der Eisengruppe, besonders von Ni, in beliebiger Stärke, werden erhalten, wenn die metall. oder nicht metall., dann graphitierten Kathoden während der Elektrolyse in kurzen Zwischenräumen aus dem Bade herausgehoben werden. Die Dauer der Zwischenräume richtet sich nach der Temp. des Elektrolyten, seinem Gehalt an Säure bezw. Alkali u. dgl., schwankt aber zwischen $^1/_2$ u. 1 Min.; die Dauer der Entfernung aus dem Bade ist ebenfalls von diesen Bedingungen abhängig u. schwankt zwischen 2 u. 6 Sek. (**A. P. 1 583 891** vom 19/9. 1918, ausg. 11/5. 1926.) KÜHLING.

Vormbusch & Co. G. m. b. H., Dortmund, *Rostschutzfarbe*, gek. durch die Verwendung von fein gemahlener Fe-Si-Legierung als Grundkörper. (**D. R. P. 430 833** Kl. 22 g vom 31/7. 1925, ausg. 23/6. 1926.) KAUSCH.

IX. Organische Präparate.

S. K. Kulkarni Jatkar und **H. E. Watson**, *Alaun als Katalysator zur Herstellung von Äther.* Zur katalyt. Darst. von *Ä.* aus A. verwenden Vff. einen Katalysator, den sie erhalten, indem sie Kaliumalaun zunächst auf 200° bis zum vollkommenen Zerfall erhitzen, dann mit der gleichen Menge geschmolzenen Alaun vermischen, die erhaltene Paste 2 Stdn. auf 200—220° erhitzen u. das harte Prod. auf einem 20—60 Maschensieb sieben. Beim Überleiten von A.-Dämpfen über den auf 225° erhitzten Katalysator erhalten Vff. neben unverändertem A. 75°/$_0$ Ä. u. nur Spuren von Äthylen. Eine dazu geeignete Apparatur wird beschrieben. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T 168—70. Bangalore, Indien.) BRAUNS.

Harold T. Stowell, *Herstellung von Chinizaringrün.* Das Verf. ist schon im A. P. 1548768 (C. **1926**. I. 1050) beschrieben worden. Statt das *Chinizaringrün* auskrystallisieren zu lassen, kann man auch die Reaktionsmischung in W. gießen u. das Lösungsm. durch Dampfdest. entfernen. Das Prod. ist weniger rein, kann aber in bekannter Weise gereinigt werden. An Stelle von Benzoesäure können Borsäure, Essigsäure, HCl usw., an Stelle von Zn-Staub Zn in anderer Form, $SnCl_2$ usw. verwendet werden. Nimmt man nur $^1/_3$ oder $^1/_2$ so viel p-Toluidin wie angegeben u. arbeitet bei 120—140°, so entsteht ein *Mono-p-toluidinoanthrachinon.* In diesem Falle kann auch C_6H_5Cl als Lösungsm. dienen. (Chemicals **25**. 25—26.) LINDENBAUM.

Donald Henry Richardson, *Über die Fabrikation von Phenacetin aus p-Chlornitrobenzol.* Für die Überführung des *p-Chlornitrobenzols* in p-Nitrophenetol benutzt Vf. das kürzlich (Journ. Chem. Soc. London **129**. 522; C. **1926**. I. 3139) angegebene Verf. mit NaOH statt KOH. Zur Befreiung des A. von Aldehyd wird derselbe über ca. 0,2°/$_0$ m-Phenylendiaminhydrochlorid dest. Nach beendigter Rk. wird das überschüssige NaOH mit H_2SO_4 neutralisiert, der A. abdest., aus dem Prod. das Nitrophenol mit Soda herausgewaschen. — Die Red. zu p-Phenetidin wird mit Fe u. HCl bei 60° (12 Stdn.) ausgeführt, das ganze Rk.-Prod. mit extrahiertem Treber zu einer porösen M. gemischt, mit sd. Bzl. extrahiert, das Phenetidin im Vakuum dest. Die Red. mit Na_2S ist zwar bequemer, aber teurer. — Die Acetylierung des Phenetidins erfolgt wie üblich mit dem gleichen Gewicht sd. Eg., wobei allerdings eine stark verd. Essigsäure zurückgewonnen wird. Vf. hat folgendes Verf. ausprobiert: Phenetidin oder sein Hydrochlorid + Na-Acetat wird mit Eg. in Toluol dest., wobei das Destillat einen Turm mit Na-Acetat passiert u. in das Rk.-Gefäß zurückkehrt. Beim Erkalten krystallisiert das meiste *Phenacetin* aus. Aus dem Filtrat wird Eg.-Toluol abdest., aus dem Rück-

stand der Rest des Phenacetins mit sd. W. extrahiert. Ausbeute bis 96%. Die Toluol-Lsg. muß mindestens 24% Eg. enthalten. Eine gewisse Menge Eg. geht infolge Lsg. in der wss. Na-Acetatlsg. des Turms verloren, kann jedoch in Na-Acetat umgewandelt werden. — p-Nitrophenetol kann auch direkt durch Fe u. sd. Eg. in Phenacetin übergeführt werden, doch ist dieses Verf. erheblich teurer. — Für sämtliche Stufen der Fabrikation sind im Original die Kosten angegeben. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T. 200—03. London, Northern Polytechn.) LINDENBAUM.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Ernst** und **Hans Wahl**, Höchst a. M.), *Darstellung von Äthylenchlorid*, darin bestehend, daß man Äthylen in Ggw. von Katalysatoren bei erhöhter Temp. mit HCl u. O_2 behandelt. — Die Rk. erfolgt im Sinne der Gleichung: $C_2H_4 + 2HCl + O = C_2H_4Cl_2 + H_2O$. Die HCl kann sowohl gasförmig als auch in Form verdampfter wss. HCl, der O_2 in reiner Form oder als Luft verwendet werden. Durch Überleiten des Reaktionsgemisches über die Katalysatoren kann die Rk. ununterbrochen gestaltet werden. Als Katalysator findet vorteilhaft Cu Verwendung, doch eignen sich hierzu auch Au u. solche Metalle, die B. von Cl_2 aus HCl u. O_2 veranlassen. Z. B. setzt man 100 Voll. Luft ca. 20 Voll. C_2H_4 u. so viel HCl-Gas zu, daß mindestens 40 Voll. HCl im Gasgemisch vorhanden sind, u. läßt dieses durch einen auf 300° erhitzten u. mit $CuCl_2$ getränkte Bimssteinstücke enthaltenden säurefesten Kontaktraum streichen. Das entweichende Gasgemisch wird stark gekühlt u. durch Eiswasser geleitet, wodurch W., überschüssige HCl u. die Hauptmenge des *Äthylenchlorids* kondensiert werden. Aus den den Kühler verlassenden Gasen können nach Auswaschen der letzten Reste HCl noch kleine Mengen *Äthylenchlorid* durch Absorption mittels akt. Kohle u. nachheriges Austreiben gewonnen werden. — Analog verfährt man bei Verwendung eines Gasgemisches aus 5 Voll. C_2H_4, 4 Voll. HCl u. 1 Vol. O_2. Neben Äthylenchlorid bilden sich nur Spuren anderer chlorierter KW-stoffe, wie *Äthylidenchlorid* u. höher *chloriertes Äthan*. (**D. R. P. 430 539** Kl. 12o vom 21/4. 1922, ausg. 23/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Standard Development Company, Delaware, übert. von: **Marion B. Hopkins**, Elizabeth, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Nitroderivaten nicht aromatischer Kohlenwasserstoffe*. Aliphat. oder alicycl. KW-stoffe werden bei einer Temp. von mindestens 115°, jedoch nicht wesentlich oberhalb ihres Kp., mit HNO_3 u. $Al(NO_3)_3$ behandelt. — Z. B. wird eine *Octan*fraktion des *Petroleums*, Kp. 125—130°, mit 94%ig. $Al(NO_3)_3$ u. 68%ig. HNO_3 gemischt u. die Mischung im Ölbad auf 130—140° erhitzt, wobei der KW-stoff als ölige Schicht auf dem eine viscose Schicht bildenden HNO_3-$Al(NO_3)_3$-Gemisch schwimmt. Während des Erhitzens dest. ein Gemisch aus W., unverändertem KW-stoff u. N-Oxyd ab, das kondensiert wird. Der aus dem Kondensat abgeschiedene KW-stoff geht in der Arbeitsgang zurück. Nach 9-std. Erhitzen ist die HNO_3 verbraucht. Man kühlt ab, rührt weitere Mengen 68%ig. HNO_3 in die $Al(NO_3)_3$-Schicht u. erhitzt unter den gleichen Bedingungen weitere 6 Stdn. Beim Abkühlen scheiden sich die *Nitroverbb.* zusammen mit unveränderten KW-stoffen als Öl aus, das als solches als *Lösungsm. für Harze* u. *Celluloseester* Verwendung finden kann. Dest. man das abgehobene Öl mit Wasserdampf, so gehen *Mononitroverbb.* u. KW-stoffe mit dem Dampf über, während der Rückstand aus *Dinitroverbb.* besteht. Die Mononitroverbb. werden durch Vakuumdest. gereinigt u. bestehen aus nahezu reinem *Mononitrooctan*, während der obige Rückstand in der Hauptsache *Dinitrooctan* enthält. Die Ausbeute an Mononitroverb. beträgt 40—60%, die an Dinitroverb. 50—60% des angewandten KW-stoffs. In analoger Weise lassen sich *Nonan*, *Decan* oder *Mischungen* dieser KW-stoffe sowie von *Octan* u. *Nonan*, ferner *Gasolin* u. *cyclo-Hexan* nitrieren. (**A. P. 1 588 027** vom 18/3. 1922, ausg. 8/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Richard Thurm, Saginaw, Michigan, V. St. A., *Herstellung von Chloroform und Tetrachloräthylen*. Trockenes, reines HCl-Gas u. reines, trockenes *CO* werden für sich

unter hohem Druck komprimiert, miteinander im Verhältnis von 1 Vol. CO zu 3 Voll. HCl-Gas gemischt u. bei einer Temp. oberhalb 205°, zweckmäßig bei 230—340°, über einen NiO, Al_2O_3 u. CuO in gleichen Teilen enthaltenden Katalysator geleitet. — Die den Kontaktraum verlassenden Gase werden abgekühlt, wobei *Chlf.* u. *Tetrachloräthylen* kondensiert werden. Die nicht kondensierten komprimierten Gase werden nach Zugabe frischer Mengen komprimierten CO u. HCl-Gases in den Reaktionsraum zurückgeleitet. Die Trennung des Chlf. vom Tetrachloräthylen erfolgt nach bekannten Methoden. Die dem Verf. zugrunde liegende Rk. erfolgt im Sinne nachstehender Gleichungen:

1. $CO + 3HCl = CHCl_3 + H_2O$; 2. $2CO + 4HCl = Cl_2{\cdot}C : C{\cdot}Cl_2 + 2H_2O$.

(**A. P. 1 590 265** vom 20/8. 1925, ausg. 29/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Martin Müller-Cunradi**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Reinigung synthetisch aus den Oxyden des Kohlenstoffs durch Behandeln mit Wasserstoff gewonnener Verbindungen, wie Methanol, höhere Alkohole, Ester u. dgl.*, dad. gek., daß man diese Stoffe in der Wärme fl. oder in Dampfform, zweckmäßig bei der Dest., mit Oxalsäure behandelt. — Man kann der Fl. vor der Dest. krystallisierte oder entwässerte *Oxalsäure*, z. B. 2°/₀ oder darunter, zusetzen u. dann dest., oder man leitet die überdestillierenden Dämpfe der Fl. durch eine Schicht von Oxalsäure oder von mit der Säure imprägnierten Füllkörpern. Das zu destillierende *CH_3OH* kann hochprozentig oder verd. vorliegen oder besonders verd. werden. Neben der Oxalsäure kann auch poröse absorbierende Kohle zugegeben oder die Absorptionskohle vorher mit der Säure imprägniert u. in das zu destillierende fl. CH_3OH eingetragen oder der Dampf hindurchgeleitet werden. Es wird so der fremde Geruch des synthet. CH_3OH beseitigt. In gleicher Weise kann man die durch Red. von CO bezw. CO_2 gewonnenen *höheren Alkohole* u. *Ester* zur Verbesserung ihres Geruchs behandeln. Auch *saure Oxalate* sind verwendbar. (**D. R. P. 430 623** Kl. 12o vom 15/1. 1924, ausg. 21/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

U. S. Industrial Alcohol Co., Inc., West Virginia, übert. von: **Herman F. Willkie**, Baltimore, Maryland, V. St. A., *Reinigung von Propylalkoholen.* Roher *Propyl-* oder *Isopropylalkohol* wird mit $KMnO_4$-Lsg. behandelt, der Alkohol abdest., die erste u. letzte Fraktion des Destillats besonders aufgefangen, die Mittelfraktion mit verd., ca. 25°/₀ig. H_2SO_4 versetzt, erneut dest., die überdest. Dämpfe mit $KMnO_4$-Lsg. behandelt u. hierbei wieder der erste u. letzte Anteil besonders aufgefangen. Die Mittelfraktion besteht aus *reinem Propyl-* bezw. *Isopropylalkohol.* (**A. P. 1 583 328** vom 4/11. 1921, ausg. 4/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Seth Bliss Hunt, Mount Kisko, New York, übert. von: **Matthew D. Mann, jr.**, Roselle, und **Robert B. Lebo**, Elizabeth, New Jersey, V. St. A., *Reinigen und Geruchlosmachen von Isopropylalkohol.* Man versetzt den rohen Alkohol mit $HgCl_2$ bezw. $ZnCl_2$, gibt gegebenenfalls wss. NaOH u. geringe Mengen von $Ca(OCl)_2$, NaOCl-Lsg. oder Br hinzu u. dest. — Z. B. wird 91°/₀ig. Isopropylalkohol mit wss. gesätt. $HgCl_2$-Lsg. gründlich gemischt u. 2—3 Tage stehen gelassen. Hierauf gibt man unter starkem Rühren NaOH 14° Bé hinzu u. dest. den nunmehr reinen u. geruchlosen *Isopropylalkohol* ab. — Oder der rohe 91°/₀ig. Alkhol wird mit $ZnCl_2$ versetzt, 2—3 Tage stehen gelassen u. sofort dest. oder zuvor mit NaOH 14° Bé bis zur alkal. Rk. u. gegebenenfalls geringen Mengen $Ca(OCl)_2$ vermischt u. dann der Dest. unterworfen. — Auch höhere Alkohole, wie *Amylalkohol* können in derselben Weise gereinigt werden. (**A. P. 1 585 042** vom 27/10. 1921, ausg. 18/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Clarence P. Byrnes, Sewickly, Pennsylvania, übert. von: **Joseph Hidy James**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von Formaldehyd und Ameisensäure aus Methan oder dieses enthaltenden Gasen.* Man leitet ein Gemisch aus 1 Vol. CH_4 oder dieses enthaltenden Gasen u. 3 Voll. Luft über feste, metalloxydhaltige Katalysatoren bei 600° nicht übersteigenden Tempp. — Man leitet z. B. ein ca. 85°/₀ *CH_4*

enthaltendes *Naturgas* mit Luft gemischt über einen Mo-Oxyd enthaltenden Katalysator bei ca. 550°. Das austretende Gasgemisch wird durch Kühlung kondensiert. Das Kondensat enthält in der Hauptsache wss. *CH_2O-Lsg.* u. wenig *HCO_2H*. Man kann das den Reaktionsraum verlassende Gas auch in $NaHSO_3$-, wss. NH_3- oder $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. einleiten u. den CH_2O als *Disulfitverb.* oder als *$C_6H_{12}N_4$* abscheiden. Der Katalysator kann auf Asbest niedergeschlagen u. mit Ag_2O vermischt sein. Zur Beschleunigung der Rk. kann die Luft vor dem Mischen mit dem CH_4-haltigen Gas ozonisiert werden. Die Ausbeute an *CH_2O* in Form einer 40%ig. Lsg. beträgt bestenfalls 6,75% des angewandten CH_4. (**A. P. 1 588 836** vom 26/2. 1924, ausg. 15/6. 1926.) SCHOTTL.

Roessler & Haslacher Company, New York, übert. von: **Ralf B. Trusler**, Dormont, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von Alkylestern aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren.* Die nach dem Verf. des A. P. 1581621; C. **1926**. II. 294 erhältlichen *sauren schwefelsauren Salze aliphat. oder aromat. Carbonsäureamide* werden mit Alkoholen behandelt. — Die Rk. erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$R \cdot CO \cdot NH_2, H_2SO_4 + R^1 \cdot OH = R \cdot CO_2 \cdot R^1 + NH_4HSO_4$$

ohne Abspaltung von W., so daß die Umsetzung nahezu quantitativ ist. Z. B. wird *Formamidsulfat* in mit Rückflußkühler versehenem Gefäß unter Kühlung mit *A.* übergossen. Nach kurzer Zeit setzt die Rk. ein. Zum Schluß wird auf ca. 50° erwärmt u. der *Ameisensäureäthylester* abdest. Als Rückstand erhält man NH_4HSO_4. Der Ester wird fraktioniert u. sd. unter 760 mm Druck bei 54—55°. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. von: *Ameisensäureallylester*, Kp.$_{760}$ 83,2—84°, aus: *Allylalkohol* u. *Formamidsulfat*, — *Essigsäurebenzylester*, Kp.$_{760}$ 215—216°, aus: *Benzylalkohol* u. *Acetamidsulfat*, — *Benzoesäure-n-propylester*, Kp.$_{740}$ 229,1—230,2° aus: *n-Propylalkohol* u. *Benzamidsulfat*, — *Glykoldiformiat*, Kp.$_{8,5}$ 69—71°, aus: *Formamidsulfat* (2 Moll.) u. *Äthylenglykol*, — *Glykolmonoformiat*, farblose, nahezu geruchlose Fl., aus *Formamidsulfat* (1 Mol.) u. *Äthylenglykol*, — *Glycerinmonoformiat*, farblose Fl. aus: 1 Mol. *Glycerin* u. 1 Mol. *Formamidsulfat*, — sowie von: *Glycerindiformiat*, farblose Fl., aus: 1 Mol. *Glycerin* u. 2 Moll. *Formamidsulfat*. (**A. P. 1 584 907** vom 22/7. 1925, ausg. 18/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., München (Erfinder: **Erich Baum** und **Willy O. Hermann**), *Polymerisation von Vinylverbindungen* durch Erhitzen derselben unter Druck in Ggw. von Superoxyden als Katalysatoren, dad. gek., daß man die Superoxyde in Ggw. von W. verwendet. — 2. dad. gek., daß man die wss. Lsg. von Wasserstoffsuperoxyd als Katalysator verwendet. — Durch diese Arbeitsweise wird die Ausbeute erhöht; man erhitzt *Vinylacetat* mit wss. H_2O_2, Benzoylsuperoxyd oder Ba_2O_2 im Autoklaven auf etwa 110°. (**D. R. P. 431 146** Kl. 39b vom 14/8. 1924, ausg. 29/6. 1926. **A. P. 1 586 803** vom 8/8. 1925, ausg. 1/6. 1926. D. Prior. 13/8. 1924.) FRANZ.

Eastman Kodak Company, übert. von: **Hans T. Clarke**, Rochester, New York, V. St. A., *Herstellung von Pentaerythrittetracetat.* Ein Gemisch aus *Pentaerythrit*, *Eg.* u. wenig wasserfreier H_2SO_4 wird unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, die Temp. jedoch unterhalb 105° gehalten. Entweichen keine Wasserdämpfe mehr aus dem Kühler, so wird die Temp. langsam auf ca. 118° gesteigert, bis kein W. u. CH_3CO_2H mehr entweichen. Das rohe *Pentaerythrittetracetat*, Kp.$_9$ 184—186°, Kp.$_{20}$ 190—192°, kann durch fraktionierte Dest. gereinigt werden u. ist dann genügend rein zur Herst. von *Celluloseesterlsgg.* Ganz rein erhält man es durch Umkrystallisieren aus h. Bzl. in farblosen Nadeln. Zur Entfernung des H_2SO_4 gibt man zu dem Estergemisch vor der Fraktionierung Na-Acetat in einer etwas größeren als zur Neutralisation der H_2SO_4 erforderlichen Menge. Es dest. dann CH_3CO_2H u. der Ester über, während Na_2SO_4 u. etwas Na-Acetat unl. zurückbleiben. (**A. P. 1 583 658** vom 1/8. 1924, ausg. 4/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

California Cyanide Co., Inc., übert. von: **Robert W. Poindexter, jr.**, Los Angeles, V. St. A., *Blausäure.* Gemische von NH_3 u. KW-stoffen, wie Naturgas, Petroleumgase oder -dämpfe, Steinkohlenteerdestillate o. dgl. werden durch Röhren aus glasiertem Ton, Quarz o. dgl. geleitet, welche auf Tempp. von 900—1450° gehalten werden. Die Erzeugnisse werden in W., A., verd. Säuren, Kalkmilch, Alkalilauge o. dgl. aufgenommen u. von etwa mit aufgenommenem, unverändertem NH_3 in üblicher Weise getrennt. (**A. P. 1 584 137** vom 2/12. 1919, ausg. 11/5. 1926.) KÜ.

Koppers Co., Pittsburgh, übert. von: **Marc Darrin**, Wilkinsburgh, V. St. A., *Gewinnung von Thiocyanaten.* Thiocyanate enthaltende Lsgg. werden so weit eingedampft, daß sie beim Abkühlen Hydrate der (Alkali-)Thiocyanate in Krystallen abscheiden. (**A. P. 1 584 852** vom 16/1. 1923, ausg. 18/5. 1926.) KÜHLING.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Rolfe E. Glover, jr.** und **Thomas Hunton Rogers**, Wilmington, *Verarbeitung von Rohcyaniden.* Rohe Erdalkalicyanide, vorzugsweise das aus Kalkstickstoff gewonnene Gemisch von $Ca(CN)_2$, $CaCl_2$, CaO u. NaCl werden in W. gel., die Lsg. mit der wss. Lsg. eines geringen Überschusses des Natriumsalzes einer Säure, welche wl. Kaliumsalze bildet, vorzugsweise Na_2CO_3, allmählich in Anteilen versetzt, die nur NaCN u. NaCl enthaltende Lsg. vom Nd. abfiltriert u. eingedampft. (**A. P. 1 586 509** vom 12/3. 1921, ausg. 25/5. 1926.) KÜ.

John W. Livingston, St. Louis, Missouri, und **Lucas P. Kyrides**, Buffalo, New York, V. St. A., *Herstellung von Mononitrochlorbenzol.* Man gibt bei Tempp. von 70—240° zu einer 65—90%ig. H_2SO_4 allmählich ein Gemisch von Monochlorbenzol u. festem $NaNO_3$. — Z. B. wird ein gut gerührtes Gemisch von 81%ig. H_2SO_4 u. *Monochlorbenzol* auf ca. 100° erwärmt u. zu der h., gerührten u. emulgierten Mischung ganz allmählich gepulvertes $NaNO_3$ 96—98%ig., *Monochlorbenzol* u. 93%ig. H_2SO_4 zugegeben. Innerhalb 2—5 Stdn. erfolgt die Zugabe des Gemisches unter Aufrechterhaltung einer Temp. von 110—130°. Man hält hierbei noch 1 Stde. bis zur Beendigung der Nitrierung. Die weitere Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ist die übliche. Das *Mononitrochlorbenzol* wird so in sehr hoher Ausbeute, frei von teerigen u. harzigen Verunreinigungen, sowie von Polynitroverbb. gewonnen. Die Nitrierung selbst verläuft ohne nennenswerte Entw. von N-Oxyden u. entsprechenden Verlusten an HNO_3. (**A. P. 1 586 253** vom 8/8. 1925, ausg. 25/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Clarence P. Harris, New York, und **Nathaniel M. Elias**, New Brunswick, New Jersey, V. St. A., *Herstellung aromatischer Diazoverbindungen.* Aromat. Amine werden mit konz. H_2SO_4 u. Alkalinitrat, bezw. mit $NO \cdot SO_3 \cdot OH$ behandelt. — Z. B. wird *Anilin* mit einer zur völligen Umwandlung der Base in Anilinsulfat unzureichenden Menge 93%ig. H_2SO_4 versetzt. An Stelle des überschüssigen Anilins können andere organ. Lösungsmm., wie Anilinöl, verwendet werden. Hierauf gibt man geringe Mengen (ca. 2% des Anilins) HCl als Katalysator hinzu u. trägt bei einer Temp. von ca. 45° festes $NaNO_2$ in der berechneten Menge allmählich in das Gemisch ein. Hierbei fällt in großen Mengen das bei der Rk. entstandene Na_2SO_4 aus. Die von ihm befreite Lsg. des *Diazobenzolsulfats* kann in üblicher Weise weiterverarbeitet werden. (**A. P. 1 585 145** vom 17/6. 1924, ausg. 18/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

The Newport Company, Carrollville, Wisconsin, übert. von: **Oliver W. Brown**, Bloomington, Indiana, und **Clyde O. Henke**, South Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Herstellung von aromatischen Hydrazoverbindungen.* Man behandelt aromat. Azoxy- oder Azoverbb. in einem organ. Lösungsm. in Ggw. eines Ni-Katalysators bei erhöhter Temp. mit H_2 oder diesen enthaltenden Gasen. — Z. B. wird zu einer alkoh. Lsg. von *Azobenzol* feinverteiltes metall. Ni gegeben, das Gemisch auf 100° erhitzt u. unter kräftigem Schütteln H_2 unter Druck eingeleitet. In guter Ausbeute entsteht *Hydrazobenzol*, das durch Behandeln mit verd. Säuren leicht in *Benzidin* übergeführt wird. Bei zu hohem Druck oder zu hohen Tempp. entsteht leicht das entsprechende *Amin*, so bei 126° unter höherem Druck als oben in quantitativer Ausbeute aus Azobenzol

das *Anilin,* während bei niedrigeren Tempp., wie 80°, nur sehr schlechte Ausbeuten an Hydrazobenzol erhalten werden. An Stelle von Azobenzol lassen sich mit dem gleichen Erfolge *Azoxybenzol,* Mischungen dieses mit *Azobenzol* oder andere Azoxy- u. Azoverbb. der aromat. Reihe zu den entsprechenden Hydrazoverbb. reduzieren. (**A. P. 1 589 936** vom 2/11. 1925, ausg. 22/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Herstellung einer Aminooxychlorbenzolarsinsäure und ihrer N-Acylderivate.* Nitro-3-chlor-4-oxybenzol-1-arsinsäure wird in alkal. Medium der Red. unterworfen u. die entstandene Aminosäure mit acylierenden Mitteln behandelt. — Z. B. wird *3-Chlor-4-oxy-1-aminobenzol* diazotiert, die *Diazoverb.* mit Na_3AsO_3 in die *3-Chlor-4-oxybenzol-1-arsinsäure* übergeführt, diese bei 10° mit H_2SO_4, 66° Bé, versetzt, bei 0—3° HNO_3 einfließen gelassen, die Temp. dann auf 12° erhöht u. das Gemisch in Eiswasser gegossen, wobei sich die *Nitro-3-chlor-4-oxybenzol-1-arsinsäure,* schwachgelbe Krystalle, abscheidet, die abgesaugt u. feucht mit W. u. NaOH gemischt u. in der üblichen Weise alkal. reduziert wird. Die alkal. Reduktionslsg. wird mit HCl neutralisiert, auf 50° erwärmt u. dann *Essigsäureanhydrid* zugegeben. Ist keine diazotierbare Substanz mehr zugegen, wird die Lsg. mit Na_2CO_3 schwach alkal. gemacht u. bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Abkühlen krystallisiert die rohe N-Acetylverb. aus, die aus h. W. unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wird. Die *Acetylamino-3-chlor-4-oxybenzol-1-arsinsäure,* Nadeln, ist wl. in k. W., CH_3OH u. A., ll. in h. W., verd. Alkalihydroxyden u. Alkalicarbonaten, unl. in Ä., Bzl., CCl_4 u. Lg. Beim Erhitzen mit verd. NaOH wird sie zur *Amino-3-chlor-4-oxybenzol-1-arsinsäure* verseift. Die Aminosäure, Nadeln, zll. in h. u. wl. in k. W., ll. in verd. Alkalien u. Na_2CO_3, unl. in Ä., Bzl. u. Lg., zll. in h. CH_3OH, findet, ebenso wie die besonders wirksame N-Acetylverb., therapeut. Verwendung. (**E. P. 230 487** vom 7/3. 1925, ausg. 6/5. 1925. D. Prior. 10/3. 1924.) SCHOTTL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Ludwig Benda**, Mainkur, und **Werner Schmidt**, Fechenheim b. Frankfurt a. M., *Herstellung von N-Acylderivaten der 3-Amino-4-oxy-5-chlorbenzol-1-arsinsäure.* Die in dem vorst. Ref. nach E. P. 230487 beschriebene Aminooxychlorbenzolarsinsäure enthält die NH_2-Gruppe in der zweiten freien o-Stellung zur OH-Gruppe, ist also demnach als *3-Amino-4-oxy-5-chlorbenzol-1-arsinsäure* zu bezeichnen. Zur Red. der entsprechenden *Nitrosäure* kann z. B. $Na_2S_2O_4$ u. Alkalihydroxyd benutzt werden. Durch Einw. von *Benzoylchlorid* auf die alkal. Reduktionslsg. erhält man die *3-Benzoylamino-5-chlor-4-oxybenzol-1-arsinsäure,* aus CH_3OH Nädelchen, ll. in Alkalien u. Alkalicarbonaten, wl. in Na-Acetatlsg., unl. in verd. Säuren, nahezu unl. in W. u. Ä., l. in h. CH_3OH u. A. Dieses Prod. findet ebenfalls therapeut. Verwendung. (**A. P. 1 588 382** vom 7/11. 1925, ausg. 8/6. 1926. D. Prior. 10/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Wladimir M. Rodionow, Victor K. Matweew und **„Aniltrust"**, Moskau, *Herstellung von Diazophenolsulfosäuren und deren kernsubstituierten Derivaten,* darin bestehend, daß man wss. Lsgg. von Salzen der Phenolsulfosäuren oder ihrer Kernsubstitutionsprodd. mit $NaNO_2$ u. einer Mineralsäure bei niedriger Temp. behandelt. — Man versetzt z. B. eine wss. Lsg. von *phenol-o-sulfosaurem Na* mit $NaNO_2$, kühlt auf 0° ab u. säuert ganz allmählich bei niedriger Temp. mit 25—30%ig. H_2SO_4 an. Nach 1-std. Stehen in einer Kältemischung wird die in Prismen ausgefallene Diazoverb. abgesaugt, in konz. HNO_3 gel., in W. gegossen, wieder abgesaugt, ausgewaschen u. bei niedriger Temp. getrocknet. Die Ausbeute an *4-Diazo-1-oxybenzol-2-sulfosäure* beträgt 80% der Theorie. — Durch Einw. von $NaNO_2$ u. HCl bei 20° auf die wss. Lsg. des Na-Salzes der *Phenol-p-sulfosäure* entsteht eine wss. Lsg. der *2-Diazo-1-oxybenzol-4-sulfosäure,* die in W. wesentlich leichter l. als die isomere Verb. ist. Die durch Kuppelung der Diazoverb. mit *β-Naphthol* ermittelte Ausbeute beträgt 50—60% der Theorie. — Behandelt man die *1-Oxy-2-chlorbenzol-4-sulfosäure* mit $NaNO_2$ u. HCl, D. 1,1 bei 0°, so entsteht eine Lsg. der *6-Diazo-1-oxy-2-chlorbenzol-4-sulfosäure,* die mit einer alkal.

*β-Naphthol*lsg. versetzt, einen *Monoazofarbstoff* liefert, der *Wolle* u. *Seide* in *bräunlichroten*, beim Nachchromieren *granatrot*, beim Nachkupfern *kirschrot* werdenden Tönen anfärbt. (**D. R. P. 430 885** Kl. 12q vom 13/8. 1924, ausg. 24/6. 1926.) SCHOTTL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Eisleben**, Hofheim a. Ts.), *Alkaminester N-monoalkylierter und N-monoalkyloxyalkylierter Derivate der p-Aminobenzoesäure.* (**D. R. P. 431 166** Kl. 12q vom 17/2. 1923, ausg. 3/7. 1926. — C. **1926**. I. 232 [A. P. 1550350].) SCHOTTLÄNDER.

Abbott Laboratories, Chicago, Illinois, übert. von: **Roger Adams**, Urbana, Illinois, **Emil Edward Dreger**, Rochester, New York, und **Ernest H. Volwiler**, Chicago, Illinois, V. St. A., *Herstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern.* Man läßt p-Nitrobenzoylchlorid auf Aminoalkohole der allgemeinen Formel: $CH_3 \cdot CH \cdot (N \cdot [R]_2) \cdot CH_2OH$ (worin R gesätt. oder ungesätt. Alkylreste bedeutet) einwirken u. reduziert die entstandenen Nitrobenzoesäurealkaminester nach den üblichen Methoden. — Man löst z. B. *p-Nitrobenzoylchlorid* in Bzl. u. gibt unter Rühren *2-Diäthylamino-2-methyläthanol*, Fl., Kp.$_{760}$ 166—169°, D.^{27} 0,8665, $n_D^{24} = 1{,}4305$, hinzu. Man erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß, gibt Ä. hinzu u. löst den von der äth.-benzol. Lsg. abdekantierten Rückstand in W. Die wss. Lsg. wird mit Na_2CO_3 alkal. gemacht u. zweimal mit Bzl. extrahiert. Der getrocknete u. filtrierte Auszug gibt beim Einleiten von trockenem HCl-Gas einen bald erstarrenden Nd. des *p-Nitrobenzoesäure-2-diäthylamino-2-methyläthanolesterchlorhydrats*, aus absol. A. Krystalle, F. 155—156°. Die *freie Base* schm. bereits bei 15°. Durch Red. mit Zn u. HCl bei 50—60° u. Entzinnen mit HCl erhält man die entsprechende *p-Aminoverb.*, Chlorhydrat aus A., Krystalle, F. 159—160°. — In analoger Weise erhält man aus dem *2-Di-n-butylamino-2-methyläthanol*, Fl., Kp.$_{10}$ 112—114°, D.^{20} 0,8533, $n_D^{18} = 1{,}4426$, das *Chlorhydrat* des *2-Di-n.-butylamino-2-methyläthanolesters* der *p-Aminobenzoesäure*, Krystalle, F. 200—201°, — aus dem *2-Diallylamino-2-methyläthanol*, Fl., Kp.$_{123}$ 145—147°, D.^{20} 0,9103, $n_D^{20} = 1{,}4466$ das *Monochlorhydrat* des entsprechenden *p-Aminobenzoesäureesters*, Krystalle, F. 182—183°, — sowie aus dem: *2-n-Butylallylamino-2-methyläthanol*, Fl., Kp.$_{30}$ 123—125°, den entsprechenden *p-Aminobenzoesäureester*; *Monochlorhydrat* Öl. Die in W. unl., in Ä. u. Bzl. ll. Alkaminester u. ihre Chlorhydrate besitzen wertvolle *anästhesierende Eigenschaften.* (**A. P. 1 590 792** vom 22/8. 1924, ausg. 29/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

The Ozonid Corporation, übert. von: **Alexander S. Ramage**, Detroit, Michigan, V. St. A., *Herstellung eines Terpenozonids.* Man behandelt ein Terpenozonid der Zus. $C_{10}H_{18}O_2$ in Dampfform mit O_3 oder dieses enthaltender Luft. — Z. B. wird das durch Einw. von O_3 oder ozonisierter Luft bei 60° auf *Eucalyptusöl* oder *Eucalyptol* u. Kondensation der entstandenen Dämpfe bei 0° erhältliche, in W. unl., jedoch durch dieses in *Terpen* u. H_2O_2 sich zers. *Prod.* in einem Glaskolben, der einerseits mit einem Ozonisator, andererseits mit einem System mehrerer hintereinander geschalteter Wulffscher Flaschen verbunden ist, auf ca. 80° erwärmt u. O_3 in den Kolben geleitet, die entweichenden Dämpfe streichen durch die Wulffschen Flaschen, wo sie ihrerseits mit frischem O_3 behandelt werden. Von dort gehen die Dämpfe durch einen mit Baumwolle oder einen anderen absorbierenden Stoff beschickten Turm in einen Kondensator. Man erhält eine farblose, bewegliche Fl. von niedrigem E., die nicht unzers. dest. werden kann u. bei Berührung mit feuchter Luft während 36—48° akt. O_2 entwickelt. Die empir. Zus. des *Prod.* entspricht ungefähr der Formel: $C_{10}H_{18}O_4$. (**A. P. 1 585 602** vom 6/4. 1923, ausg. 18/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung eines Gemisches von Camphen und Isobornylester* aus Pinenchlorhydrat oder pinenchlorhydrathaltigen Ölgemischen durch Erhitzen mit einer Fettsäure u. fettsaurem Zn, dad. gek., daß als Entchlorungslauge eine solche in bekannter Weise regenerierte Lauge Verwendung findet, die schon Entchlorungen bei Tempp.

über dem Kp. der angewendeten Fettsäuren liegend, also unter Druck, durchgemacht hat. — Z. B. wird *Pinenchlorhydrat* mit einer bereits einmal gebrauchten Zn-Acetat-Eg.-Lsg., bestehend aus Eg., Zn-Acetat, Na-Acetat u. Terpenen, unter Druck 4 Stdn. auf 120—125° erhitzt, dann wasserfreies Na-Acetat zugesetzt u. noch $^1/_2$ Stde. bei ca. 100° gerührt. Nach mehrstd. Stehen scheidet sich die *Terpen*schicht klar ab. Nach Abtrennung dieser u. des NaCl wird die Zn-Acetat-Eg.-Lsg. wieder auf das erforderliche Vol. gebracht u. ist wieder gebrauchsfertig. Das Verf. ermöglicht ein kontinuierliches Arbeiten mit ein u. derselben Entchlorungslauge unter Einhaltung der gleichen Zeitdauer u. Ausbeute wie bei dem sehr ähnlichen Verf. des D. R. P. 268308; C. **1914.** I. 309. (**D. R. P. 431 309** Kl. 12o vom 24/11. 1922, ausg. 7/7. 1926.) SCHOTTL.

National Aniline & Chemical Company, Inc., New York, übert. von: **John George Schudel**, Buffalo, New York, V. St. A., *Reinigung von Phenolphthalein.* Rohes, durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Phenol in Ggw. von konz. H_2SO_4 erhältliches Phenolphthalein wird in 15%ig. wss. NaOH-Lsg. gel. u. die Lsg. von ungel. Fluoranderivv. abfiltiert, hierauf durch Zugabe von 50%ig. eisgekühlter H_2SO_4 das Phenolphthalein ausgefällt. Man löst es dann in denaturiertem A., macht die Lsg. durch Zusatz von HCl schwach kongosauer, gibt Entfärbungskohle u. Zn-Staub hinzu u. erhitzt 12—15 Stdn. unter Rühren am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten wird filtriert, der Rückstand mit A. ausgewaschen u. aus der alkoh. Lsg. der größte Teil des A. abdest. Hierbei darf jedoch nichts auskrystallisieren. Die konz. Lsg. wird unter Rühren langsam abgekühlt, das nun auskrystallisierende *Phenolphthalein* von der Mutterlauge abfiltriert, mit A. ausgewaschen u. getrocknet. Es ist dann rein weiß u. frei von teerigen Bestandteilen. Aus der Mutterlauge läßt sich durch weiteres vorsichtiges Konzentrieren in der angegebenen Weise eine zweite Fraktion des *reinen Phenolphthaleins* gewinnen. (**A. P. 1 583 372** vom 5/2. 1923, ausg. 4/5. 1926.) SCHOTT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Duisberg**, Leverkusen, **Winfrid Hentrich**, **Ludwig Zeh** und **Johann Huismann**, Wiesdorf), *Darstellung von ω-Aminoalkylaminonaphthalinen*, dad. gek., daß man solche Oxynaphthalincarbonsäuren, bei welchen sich die Carboxyl- u. die Hydroxylgruppe in o-Stellung zueinander befinden, mit aliphat. Diaminen in Ggw. von Salzen der H_2SO_3 umsetzt. — Erhitzt man z. B. die *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure* bezw. die *2-Oxynaphthalin-1-carbonsäure* in wss. alkal. Lsg. mit *Äthylendiamin* u. $NaHSO_3$-Lsg., 38° Bé. bis zur Beendigung der CO_2-Entw. auf 90—100°, so erhält man das *2,ω-Aminoäthylaminonaphthalin*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$; *Chlorhydrat*, Blättchen, F. ca. 230° unter Schäumen u. Zers.; wird durch HNO_2 schwach gelb gefärbt. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. von: *2,ω-Aminobutylaminonaphthalin*, Chlorhydrat, Prismen, F. ca. 265° unter Schäumen u. Dunkelfärbung, die wss. Lsg. wird durch HNO_2 gelb gefärbt, aus: *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure* u. *Tetramethylendiamin*, — *1,ω-Aminoäthylaminonaphthalin*, Chlorhydrat in W. ll., Nädelchen, F. ca. 200° unter Aufschäumen u. Zers., aus: *1-Oxynaphthalin-2-carbonsäure* u. *Äthylendiamin*, — sowie der *Verb.* $C_{10}H_7 \cdot (NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)^2$, *Chlorhydrat*, Nadeln, F. 240° unter Zers., die wss. Lsg. wird durch HNO_2 gelb gefärbt, aus: *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure* u. *Diäthylentriamin* (Di-β-aminoäthylamin), $NH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_2$. Die *freien Basen* sind in W. wl., in Mineralsäuren ll. Die ω-Aminoalkylaminonaphthaline u. ihre Umwandlungsprodd. dienen zur Herst. von Farbstoffen u. pharmazeut. Präparaten. (**D. R. P. 431 167** Kl. 12q vom 22/5. 1924, ausg. 30/6. 1926. **E. P. 249 717** vom 29/6. 1925, ausg. 22/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von 4-Halogen-1,8-naphthsultonen*, dad. gek., daß man auf 1,8-Naphthsultone Halogen oder halogenentwickelnde Mittel, gegebenenfalls in Ggw. eines geeigneten Verteilungsmittels, einwirken läßt. — Z. B. wird in mit Fe-Pulver versetztes, geschmolzenes

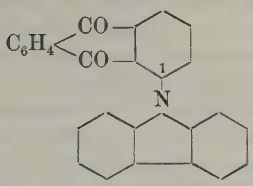
1,8-Naphthsulton bei 160° Cl_2 eingeleitet u. die Temp. allmählich bis zu 200° gesteigert. Nach Aufnahme der berechneten Menge wird das Cl_2 abgestellt, die M. h. mit Tetrachloräthan extrahiert u. etwa noch vorhandenes *1,8-Naphthsulton* durch Digerieren mit 5%ig. Oleum entfernt. Beim Erkalten krystallisiert das *4-Chlor-1,8-naphthsulton* aus. Dieses kann man auch durch Verrühren des *1,8-Naphthsultons* mit HCl u. 85%ig. MnO_2 u. langsames Erhitzen auf 80—90° bis zur Entfärbung erhalten. — Versetzt man eine in W. angeschlämmte 65%ig. Paste des *Naphthsultons* langsam in der Kälte mit Br, so erfolgt augenblickliche Bromierung. Das aus Bzl. umkrystallisierte *4-Brom-1,8-naphthsulton* bildet schwach gelbliche Nadeln, F. 140°. (**D. R. P. 430 551** Kl. 12q vom 12/4. 1925, ausg. 19/6. 1926. Schwz. Prior. 21/5. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Herzberg**, Berlin-Wilmersdorf, **Oskar Spengler**, Dessau, und **Alfred Schmid**, Berlin-Wilmersdorf), *Darstellung von Chlorderivaten des 2-Oxynaphthalins* mit unbesetzter 1-Stellung, dad. gek., daß man in 1-Stellung durch Chlor substituierte Polychlorderivv. des 2-Oxynaphthalins mit Reduktionsmitteln behandelt. — Z. B. wird in A. gel. *1,3-Dichlor-2-oxynaphthalin* mit verkupfertem Zn-Staub 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die h. filtrierte Lsg. wird mit W. gefällt u. der Nd. aus Bzn. unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Das *3-Chlor-2-oxynaphthalin*, Blättchen, F. 93°, ist in Na_2CO_3-Lsg. bei gelindem Erwärmen l. — Analog erhält man aus *1,3,4-Trichlor-2-oxynaphthalin* ein aus gleichen Teilen *3-Chlor-2-oxynaphthalin* u. *3,4-Dichlor-2-oxynaphthalin* bestehendes, durch Krystallisation trennbares Gemisch. — Das *3,4-Dichlor-2-oxynaphthalin*, aus Bzn. büschelige Nadeln, F. 108°, ll. in k. Na_2CO_3-Lsg., kann auch durch Red. von *1,3,4-Trichlor-2-oxynaphthalin* mit $FeSO_4$ u. der berechneten Menge NaOH gewonnen werden. — Reduziert man *1,6-Dichlor-2-oxynaphthalin* mit $FeSO_4$ u. NaOH, so geht es in 6-Chlor-*2-oxynaphthalin*, Krystalle, F. 115°, über. Die Cl-Derivv. sind wertvolle Zwischenprodd. für Farbstoffe u. Heilmittel. (**D. R. P. 431 165** Kl. 12 q vom 31/10. 1923, ausg. 30/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

National Aniline & Chemical Company, Inc., New York, übert. von: **Harry F. Lewis**, Buffalo, New York, V. St. A., *Reinigung von Anthrachinon.* Rohes, durch Oxydation von Anthracen erhältliches Anthrachinon wird mit einer h. 5%ig. NaOH-Lsg. gemischt u. dann bei 30° mit Zn-Staub unter Rühren versetzt. Nach ca. 1 Stde. wird der Zn-Schlamm mit in Alkali unl. Verunreinigungen möglichst schnell abfiltriert, um die Lsg. vor Oxydation zu schützen. Unverändertes Anthrachinon u. Mutterlauge werden aus dem Filterpreßkuchen durch h. 5%ig. NaOH ausgewaschen, bis die Lauge farblos abläuft. Die Waschlauge wird mit dem Filtrat vereinigt, in die Lsg. Luft eingeblasen, wobei das Anthrachinon ausfällt, nach dem Filtrieren mit h. verd. Alkalilsg. u. schließlich mit W. allein gewaschen. Das *Anthrachinon* ist dann frei von Cr-Verbb., Phenanthrenchinon, Acenaphthenchinon, Phenolen, Carbonsäuren, KW-stoffen u. alkaliunl. N-Verbb. (**A. P. 1 583 297** vom 7/1. 1921, ausg. 4/5. 1926.) SCH.

The Newport Company, Carrollville, Wisconsin, übert. von: **Ivan Gubelmann** und **Robert J. Goodrich**, South Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Reinigung und Abscheidung von Anthrachinon-2-sulfosäure.* Die durch isomere Säuren verunreinigte rohe Säure wird mit wss. NH_3 behandelt, wobei das reine NH_4-Salz der Säure auskrystallisiert. — Das durch Behandeln von *Anthrachinon* mit 40% SO_3 enthaltender konz. H_2SO_4 während 2 Stdn. bei 145° erhaltene Sulfonierungsgemisch wird z. B. in k. W. gegossen, das unveränderte Anthrachinon abfiltriert u. mit w. W. säurefrei gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden konz., dann die Lsg. mit W. auf 9° Bé eingestellt u. mit konz. wss. NH_3 bis zur schwach alkal. Rk. versetzt. Hierauf wird 1 Stde. auf 90° erwärmt u. dann langsam auf 25° abgekühlt. Nach 12-std. Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle des nahezu chem. reinen *anthrachinon-2-monosulfosauren* NH_4 abfiltriert u. bei 100° getrocknet. (**A. P. 1 584 372** vom 9/5. 1925, ausg. 11/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Mieg**, Vohwinkel), *Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man Chlor- oder Bromanthrachinone oder deren Derivv. mit Carbazol, mit oder ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels, bei Ggw. von säurebindenden Mitteln sowie von geringen Mengen Cu oder Cu-Salzen erhitzt. — Bei Anwendung von Bromanthrachinonen genügt als säurebindendes Mittel meist Na-Acetat, während bei den Chloranthrachinonen zweckmäßig stärker bas. Mittel, wie $Ca(OH)_2$ oder K_2CO_3, benutzt werden sollen. Es entstehen hierbei *N-substituierte Anthrachinonylcarbazole*, sehr reaktionsfähige Verbb. von kräftiger Eigenfarbe, die als Zwischenprodd. zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. Z. B. wird *1-Chloranthrachinon* mit *Carbazol* in Nitrobenzol unter Zusatz von $Ca(OH)_2$ u. etwas Cu-Acetat 8 Stdn. unter Rühren zum Sieden erhitzt. Das *N,1-Anthrachinonylcarbazol* nebenst. Zus., ist in h. Pyridin mit oranger Farbe l. u. krystallisiert hieraus beim Erkalten in rotorangen Nadeln, F. 260°, in konz. H_2SO_4 zunächst mit gelber Farbe l., bei gelindem Erwärmen wird die Lsg. rein rot. Auf Zusatz von Paraformaldehyd zur k. gelben Lsg. schlägt die Farbe nach tiefgrün um. — Das aus *1,5-Dichloranthrachinon* u. *Carbazol* in analoger Weise erhältliche *Kondensationsprod.*, orangerote Krystalle, die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt das gleiche Verh. wie die des N,1-Anthrachinonylcarbazols, enthält beide Cl-Atome durch *Carbazolreste* ersetzt. — *Kondensationsprod.* aus *1,9-Pyridon-4-bromanthrachinon* u. *Carbazol* braunorange Krystalle, in konz. H_2SO_4 grasgrün l. — Das durch Erhitzen von *2-Bromanthrachinon* mit *Carbazol* unter Zusatz von K_2CO_3 u. Cu-Pulver in Nitrobenzol erhältliche *N,2-Anthrachinonylcarbazol*, aus Eg. orangefarbene Prismen, ist in konz. H_2SO_4 mit smaragdgrüner Farbe l. Nach kurzer Zeit schlägt diese Farbe schon bei 15° nach blauschwarz um, unter B. einer Wolle in klaren *gelben* Tönen *färbenden Sulfosäure*. (**D. R. P. 430 884** Kl. 12 p vom 13/1. 1922, ausg. 23/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.



Carl Mannich, Frankfurt a. M., *Herstellung von ungesättigten β-Ketobasen*, dad. gek., daß man ungesätt. Ketone mit CH_2O u. Salzen sek. aliphat. Amine oder cycl. Amine vom Typus des Piperidins bei Ggw. oder Abwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln erhitzt. — Z. B. wird *Diäthylaminchlorhydrat* in absol. alkoh. Lsg. mit *Benzalaceton* u. *Paraformaldehyd* versetzt u. das Gemisch ca. 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Alsdann dest. man im Vakuum bei ca. 40° alle flüchtigen Bestandteile, rührt die dickfl. M. mehrmals mit Ä. an u. trocknet. Das *1,N-Diäthylamino-5-phenyl-4-penten-3-onchlorhydrat*, aus Aceton Prismen, F. 112,5°, ist ll. in A., unl. in Ä. Aus der wss. Lsg. fällt auf Zusatz von Alkalien die freie *Base* als helles geruchloses Öl aus. — Das aus *Piperidinchlorhydrat*, *Veratralaceton* u. *Paraformaldehyd* erhältliche *1,N-Piperidino-5,3',4'-dimethoxyphenyl-4-penten-3-onchlorhydrat*, aus absol. A. gelbliche Prismen, F. 188°, ist ll. in Eg., swl. in Aceton u. Essigester. — In analoger Weise gewinnt man aus *Piperonalaceton*, *Diäthylaminchlorhydrat* u. Paraformaldehyd das *1,N-Diäthylamino-5,3',4'-methylendioxyphenyl-4-penten-3-onchlorhydrat*, aus A. gelbliche Nädelchen, F. 165°, zwl. in W. u. Eg., swl. in Aceton. — Die *freie Ketobase* aus *Allylaceton*, *Paraformaldehyd* u. *Piperidinchlorhydrat* ist eine wasserhelle Fl., $Kp._{16}$ 122—126°. — *1,N-Piperidino-5-phenyl-4-penten-3-onchlorhydrat*, aus absol. A. Krystalle, F. 180,5° unter Braunfärbung, ll. in W., Chlf., zwl. in A., CH_3OH, unl. in Aceton u. Essigester, wird aus *Piperidinchlorhydrat*, *Paraformaldehyd* u. *Benzalaceton* erhalten. — Kondensiert man *Nitropiperonylidenaceton* mit *Piperidinchlorhydrat* u. *Paraformaldehyd*, so geht es in *1,N-Piperidino-5,2',3',4'-nitromethylendioxyphenyl-4-penten-3-onchlorhydrat*, aus A. gelbe Blättchen, F. 175—177°, über. Aus seiner wss. Lsg. scheidet K_2CO_3 die freie *Ketobase*, gelbe Krystalle, F. 127°, ab. Die Chlorhydrate der Ketobasen sind gegen

Säuren beständig. Die meist öligen Basen neigen zur Verharzung. Sie bilden wertvolle Zwischenprodd. zur Herst. von pharmazeut. wichtigen Verbb. (**D. R. P. 430 683** Kl. 12 o vom 23/4. 1924, ausg. 21/6. 1926.) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Jürgen Callsen** und **Hans Hahl**, Elberfeld), *Basische Äther von Chinolinderivaten.* Zu dem Ref. nach A. P. 1572768; C. **1926**. I. 3633 [Winthrop Chemical Co., Inc. u. Callsen] ist folgendes nachzutragen: Die bas. Äther von Chinolinderivv. lassen sich auch durch Einw. von *bas. Alkylhalogeniden* in Ggw. von Alkali auf *Oxychinoline* gewinnen. — Z. B. wird das Na-Salz des *8-Oxychinolins* mit *Diäthylaminoäthylchlorid* einige Zeit erhitzt, in W. gegossen, mit CH_3CO_2H bis zur schwach sauren Rk. versetzt, filtriert u. das Filtrat mit K_2CO_3 gesätt., das abgeschiedene Öl fraktioniert. Man erhält so den *Diäthylaminoäthyl-8-oxychinolinäther*, gelbliches Öl, Kp.$_{20}$ 198—200°, ll. in verd. Säuren. — Ersetzt man das 8-Oxychinolin durch *5-Methyl-8-oxychinolin* u. erhitzt dieses mit *Diäthylaminoäthylchlorid* u. einer Lsg. von Na in A., so entsteht der *Diäthylaminoäthyl-5-methyl-8-oxychinolinäther*, gelbliches in Säuren ll. Öl, Kp.$_{10}$ 209—210°. — Durch Erhitzen von *2-Chlor-4-methylchinolin* mit der Lsg. der Na-Verb. des *Diäthylaminopropylalkohols*, farblose Base, Kp. 159—162° durch Erhitzen von *Propylenoxyd* mit *Diäthylamin* dargestellt, erst auf 100°, dann einige Stdn. auf 160°, bildet sich der *2-Oxy-4-methylchinolindiäthylaminopropyläther*, fast farbloses Öl, Kp.$_8$ 192 bis 196°, ll. in Ä., A., Bzl. u. verd. Mineralsäure. (**D. R. P. 430 960** Kl. 12 p vom 11/7. 1924, ausg. 23/6. 1926.) Schottländer.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Max Becke, *Die natürliche Farbenlehre als neue exakte Wissenschaft.* (Vortrag. (Österr. Chem.-Ztg. **29**. 123—27. Wien.) Brauns.

F. H. Guernsey, *Temperatur oder der Einfluß von Hitze auf das Waschen und die Desinfektion.* Vf. bespricht die verschiedenen Einflüsse der Wärme auf die Güte des Waschens u. die dabei angestrebte Wrkg. der Desinfektion. (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 422—25.) Brauns.

W. Kielbasinski, *Mitteilungen aus der Praxis des Griesheimer Rots. Naphthol AS im Druck und Färben.* Geschichte des *Griesheimer Rots* u. die Verwendung der Rapidechtfarben u. das Färben von loser Baumwolle mit denselben werden beschrieben. (Melliands Textilber. **7**. 611—12.) Brauns.

Peter Mijer, *Batik.* Nach einer Definition des Begriffs *Batik* bespricht Vf. die Vorbereitung des Tuches, das Stärken desselben, die Herst. des Musters, die Falttechnik u. die Ausfärbung. (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 419—21.) Brauns.

G. Holland Ellis, *Lichtechte Färbungen auf Celanese.* Um Celanese mit S. R. A.- u. Küpenfarbstoffen lichtecht zu färben, ist eine Zweibadfärbung notwendig, bei der zunächst die Küpenfarbstoffe aufgezogen werden. Hierbei ist es zwecks Schonung der Celanese notwendig, statt Alkali die Phenolate anzuwenden. Die Färbung mit den S. R. A.-Farbstoffen erfolgt dann in gewöhnlicher Weise. (Journ. Soc. Dyers Colourists **42**. 184—85.) Brauns.

Paul Krais, *Neue Farbstoffe und Musterkarten.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 143; C. **1926**. I. 2844.) Die seit Nov. 1925 erschienenen neuen Farbstoffe u. Musterkarten werden besprochen. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 744—46. Dresden.) Brauns.

C. P. v. Hoek, *Titanweiß.* Vf. gibt eine zusammenfassende Übersicht über die bisherigen Erfahrungen mit Titanweiß u. seine Anwendung als Anstrichfarbe u. für Kosmetika. Anschließend eine ausführliche Literaturübersicht. (Farben-Ztg. **31**. 2296 bis 2298. Hilversum, Holland.) Brauns.

O. Eckart, *Zur Kenntnis der Farberden.* Vf. schildert das V., die Zus. u. Eigenschaften der unter dem Namen *Pirschinger Weiß* vorkommenden Erden, die reich an kolloidaler SiO_2 sind, u. ihre Absorptionskraft von Farbstoffen, die nach Unterss. von

Weldes (Diss. München) der Freundlichschem Adsorptionsformel folgt. (Farbe u. Lack **1926**. 306—07.) Brauns.

Hans Hadert, *Altes und Neues über Chromfarben.* (Vgl. S. 497.) Es wird die Herst. von Chromgelb, Chromorange, Chromrot, sogenanntem Bideringsgelb, Chromoxyd, Guignetschen Grün, Mittlers Grün, $CrCl_2$, $K_2Cr_2(SO_4)_4$, Cr_2O_3 u. Chromaventurin besprochen. (Farbe u. Lack **1926**. 320—21. 334. Leipzig.) Brauns.

A. Cobenzl, *Nitrosodialkylaniline, Farbstoffe daraus, Safranine und Meldolablau.* Es wird die Herst. von *Nitrosodialkylanilin* u. die daraus erhaltenen grauen u. violetten Farbstoffe, den Safraninen u. des Meldolablaus beschrieben. (Chem.-Ztg. **50**. 494—95. Nussloch b. Heidelberg.) Brauns.

Cajus, *Nitrocellulosefarblacke, Lichteinfluß und Pigmente.* Bei der Herst. von Nitrocellulosefarblacken dürfen nur Farbkörper gebraucht werden, die in geringer Menge ein Maximum an Färbe- u. Deckkraft haben. (Farbe u. Lack **1926**. 318.) Bra.

A. Eibner, *Theorie und Praxis im Strichfarbengebiet.* Vf. berichtet über Farbenmischungen von Ultramarin, Cadmiumgelb u. anderer schwefelhaltiger Mineralfarben mit Bleiweiß durch alte Maler, ohne daß durch B. von Schwefelblei Nachdunkelung eingetreten ist. (Farben-Ztg. **31**. 2294—95.) Brauns.

A. Eibner, L. Widenmayer und **Ad. Stois**, *Zur Möglichkeit der Beurteilung anorganischer Farbstoffe im Dunkelfelde der Analysenquarzlampe.* Verss. über die Unters. von Mineralien u. Farbstoffen mit der Hanau-Quarzlampe im Dunkelfelde. (Farben-Ztg. **31**. 2399—2400. München, Techn. Hochsch.) Brauns.

—, *Normung und Prüfung von Mineralfarben.* Amerikan. Regierungsvorschriften über die Eigenschaften u. Prüfverf. der chromgrünen u. schwarzen Farbe, die nach der amerikan. Klassifizierung in der Gruppe *chemical pigments* geführt werden. (Farben-Ztg. **31**. 2348.) Brauns.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., *Überführung von organischen Farbstoffen aus grober Pulverform in feine Verteilung*, dad. gek., daß man diese Stoffe mit W., wss. Lsgg. oder Emulsionen in turbinenähnlichen Mischvorr. mit mindestens einem Schleuderrad behandelt. — Man erhält in kurzer Zeit gleichmäßige wss. Farbpasten. (**D. R. P. 430 549** Kl. 8m vom 15/2. 1924, ausg. 17/6. 1926.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Daimler**, Höchst a. M.), *Fixieren von basischen Farbstoffen* nach Hauptpat. 399898 u. Zus.-Pat. 400776, dad. gek., daß die dort genannten als Fixierungsmittel benutzten schwefelhaltigen Phenole, sei es in der bisherigen Anwendungsform der Alkalisalze, sei es in der erfindungsgemäß neuen Anwendungsform der kolloidal gel. freien Phenole, in Ggw. von dispergierenden Körpern, wie Seifen, Eiweißstoffen, Sulfosäuren usw., zur Nachbehandlung von bemusterten Geweben verwendet werden. — Durch den Zusatz der Dispergierungsmittel wird die Affinität der geschwefelten Phenole zur Faser erheblich herabgesetzt, ohne daß die Lackbildung zwischen dem bas. Farbstoff u. dem Phenol verhindert wird; das auf das Gewebe aufgebrachte Muster wird hiernach waschecht fixiert, während der Grund nur nach schwach gelblich angefärbt wird. (**D. R. P. 430 679** Kl. 8m vom 26/9. 1924, ausg. 19/6. 1926. **Zus. zu D. R. P. 399898; C. 1924. II. 2427.**) Franz.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Julius Rath** und **Wilhelm Christ**, Offenbach a. M.), *Erzeugung von Mehrfarbeneffekten bezw. von Mischtönen auf der pflanzlichen Faser.* (**D. R. P. 430 680** Kl. 8m vom 8/2. 1924, ausg. 23/6. 1926. — C. **1925**. I. 2659.) Franz.

Seymour M. Hermann, New York, V. St. A., *Färben und Appretieren von Faserstoffen.* Man setzt den Färbebädern usw. einen *alkoh. Extrakt von Hopfen* u. einen *wss. Extrakt aus tier. Galle* zu; hierdurch wird das Eindringen der Farbstoffe in die Faser

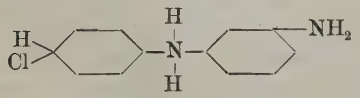
erleichtert, besonders beim Färben bei niedrigen Tempp. (**A. P. 1 581 946** vom 19/9. 1925, ausg. 20/4. 1926.) Franz.

Chemische Fabrik Milch Akt.-Ges., Berlin, und **K. Lindner**, Oranienburg b. Berlin, *Färben und Bedrucken von Faserstoffen.* Man vermischt den Farbstoff oder die Farbflotte mit aliphat. substituierten aromat. Sulfonsäuren, wie *Palmitobenzolsulfonsäure, Stearotoluolsulfonsäure, Isopropylnaphthalinsulfonsäure.* Durch den Zusatz dieser Säuren wird das Netzen der Faserstoffe erleichtert, das zu färbende Gut weich gemacht u. die Verteilung der Farbstoffe begünstigt, so daß man gleichmäßigere u. echtere Färbungen erhält. Da die Salze dieser Sulfonsäuren, wie das Al-, Cr-, Cu-, Fe-, Sn-Salz in W. l. sind, so kann man die Lsgg. dieser Salze auch zum *Beizen* von Faserstoffen verwenden. Die Wrkg. dieser Sulfonsäuren kann durch Zusatz ein- oder mehrwertiger, in W. l. Alkohole, wie CH_3OH, A., Amyl-, Isopropylalkohol, Glykol, Glycerin usw. begünstig werden. (**E. P. 246 507** vom 23/1. 1926, Auszug veröff. 24/3. 1926. Prior. 23/1. 1925.) Franz.

P. Karrer, Zürich, Schweiz, *Färben von pflanzlicher Faser.* Baumwolle wird vor dem Färben mit Alkyl- oder Arylsulfonsäuren, wie Benzol-, Toluol- oder Naphthalinsulfonsäuren behandelt u. dann mit einer Lsg. von NH_3, aliphatischen, aromatischen oder Hydrazin oder Hydrazinderivv. erwärmt; die so behandelte Baumwolle läßt sich mit sauren Farbstoffen färben. (**E. P. 249 842** vom 11/3. 1926, Auszug veröff. 5/6. 1926. Prior. 27/3. 1925.) Franz.

Schubert & Co. Spezialmaschinenfabrik Akt.-Ges., übert. von: **R. Laager**, Wien, *Erzeugung von Reliefdrucken.* Die frisch bedruckten u. mit fein pulverisierten Harzen eingestäubten Schichten werden zum Schmelzen des Harzes an einer elektrisch oder mit Dampf heizbaren Platte vorbeigeführt, die nur wenig mehr als Typenhöhe von der Schicht entfernt ist, so daß das Harz durch strahlende Wärme erwärmt wird. (**E. P. 249 822** vom 1/2. 1926, Auszug veröff. 5/6. 1926. Prior. 28/3. 1925.) Franz.

William Parnell Bates, Kempton, North Dakota, V. St. A., *Farbstoffe.* Man läßt die Diazoverb. eines aromat. Amins in Ggw. von W. auf aromat. Amine oder Diamine einwirken; beim Zugeben von Diazobenzolchlorid zu einer w. Mischung von m-Phenylendiamin u. W. entsteht die nebenstehende Verb. das Cl-Atom kann durch Oxyalkyl-, NH_2-, CN-, COOH- usw. -gruppen ersetzt werden. Die Farbstoffe färben Federn, Haare usw. orange bis braun. (**A. P. 1 572 417** vom 25/8. 1924, ausg. 9/2. 1926.) Franz.



Hermann Beckmann, Zehlendorf, Wannseebahn, *Poröser Gummikörper zum Aufsaugen, Festhalten und Abgeben von Flüssigkeiten*, dad. gek., daß er eine Unzahl ausschließlich mkr. kleiner Poren besitzt. Der Körper kann z. B. in der Weise hergestellt werden, daß Kautschukmilch durch Zusatz geeigneter Stoffe in einen gallertartigen Zustand übergeführt u. die so erhaltene M. ohne Zusatz von Stoffen vulkanisiert wird, durch welche eine Erweiterung der mkr. kleinen Poren bewirkt werden würde. — Derartige Körper eignen sich z. B. zur Anfertigung von Befeuchtungskissen für Drukkereimaschinen, für die Ölschmierung von Maschinenteilen usw. (**D. R. P. 430 007** Kl. 15l vom 4/2. 1925, ausg. 8/6. 1926.) Oelker.

Josef Horn, Dresden, *Weiche, elastische Druckplatte zur Herstellung von lithographischem Farbendruck*, dad. gek., daß auf einer weichen, elast., biegsamen Platte, wie Gummi, Linoleum, Gewebe, Papierstoff, Kork, Filz o. dgl., eine andere dünne, weiche elast. Schicht aufgebracht ist, bei der jeder Punkt ihrer Oberfläche leicht nachgiebig u. zurückfedernd sowie farbeaufnehmend für die Druckstellen u. farbeabstoßend für die Leerstellen zugerichtet ist. (**D. R. P. 430 891** Kl. 15l vom 17/7. 1925, ausg. 23/6. 1926.) Franz.

Soc. Générale pour la Fabrication des Couleurs et des Produits Chimiques, Frankreich, *Weißer Farbstoff.* Metall. Zn in Form von Streifen oder Schnitzeln wird auf Holzunterlagen der gemeinschaftlichen Einw. von Essigsäure u. CO_2 (Feuerungsgasen, die zugleich Essigsäure verdampfen) ausgesetzt. Das entstandene $ZnCO_3$ wird von unverändertem Metall abgeschlämmt u. feucht oder trocken mit Öl verrieben. (**F. P. 604 494** vom 2/1 1925, ausg. 5/5. 1926.) Kühling.

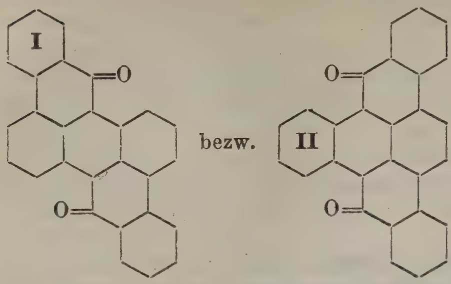
I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Wagner,** Bad Soden a. Ts. und **Otto Sohst,** Höchst a. M., *Darstellung von Azofarbstoffen.* (**D. R. P. 430 581** Kl. 22 a vom 30/3. 1924, ausg. 17/6. 1926. — C. **1925**. II. 1897.) Franz.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Kupfer- und Chromverbindungen von Azofarbstoffen.* Azofarbstoffe aus den Diazoverbb. von Polysulfonsäuren der 2-Amino-1-oxynaphthalin-8-sulfonsäure mit Kupplungskomponenten oder aus den Diazoverbb. von o-Aminooxyverbb. u. sulfonierten 1,8-Oxynaphthalinsulfonsäuren werden mit Cu oder Cr abgebenden Stoffen behandelt; die Farbstoffe färben die tier. Faser aus saurem Bade in echten reinen Tönen, die Farbstoffe, die eine oder mehrere Carboxylgruppen enthalten, eignen sich für den Chromdruck auf Baumwolle. Der Farbstoff aus diazotierter *2-Amino-1-oxynaphthalin-4,8-disulfosäure,* u. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon liefert nach dem Behandeln mit $CuSO_4$ einen kupferhaltigen Farbstoff, der Wolle in roten Tönen anfärbt, ähnliche Farbstoffe erhält man mit anderen Pyrazolonderivv. oder mit Verbb., die eine kupplungsfähige Methylengruppe enthalten, wie *Barbitursäure;* die entsprechenden Chromverbb. färben Wolle in blauroten walkechten Tönen. Der Farbstoff aus diazotierter 2-Amino-1-oxynaphthalin-4,8-disulfosäure u. 1-Oxynaphthalin-4,8-disulfosäure liefert mit $CuSO_4$ eine Cu-Verb., die Wolle violett färbt. Die Chromverbb. des Farbstoffes aus diazotierter 2-Amino-1-oxynaphthalin-4,8-disulfonsäure u. β-Naphthol oder 1-Oxynaphthalin-3,8-disulfosäure färben Wolle in blauen Tönen; ähnliche Farbstoffe erhält man mit 1-Naphthol oder anderen Naphtholsulfonsäuren; bei Verwendung von *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure* oder *3-Oxynaphthalin-1,8-dicarbonsäure* als Kupplungskomponente erhält man Farbstoffe, die Baumwolle im Chromdruck in blauen Tönen färben; mit Resorcylsäure erhält man violette Färbungen. Der Farbstoff aus diazotiertem 4-Nitro-2-amino-1-phenol u. *1-Oxynaphthalin-4,8-disulfosäure* liefert eine Chromverb., die Wolle in bordeauxroten Tönen färbt, ähnliche Farbstoffe erhält man mit 1-Oxynaphthalin-3,8-disulfonsäure u. 1-Oxynaphthalin-3,6,8-trisulfonsäure; der Farbstoff aus diazotierter Pikraminsäure u. 1-Oxynaphthalin-4,8-disulfosäure gibt eine Chromverb., die Wolle in echten schwarzen Tönen färbt. (**E. P. 249 884** vom 26/3. 1926, Auszug veröff. 5/6. 1926. Prior. 28/3. 1925.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Richard Gesing** und **Rudolf Reyker,** Offenbach a. M.), *Alkaliechte, grünblaue Farbstoffe der Triphenylmethanreihe.* (**D. R. P. 430 560** Kl. 22 b vom 8/6. 1924, ausg. 17/6. 1926. — C. **1926**. I. 1049.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kränzlein, Robert Sedlmayr** und **Heinrich Vollmann,** Höchst a. M.), *Darstellung von halogenierten Dibenzpyrenchinonen,* dad. gek., daß man Dibenzpyrenchinone mit oder ohne Überträger mit Halogen oder halogenierend wirkenden Mitteln behandelt. Die so erhältlichen *Halogendibenzpyrenchinone* sind teils selbst Küpenfarbstoffe teils Zwischenprodd. zur Herst. von Farbstoffen der Dibenzpyrenchinonreihe. Durch Chlorieren von Dibenzpyrenchinon in Monohydrat unter Zusatz von Jod erhält man ein Chlordibenzpyrenchinon, bräunlichgelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. über 350°. (**D. R. P. 430 556** Kl. 22 b vom 11/6. 1924, ausg. 17/6. 1926.) Franz.

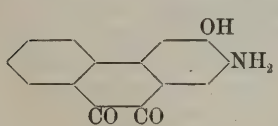
I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Arthur Wolfram,** Höchst a. M.), *Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe,* darin



bestehend, daß man *9,10-Dibenzoylanthracene* oder deren Derivv. u. Substitutionsprodd. mit Metallchloriden auf höhere Tempp. erhitzt; die Kondensation kann zweckmäßig in Ggw. von Luft oder Sauerstoff u. in Ggw. von organ. Schmelzmitteln wie Benzophenon, Diphenylsulfon u. dgl. ausgeführt werden. — Die Farbstoffe, die nach dem Schema **I** bezw. **II** zusammengesetzt sind, färben Baumwolle aus der Küpe in rotvioletten bis blauen Farbtönen an. (**D. R. P. 430 557** Kl. 22 b vom 11/6. 1924, ausg. 17/6. 1926.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kränzlein** und **Ralf Ebert**, Höchst a. M.), *Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe.* (**D. R. P. 430 559** Kl. 22 b vom 14/8. 1924, ausg. 17/6. 1926. — C. **1926**. I. 1049.) Franz.

Kurt Braß, Reutlingen, *Darstellung von Beizenfarbstoffen der Phenanthrenchinonreihe,* dad. gek., daß man die Aminophenanthrenchinone über ihre Diazoniumperbromide in Phenanthrenchinonazide überführt u. die letzteren mit 65- bis 70%ig. Schwefelsäure zersetzt. — *2-Aminophenanthrenchinon* liefert in konz. H_2SO_4 mit $NaNO_2$ *Phenanthrenchinon-2-diazoniumsulfat,* dessen wss. Lsg. mit Br *Phenanthrenchinon-2-diazoniumperbromid,* ölige nach einiger Zeit erstarrende M., gibt, die wss. Aufschlämmung des Phenanthrenchinon-2-perbromids wird mit 25%ig. NH_3 zum roten *Phenanthrenchinon-2-azid* umgesetzt, zinnoberrote oder kupferfarbene Blättchen aus 96%ig. A., F. 186°, durch Erwärmen mit 65- bis 70%ig. H_2SO_4 entsteht das *3-Oxy-2-aminophenanthrenchinon* (**I**), das von dem gleichzeitig entstehenden 2-Aminophenanthrenchinon durch Extraktion mit A. getrennt werden kann, l. in Bzl., färbt ungebeizte Wolle steingrün, chromgebeizte olivgrün. — Das aus dem *4-Aminophenanthrenchinon* in der gleichen Weise gewonnene *Phenanthrenchinon-4-azid* (**II**), granatrote Nadeln aus 96%ig. A., verpufft beim Erhitzen. liefert beim Erwärmen mit 65%ig. H_2SO_4 u. Verd. mit der gleichen Menge W. *1-Oxy-4-aminophenanthrenchinon,* $C_{14}H_9O_3N$, liefert nach Behandeln mit 65%ig. H_2SO_4 u. Verd. mit der 4-fachen Menge W. *1,4-Dioxyphenanthrenchinon.* — 1-Oxy-4-aminophenanthrenchinon, schwarzviolette Nadeln aus A., Zers.-Punkt 217°, färbt Cr-gebeizte u. Al-gebeizte Wolle blaugrau; 1,4-Dioxyphenanthrenchinon, braunviolettes Pulver aus W., l. in organ. Fll. färbt Wolle schwarzviolett, *Diacetylverb.*, F. 183°, goldgelbe Prismen aus Eg.. das *Chinoxalin des 1,4-Dioxyphenanthrenchinons,* Krystalle aus Pyridin, rotgelbe Nadeln, F. 288°. (**D. R. P. 430 631** Kl. 22 e vom 25/1. 1923, ausg. 22/6. 1926.) Franz.



I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., (Erfinder: **Wilhelm Eckert** und **Heinrich Graue**, Höchst a. M.), *Darstellung von Küpenfarbstoffen.* (**D. R. P. 430 632** Kl. 22 e vom 22/7. 1924, ausg. 19/6. 1926. — C. **1926**. I. 1053.) Franz.

British Dyestuffs Corporation Limited, James Baddiley und **William W. Tatum**, Manchester, Engl., *Saure Farbstoffe der Anthrachinonreihe.* (**D. R. P. 430 831** Kl. 22 b vom 26/10. 1924, ausg. 22/6. 1926. E. Prior. 25/10. 1923. — C. **1925**. I. ~~1675~~.) 1657 en errata p. 3440 Franz.

Newport Co., Milwaukee, übert. von: **Robert J. Goodrich**, South Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen.* Das Kondensationsprod. aus *2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl* wird in rauchender Schwefelsäure gelöst

u. dann in Ggw. eines Katalysators, Jod, mit Halogen behandelt, nach Beendigung der Halogenierung wird das Gemisch in W. gegossen u. der ausgeschiedene Farbstoff mit W. gewaschen; der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe in lebhaften orangeroten Tönen. (**A. P. 1 581 111** vom 4/4. 1924, ausg. 20/4. 1926.) FRANZ.

E. I. du Pont de Nemours & Company, übert. von: **William A. Adamson**, Wilmington, Delaware, und **Paul W. Carleton**, Penns Grove, New Jersey, *Wiedergewinnung des bei der Herstellung von Flavanthron gebrauchten Antimons.* Das bei der Gewinnung von Flavanthron durch Behandeln von 2-Aminoanthrachinon mit Antimonpentachlorid in Nitrobenzol nach dem Abfiltrieren erhaltene aus Antimontrichlorid u. Nitrobenzol usw. bestehende Filtrat wird im Vakuum destilliert u. dann mit soviel gasförmigem Cl behandelt, bis das Antimontrichlorid in das Pentachlorid übergeführt ist; die so erhaltene Lsg. von Antimonpentachlorid in Nitrobenzol kann von neuem zur Herst. von Flavanthron verwendet werden. (**A. P. 1 582 328** vom 29/2. 1924, ausg. 27/4. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Küpenfarbstoffe der Dibenzanthronreihe.* Halogensubstituierte Benzanthronylmercaptane, -sulfide oder -disulfide werden unter solchen Bedingungen mit Aminen kondensiert, daß das Halogen abgespalten wird; die so erhaltenen Prodd. färben teilweise Baumwolle aus der Küpe. Beim Erwärmen mit alkal. Kondensationsmitteln erhält man stickstoffhaltige Küpenfarbstoffe. Man kondensiert z. B. *Brombenzanthronylsulfid* oder -mercaptan mit *1-Aminoanthrachinon* oder *Dibrombenzanthronylsulfid* mit *1-Aminoanthrachinon* oder *Benzamid*, die beim Verschmelzen dieser Prodd. mit Alkali erhältlichen Küpenfarbstoffe färben Baumwolle in blauen bis grauen Tönen, bei Anwendung von 1-Aminoanthrachinon erhält man *Anthrachinonylaminoisoviolanthrone.* (**E. P. 249 891** vom 29/3. 1926. Auszug veröff. 5/6. 1926. Prior. 27/3. 1925.) FRANZ.

Guillermo Aris, Barcelona, Spanien, *Erzeugung von Anilinschwarz.* (**D. R. P. 430 620** Kl. 8 m vom 10/1. 1922, ausg. 18/6. 1926. Span. Prior. 1/3. 1921. — C. **1922**. IV. 164.) FRANZ.

Marcel Bader und **Charles Sunder**, Mülhausen i. Els. und **Durand & Huguenin, A.-G.**, Schweiz, *Darstellung von festen, beständigen, wasserlöslichen Abkömmlingen von Küpenfarbstoffen* nach D. R. P. 424 981, dad. gek., daß bei der Durchführung der Veresterung an Stelle einer tertiären Base eine primäre oder sekundäre Base zur Anwendung kommt. Man läßt z. B. zu trockenem *Leukothioindigo* in mit C_6H_5Cl verdünntem Anilin bei —10 bis 0° Chlorsulfonsäure zutropfen. (**D. R. P. 430 548** Kl. 8m vom 22/7. 1924, ausg. 17/6. 1926. **Zus. zu D. R. P. 424981; C. 1926. I. 2850.**) FR.

Durand & Huguenin A.-G., Basel, Schweiz, *Esterartige Verbindungen aus Küpenfarbstoffen.* Zu dem Ref. nach E. P. 231889, C. **1925**. II. 1900 ist folgendes nachzutragen: Durch Einw. von $Cl \cdot SO_2 \cdot OCH_3$ in Ggw. von Pyridin auf *Indigweiß*, Verdünnung mit W. u. Zusatz von NaOH bis zur schwach alkal. Rk. erhält man das *Na-Salz* des *Indigweißschwefelsäurehalbesters* bezw. das entsprechende *Pyridinsalz.* — Das *Esternatriumsalz* des *Leukodi-p-chloranilidobenzochinons,* in analoger Weise aus $Cl \cdot SO_2 \cdot OCH_3$ u. der *Leukoverb.* in Ggw. von Pyridin u. Na_2CO_3 erhalten, ist ein graues, in W. ll., krystallin. Pulver, das angesäuert farblos auf Wolle zieht u. in üblicher Weise entwickelt den *Farbstoff* bildet. — *Saurer Schwefelsäureester* des *Leukodimethoxydibenzanthrons* färbt *Baumwolle* aus schwach alkal. oder neutralem, *Wolle* u. *Seide* aus neutralem oder schwach saurem Bade *kupferrot* an. Oxydationsmittel erzeugen auf der Faser echte *grüne* Töne. — Durch Einw. von $Cl \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5$ auf *Leuko-5,7,5',7'-Tetrabromindigo* in Ggw. von Chlorbenzol u. Dimethylanilin, sowie nachfolgende Verseifung mit NaOH erhält man den in W. ll., durch NaCl aussalzbaren *Schwefelsäureester* — u. in analoger Weise den *Schwefelsäureester* des *Leuko-N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazins.* — Das *Na-Salz* des *Schwefelsäureesters* des *Leuko-4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlorthioindigos*

scheidet bei der Einw. von $FeCl_3$ auf seine wss. Lsg. den freien *Farbstoff* ab. (**D. R. P. 428 241** Kl. 12o vom 5/4. 1924, ausg. 29/4. 1926.) Schottländer.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe.* (**D. R. P. 430 542** Kl. 22 b vom 21/12. 1923, ausg. 17/6. 1926. **Zus. zu D. R. P. 423 311 C. 1926. I. 1889** — C. **1925**. I. 1135.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M. (Erfinder: **P. Nawiasky** und **Emil Krauch**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von grauen bis schwarzen Küpenfarbstoffen* nach Hauptpatent 411 693 u. Zusatzpatent 423 878, dad. gek., daß man an Stelle der Nitrierungsprodd. des Dibenzanthrons letzteres selbst mit schwefelabgebenden Mitteln, insbesondere in Ggw. von Überträgern, behandelt. — Als Überträger kann man Cu-, Sb- oder P-Verbb. verwenden. (**D. R. P. 430 704** Kl. 22 d vom 18/9. 1924, ausg. 19/6. 1926. **Zus. zu D. R. P. 411 693; C. 1925. II. 352.**) Franz.

National Aniline & Chemical Company, Inc., New York, übert. von: **Donald G. Rogers** und **Lloyd C. Daniels**, Buffalo, New York, V. St. A., *Küpenfarbstoffe der Dibenzanthronreihe.* Man verschmilzt *Benzanthron* mit KOH bei 215 bis 230° in Ggw. eines reduzierend wirkenden Mittels, Kohlehydrate u. eines indifferenten Verdünnungsmittels, dessen Kp. über der Schmelztemperatur liegt u. das bei gewöhnlicher Temp. fl. ist, wie Petroleumdestillate, hierdurch wird die Ausbeute an Dibenzanthron erhöht, die Schmelzdauer u. die Schmelztemperatur herabgesetzt. (**A. P. 1 583 258** vom 2/7. 1921, ausg. 4/5. 1926.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., *Nachchromierbare Farbstoffe der Pyronreihe.* (**D. R. P. 430 832** Kl. 22 b vom 18/11. 1923, ausg. 23/6. 1926. **Zus. zu D. R. P. 423 093; C. 1926. I. 1891.** — C. **1925**. II. 352.) Franz.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., *Herstellung von Farblacken.* Als Fällungsmittel für bas. Farbstoffe bei der Herst. von Farblacken werden Schwefelungsprodd. von Phenolen, Substitutionsprodd. von Phenolen bezw. Kondensationsprodd. dieser Verbb. mit Aldehyden benutzt. Die Lacke sind dauernd wasserunl. u. kalkecht. (**Oe. P. 103 470** vom 2/3. 1923, ausg. 10/6. 1926. D. Prior. 7/3. 1922.) Kühling.

George W. Acheson, Caldwell, N. J., *Farböl.* Man stellt eine wss. Farbstoff-Ölemulsion her, in denen das Öl sich in dispergierter Form befindet, bearbeitet die erhaltene Paste u. setzt allmählich Öl zu, bis sich W. ausscheidet. (**A. P. 1 590 067** vom 5/2. 1926, ausg. 22/6. 1926.) Kausch.

Heinrich Philipp Hermann und **Jakob Adolf Hermann**, Offenbach a. Main. *Herstellung eines Bindemittels für Farben, Putz u. dgl.* zum Auftragen auf Beton-, Eisen-, Holz- u. Steinflächen, Asbestunterlagen u. dgl., gek. durch eine Mischung von 100 Gewichtsteilen Leinöl, 26 Gewichtsteilen Bernsteinlack, 26 Gewichtsteilen Schmierseife, 150 Teilen Glycerinöl, 300 Gewichtsteilen Schellack u. 1000 Gewichtsteilen Leim, der 1000 Gewichtsteile Mehl zugerührt werden, worauf der Mischung solange W. zugesetzt wird, bis die gewollte Fl. des Bindemittels erreicht ist. (**D. R. P. 431 370** Kl. 22g vom 26/5. 1925, ausg. 5/7. 1926.) Schall.

George A. Shine, St. Louis, Missouri, V. St. A., *Anstrichmasse.* Zerkleinerter vulkanisierter Altkautschuk wird geschmolzen u. mit einem geschmolzenen, mit gelöschtem Kalk versetzten, fossilen Harz, Bernstein, vermischt, zu der noch warmen Mischung gibt man ein Kautschuklösungsmittel, wie KW-stoffe, etwa 10% $ZnSO_4$, Farbstoffe usw. (**A. P. 1 588 150** vom 3/6. 1925, ausg. 8/6. 1926.) Franz.

David L. Long, Oakland, Californien, *Wasser- und feuerfeste Anstrichmasse* bestehend aus Leinöl (1 Gallone), Portlandzement (1$^1/_2$ Gallone), Bleiweiß (1$^1/_2$ Gallone) u. käuflichem ZnO. (**A. P. 1 589 188** vom 29/4. 1924, ausg. 15/6. 1926.) Kausch.

Antoine Peynet, Frankreich, *Schwarze Anstrichmasse für Gewebe, insbesondere für Automobilverdecke auf dem Wagen selbst.* Man löst in der Wärme 3% Wachs in 3,5% Stearin u. 3,5% Paraffin, fügt 60% Steinkohlenteeröl hinzu u. erhöht die Temp.

des Gemisches auf 35° Bé, löst darin unter heftigem Umrühren 20% Ölschwarz u. gibt 10% einer Kautschuklsg. zu. (**F. P. 606 251** vom 20/2. 1925, ausg. 10/6. 1926.) Ka.

Claude Roy, Frankreich, *Caseinanstrichmasse*, bestehend z. B. aus 10 Teilen Casein, 30 Teilen Ca-Salzen, 6 Teilen Na_3PO_4, 10 Teilen $CaSO_4$ u. Farbstoff. (**F. P. 606 256** vom 20/2. 1925, ausg. 10/6. 1926.) Kausch.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

A. Kalnin, *Gewinnung und Bearbeitung von Harz.* Nach einem zusammenfassenden Bericht über den gegenwärtigen Stand u. die Bedeutung der Harzgewinnung von Nadelhölzern u. dessen chem. Zus., schildert Vf. die französ., amerikan., verbesserte amerikan. u. deutsche Methode der Harzgewinnung. Die Harzbearbeitung wird allgemein beschrieben u. die Lage der Harzgewinnung in Lettland besprochen. Anschließend wird eine Übersicht über die Wälder Lettlands gebracht. (Ekonomist **1920**. 1—39. Riga. Lettisch. Sep.) Ulmann.

Hans Wolff, *Stocklack und Schellack.* (Vgl. S. 655.) Vf. beschreibt die Unters. des gebleichten Schellacks. (Farbe u. Lack **1926**. 282.) Brauns.

G. Petrow, *„Karbolit" — ein Kondensationsprodukt von Phenolen mit Aldehyden.* Vf. beschreibt die Herst., Eigenschaften u. Prüfung von *Karbolit*, einem Kondensationsprod. aus Phenol, Formaldehyd u. Naphthasulfosäure, das als Isolationsmaterial in der Elektrotechnik Verwendung gefunden hat. (Kunststoffe **16**. 81—83. 107—09. 124—25. Moskau.) Brauns.

Felix Wilborn, *Kleine Firnis- und Trockenstoffstudien.* 1. Ein Beitrag zu dem Kapitel: Abscheidungen in Firnissen. Vf. bläst Leinöl bei 120° 6, 12 u. 24 Stdn. u. findet dabei eine Abnahme der Jodzahl u. Trockenzeit. Beim Zusatz von *Pb-Mn-Resinat US* findet keine Trübung statt. 2. Über die gleichzeitige Verwendung von Kobalt- u. Bleitrockenstoffen. Pb-Zusatz zu Co-Trockenstoffen erhöht die Trockenzeit anfangs nur langsam, bis etwa gleiche Mengen beider Resinate vorhanden sind, dann steigt sie rascher. (Farben-Ztg. **31**. 2351—53. Taucha b. Leipzig.) Brauns.

Fritz Zimmer, *Über Lösungsmittel für Nitrocellulose.* Nach einem allgemeinen Überblick schildert Vf. die Großfabrikation von Lösungsmm. für Nitrocellulose, wie *Amyl-* u. *Butylacetat.* (Farben-Ztg. **31**. 2350—51. Berlin-Tempelhof.) Brauns.

Deha, *Über einige Neuheiten und Neuerungen in der Lackindustrie.* Krit. Betrachtungen über die neuesten Bestrebungen in der Lackindustrie u. besonders über den Gebrauch von Cellulosenitratlacke. (Farben-Ztg. **31**. 2347—48.) Brauns.

Hans Brendel, *Esterharze und Lackfabrikation.* Angaben über die Herst. von Glycerinester des Kolophoniums unter besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur u. der dazu verwandten App. Auch andere Harze, wie Dammarharz, lassen sich auf gleiche Weise verestern. Diese Ester haben eine absol. Farbenbeständigkeit u. die Veresterung ist so weit durchführbar, daß die Ester den Kopallacken in jeder Hinsicht gleichwertig sind. (Farbe u. Lack **1926**. 297—98. 310.) Brauns.

Max Bottler, *Neuerungen auf dem Gebiete der Lacke, Anstrich- und Trockenmittel.* Vf. gibt eine zusammenfassende Übersicht über die Patente der letzten Jahre, die auf dem Gebiete der Lacke, Anstrich- u. Trockenmittel erteilt worden sind. (Kunststoffe **16**. 101—03. 127—28.) Brauns.

E. O. Rasser, *Mattlacke und Mattlackierung.* Vf. beschreibt die Methoden zur Erzielung von Mattlackierungen, nämlich 1. durch Lacktrübungsmittel, die entweder lacklöslich sind, wie erstarrende Fette, Wachs u. Paraffine oder lackunl., wie Kreide, Ton, Speckstein usw., 2. durch Aufrauhung (Mattschliff) u. 3. durch Mattätzung, d. h. Trübung der Lackschicht an der Oberfläche durch Ätzen mit Säuren wie Essigsäure oder mit Alkali. Vf. gibt dann Vorschriften zur Herst. von bekannten Mattlacken, Mattanstrichfarben u. Mattfarbenbindemittel an. (Kunststoffe **16**. 89—91. 111—13. 128—29.) Brauns.

—, *Über Sikkative.* Allgemeine Übersicht über die Wirkungsweise, die Zus. u. den Gebracuh von Siccativen, ihre Wirksamkeit im Vergleich zu einem Normalsiccativ u. über die Theorie des Trockenvorgangs. (Farbe u. Lack **1926**. 345—46. 358.) Brau.

Erich Stock, *Die Capillaranalyse und deren Anwendung bei der Prüfung der Harze.* Bei der Ausführung der Capillaranalyse sind stets Fließpapierstreifen der gleichen Papiersorte (Schleicher u. Schüll, Nr. 598) von 2 cm Breite u. 25 cm Länge zu verwenden. Diese werden in zylindr. Gefäße von 5 cm Höhe u. 3 cm Durchmesser, die 5 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeitsmenge enthalten bis zum Boden eingetaucht u. bei Harzen 24 Stdn. stehen gelassen. Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft u. die Temp. des Raumes müssen dabei konstant bleiben. Zur Ausführung der Analyse wird 1 g des zu untersuchenden Harzes in 10 ccm gewöhnlichen Spiritus gelöst, absitzen gelassen u. 5 ccm der Lsg. in der beschriebenen Weise geprüft. Die entstandenen Capillarbilder werden bei auffallenden u. durchfallenden Licht mit dem von Platz angegebenen App. geprüft. Zum Schluß bespricht Vf. die Entstehung der Capillarbilder von gelösten Harzen u. beschreibt eine größere Anzahl von solchen an Hand beigefügter Photographien. (Farben-Ztg. **31**. 1903—04. 1959—60. 2133—34. 2187—90. 2240—2242.) Brauns.

A. Nastjukow, *Bestimmungsmethodik der Formolitzahl.* Die nach der neueren Vorschrift des Vf.s dargestellten *Formolite* geben an Bzl. oder PAe. einen beträchtlichen Teil der adsorbierten Öle ab (vgl. S. 947). Die wahre Formolitzahl wird nicht (wie l. c.) durch das Gewicht des rohen, vielmehr durch das Gewicht des mit k. Bzn. oder PAe. erschöpfend gewaschenen Formolits gegeben. —Die Viscosität des absorbierten Öls ist geringer als die des ursprünglichen (Vers. mit Zylinderöl). Es besteht aber wohl aus Naphthenen, die mit Formaldehyd nicht reagieren. Die Naphthene können also (entgegen Marcusson) nicht die Träger der Zähigkeit sein. — Von Zylinderölen hat das die größere Viscosität, welches die größere Formolitzahl hat. (Neftjanoe Chozjajstwo **10**. 513—15.) Bikerman.

Cyrus Field Willard, San Diego, Californien, *Behandlung von Harzen.* Harz wird in einem Behälter mit Glycerin, gelöstem Kautschuk u. einem Katalysator solange erhitzt, bis das Harz geschmolzen ist u. der Kautschuk u. das Glycerin sich mit dem Harz zu einem Harzgummiester vereinigt haben. Letzterer gibt einen sehr harten, jedoch elast. Lack. (**A. P. 1 587 622** vom 21/5. 1924, ausg. 8/6. 1926.) Kausch.

The Cutler-Hammer Mfg. Co., übert. von: **Linwood T. Richardson**, Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Furfurol und Aceton.* Man gibt zu einer wss. NaOH-Lsg. allmählich ein Gemisch aus Furfurol u. Aceton u. sorgt durch äußere Kühlung, daß die Temp. zwischen 60 u. 70° bleibt. Hierauf wird das *Reaktionsprod.* mit verd. H_3PO_4 bis zur schwach sauren Rk. versetzt, mit W. gewaschen u. durch Erhitzen auf 100—105° entwässert. Es bildet dann eine mit Krystallen durchsetzte dicke Fl. Diese mischt man mit einem sauren Kondensationsmittel, vorzugsweise roher Naphthalinsulfosäure u. gegebenfalls einem alkalifreien Füllmittel, wie mit Säuren ausgewaschenem Asbest, Sägemehl oder Baumwollflocken, u. erhitzt sie kurze Zeit in Formen unter Druck auf ca. 180°. Man erhält harte, zähe *MM.* mit schwarzer Oberfläche. (**A. P. 1584 144** vom 10/8. 1925, ausg. 11/5. 1926.) Schottländer.

Progress A.-G., Vaduz, Liechtenstein, *Darstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden,* dad. gek., daß man den Aldehyd in gasförmigem Zustand in Verdünnung mit indifferenten Gasen auf die Phenole zur Einw. bringt. — Die gleichzeitige Anwendung von indifferenten Gasen, wie N_2 oder CO_2, verhindert eine zu stürm. Einw. der Aldehyde auf die Phenollsg. Der Verlauf der Rk. läßt sich besser regeln, man erhält hellere u. leichter l. *Kondensationsprodd.* in höheren Ausbeuten. Man versetzt z. B. *Phenol* mit wenig verd. HCl u. leitet in das erstere mit Hilfe eines

CO_2-Stromes bei ca. 50° etwa 5 Stdn. gasförmigen CH_3CHO. — Löst man das *Phenol* in verd. NaOH u. leitet unter sonst gleichen Bedingungen mit Hilfe eines N_2-Stromes gasförmigen CH_2O ein, so entsteht in fast quantitativer Ausbeute das entsprechende *harzartige Kondensationsprod.* (**D. R. P. 426 866** Kl. 12q vom 20/1. 1923, ausg. 19/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Kunstharzfabrik Regal & Co., **Jan Novak** und **Jaromir Kostal**, Brünn, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd* unter Anwendung eines Katalysators, dad. gek., daß man als Katalysatoren entweder O_3 in freiem Zustande oder im Entstehungszustande oder auch Ozonide oder Gemische der letzteren mit ihren Mutterstoffen u. Zersetzungsprodd. verwendet. — Bei Verwendung von geringen Mengen des Katalysators entstehen Prodd. vom *Novolaktyp*, also schm. u. schmelzbar bleibende, in den bekannten organ. Lösungsmm. u. Alkalihydroxyden l., in NH_3 weniger l., in Alkalicarbonaten unl. *Harze*. Bei Anwendung größerer Mengen des Katalysators oder bei dessen längerer Einw. erhält man Harze vom *Resol*charakter u. bei längerem Erhitzen unter entsprechender Temperatursteigerung können in einem Gange unl. u. unschmelzbare Harze mit den bekannten *Resit*eigenschaften gewonnen werden. Gegenüber den mit Säuren oder Basen gewonnenen Harzen zeichnen sich die darzustellenden durch größere Lichtbeständigkeit u. höheren F. aus. Außerdem besitzen sie den Vorteil, daß die Umwandlung des *Resols* in das *Resit* viel längere Zeit erfordert, so daß die bei der weiteren Kondensation entstehenden Gase u. Dämpfe genügend Zeit zum Entweichen haben u. nach dem Erhärten der Prodd. keine Dämpfe in ihnen eingeschlossen sind. Man leitet z. B. in ein Gemisch von *Kresol* u. 40%ig. CH_2O bei Siedehitze verd. O_3 ein. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein *Kondensationsprod.* von den Eigenschaften eines *Novolaks* aus. Bei längerem Einleiten des O_3 bei Siedehitze geht der Novolak in *Resol* über, das in üblicher Weise in *Resit* umgewandelt werden kann. — Ein Gemisch von *Kresol*, CH_2O u. *Sandaracozonid* scheidet bei Tempp. unterhalb dem Kp. des Gemisches ein bei längerem Erhitzen in ein *Resol* übergehendes *Kondensationsprod.* aus. Erhitzt man das Gemisch von vornherein auf Siedetemp., so scheidet sich das *Resol* sofort aus. — Ebenso gibt ein Gemisch von *Phenol*, CH_2O u. *ozonisiertem Pinen* nach kurzem Sieden ein *novolakartiges*, bei längerem Erhitzen in *Resol* übergehendes *Kondensationsprod.* (**D. R. P. 429 043** Kl. 12q vom 8/2. 1924, ausg. 20/5. 1926. Tschechoslowak. Prior. 12/1. 1924. **Oe. P. 100 205** vom 4/2. 1924, ausg. 25/6. 1925. Tschechoslowak. Prior. 12/1. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Products Protection Corporation, New York, übert. von: **Franklin S. Smith**, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung plastischer Massen aus harzartigen Phenol-Formaldehydkondensationsprodukten.* Die gepulverten l. *Kondensationsprodd.* (*Resole*), werden zunächst über $CaCl_2$ in einem geschlossenen Raum so lange bei einer Temp. nahe 80° gehalten, bis sie vollständig trocken sind u. alsdann sofort in die Formen gefüllt. Diese werden zunächst auf 100° erhitzt u. dann zwischen den erhitzten Platten einer Presse etwas oberhalb 130° unter Druck erhitzt. Nach beendeter *Resit*bildung werden die h. Formen geöffnet, die noch h. Formstücke entfernt u. langsam in einem besonderen Raum erkalten gelassen. — Das Verf. ermöglicht die Herst. größerer geformter Gegenstände frei von Blasen u. anderen Mängeln. (**A. P. 1 586 850** vom 15/9. 1920, ausg. 1/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Kunstharzfabrik Regal & Co., übert. von: **Rudolf Singer**, Brünn, Tschechoslowakei, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd*, gek. durch die Verwendung von Chloraminoaldehyden oder deren Derivv. als Kondensationsmittel. — Z. B. wird *Dichloraminoacetaldehyd* in 40%ig. CH_2O-Lsg. gel., *Phenol* dazugesetzt u. das Gemisch einige Zeit unter Rückfluß gekocht. Die stürm. einsetzende Rk. ist bald beendet. Hierauf wird das W. im Vakuum abdest. An Stelle des Dichloraminoacetaldehyds kann man auch den Monochloraminoacetaldehyd ver-

wenden. Die *wasserhellen Harze* lassen sich in üblicher Weise in *Resite* überführen. (**A. P. 1 590 961** vom 17/6. 1925, ausg. 29/6. 1926. D. Prior. 19/5. 1925.) SCHOTT.

Charles M. Piper, Altoona, Pennsylvan., und **Wilbur P. Gettman**, Altoona, *Mittel zum Entfernen von Lacken*, bestehend aus einem Gemisch von konz. Alkalilauge, Na_2CO_3, hydratisiertem $MgSO_4$, Getreidestärke u. CaC_2. (**A. P. 1 589 219** vom 7/11. 1923, ausg. 15/6. 1926.) KAUSCH.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Lacke*. Pigmentfarben oder Lackfarbstoffe werden in trockenem Zustande innig mit einem Harz oder einer Fettsäure vermischt u. dann auf mechan. Wege in pflanzlichen, tier. oder mineral. Ölen oder anderen Weichmachungsmitteln verteilt; die so erhaltene Mischung wird dann in einem Celluloseester oder -ätherlack gelöst; man vermischt z. B. 120 Teile eines Pigmentfarbstoffes mit 120 Teilen Kolophonium, 90 Teilen Ricinusöl u. 210 Teilen Leinöl, die so erhaltene Paste wird in einem Celluloseesterlack gelöst; die erhaltenen Lacke dienen zum Färben u. Bedrucken von Papier, Gewebe, Leder, das Leder läßt sich in der üblichen Weise glänzend machen. (**E. P. 246 447** vom 15/12. 1925, Auszug veröff. 24/3. 1926, Prior. 22/1. 1925. **Zus. zu E. P. 240852; C. 1926. I. 1891.**) FR.

Tôleries de Grenoble, Frankreich, *Lack*, der gleichmäßig Essenzen, Säuren, Alkohol, Wein u. selbst J gegenüber beständig ist u. bei Stoß nicht abblättert. Er besteht aus Terpentinöl, Citharge, gekochtem Leinöl, Schwefelpulver o. dgl. u. Farbstoff. (**F. P. 605 876** vom 7/2. 1925, ausg. 3/6. 1926.) KAUSCH.

Deutsche Forschungs- und Versuchsanstalt G. m. b. H., Godesberg a. Rh., *Putzmittel*. Reinigungs- u. Poliermittel für verschmutzte Lackier- u. ähnliche Flächen, dad. gek., daß die Destillationsprodd. aus Harzen, Kopalen u. Bernstein für sich oder in Vermischung untereinander, eventuell unter Zusatz von emulgierend wirkenden Stoffen, wie Seifen usw. angewandt werden. (**D. P. P. 430 834** Kl. 22 g vom 25/7. 1925, ausg. 23/6. 1926.) KAUSCH.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

R. M. Gattefossé, *Extraktion der in den destillierten Blütenwässern enthaltenen ätherischen Ölen*. Die bei der Dest. von Pflanzen im W. verbleibenden *äther. Öle* können mit dem „Doppelpelikan", einem Dest.-App. von VIAL, gewonnen werden. Ein Teil der flüchtigen Bestandteile ist im W. in Form von Suspension enthalten u. kann durch eine Zentrifuge von LAVAL gewonnen werden. (La Parfumerie moderne **19**. 118 bis 19.) JUNG.

R. M. Gattefossé, *Theorie der Destillation*. Vf. behandelt die theoret. Grundlagen der Wasserdampf-Dest. (La Parfumerie moderne **19**. 136—39.) JUNG.

H. A. Braun, *Studien in der Gattung Mentha*. XI. *Das Öl von Mentha canadensis L.* 450 Pfund im August zu Crandon, Wisconsin, gesammeltes frisches Kraut lieferten 170 Pfund Trockenmaterial u. daraus 936 g = 1,16% äther. Öl von grünlich gelber Farbe u. durchdringendem Pfefferminzgeruch. $d_{25} = 0,8974$, α_{D25} (100 mm Rohr) = $+32^0\ 24'$, EZ. 22,78, Ester (ber. als $C_{10}H_{19}OCOCH_3$) 8,06%, EZ. nach der Acetylierung 32,0, Totalalkohol 15,69%, freier Alkohol 7,9%, Pulegon (mit Na_2SO_3) 20,0%, Pulegon (mit $NaHSO_3$) 18,0%, Phenole 0. Ein Teil des Öls wurde mit K_2CO_3-Lsg. geschüttelt u. dest. Kp. bis etwa 190°. Durch Acetylierung wurden in der Fraktion Kp. 100 bis 140° 25,27% Gesamtalkohol (ber. als $C_{10}H_{19}OH$), durch Verseifung 17,37% Ester (ber. als $C_{10}H_{19}OCOCH_3$), mithin 6,79% freier Alkohol gefunden. Die Dest. von 545 g des ursprünglichen Öls gab folgende Fraktionen: I. Bis 100° 13,5 ccm $d_{25} = 0,8710$, $\alpha_{D25} = -3,25^0$; II. 100—140° 22,0 ccm, $d_{25} = 0,8852$, $\alpha_{D25} = +6,35^0$ III. 140—175° 36 ccm $d_{25} = 0,8887$, $\alpha_{D25} = +7,5^0$; IV. 175—200° 243 ccm, $d_{25} = 0,8592$, $\alpha_{D25} = +21,22^0$; V. 200—212° 231 ccm, $d_{25} = 0,9050$, $\alpha_{D25} = +31,95^0$. Fraktion I u. IV gaben keine, II wenig, III zwei Semicarbazone F. 180° u. F. 137°, bei denen es sich vielleicht um Derivv. des *Δ,4-Menthenon-3* (F. 142°) u. der akt.

Modifikation (F. 170—171°), oder des *Methyl-1-cyclohexanons* (F. 180°) handeln könnte. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 337—38. Fritzsche Brothers Fellow.) ROJ.

Aurelio de Pasquale, *Über terpenfreie ätherische Öle.* Allgemeine Betrachtungen. (Riv. It. delle essenze e profumi **7**. 139—41. 1925.) HESSE.

Peppino Liotta, *Das Öl aus Bigarade-Petitgrain.* Das aus Blättern und Zweigen von Citrus bigarade Risso in schlechter Ausbeute erhaltene Öl zeigte folgende Konstanten: α^{20}. = —6; l. in A. 1 : 2; enthält 61% Ester. (Riv. It. delle essenze e profumi **7**. 141. 1925.) HESSE.

Roland E. Kremers, *Studien über die Genus Mentha. Untersuchung eines Öles von Mentha piperita L. gewonnen im Jahre 1922.* Das mit Wasserdampfdest. erhaltene Öl hatte folgende Kennzahlen: (Die erste Zahl bezieht sich auf durch Cohobation erhaltenes, die zweite auf das ursprüngliche Öl): SZ. 1,5 u. 1,5; EZ. 28 u. 23; EZ. nach Acetylierung 170 u. 156; 9,9 u. 7,7% Ester; 54,2 u. 49,5% Menthol; gebundenes Menthol 7,9 u. 6,6%. In dem cohobierten Öl wurden gefunden: ein *Menthylphenylurethan*; ein *Keton* ($D.^{25}$ etwa 0,935, n^{25} = 1,4915), welches ein bei 214—215° erweichendes u. sich bei 226—228° zersetzendes Semicarbazon bildet; Menthol, Menthon u. d-Piperiton; OH-Verbb., Pulegon u. Methyl-1-cyclohexanon-3 konnten nicht nachgewiesen werden. — In dem ursprünglichen Öl wurden *Cineol*, *l-Menthol* u. *l-Menthon*, *d-Piperiton* u. ein dem Pulegon ähnliches *Menthenon* gefunden. Es scheint, daß außerdem noch andere Alkohole vorhanden sind. (Perfumery Essent. Oil Record **16**. 409—11. 1925.) HESSE.

Max Fölsch, *Die Pfefferminzölindustrie.* Hauptproduzenten Japan und Nordamerika, deren Fabrikationsmethoden nach GILDEMEISTERS Handbuch geschildert werden. Tabellen über die Zus. der wichtigsten Öle, ihrer Verfälschungen und des Nachweises dieser. (Die Riechstoffindustrie **1926**. 6—7. 17—18. 26—29.) HELLER.

Konrad Bournot, *Echte und künstliche Blütengerüche.* Gedrängte Übersicht über die wichtigsten Typen, ihre Gewinnung u. geruchlichen Eigenschaften. (Riechstoffindustrie **1926**. 62—64. 74—76.) HELLER.

Alfred Wagner, *Die Großfabrikation von Heliotropin.* Geschichte, Beschreibung der Rohstoffe u. der techn. Darst. von *Isosafrol* u. *Piperonal*, nebst Literaturhinweisen u. Abbildungen der benötigten Apparatur. (Riechstoffindustrie **1926**. 40—42. 51—53. 65—66. Pesterzsébet.) HELLER.

Merz & Co., Frankfurt a. M., *Verbesserung bezw. Verstärkung des Geruches von Parfümen.* 1. dad. gek., daß man die in Frage kommenden Parfüme oder Blütenöle mit Stoffen in Berührung bringt, die durch Behandlung geeigneter Ausgangsmaterialien mit H·CHO hergestellt werden. — 2. dad. gek., daß man die Parfüme in Flaschen aus diesen Stoffen aufbewahrt. — 3. dad. gek., daß man für die Herst. der Aufbewahrungsgefäße Kondensationsprodd. aus H·COH u. Phenol verwendet. — 4. dad. gek., daß man die Stoffe benutzt, die durch Einw. von H·COH auf Casein u. ähnliche eiweißhaltige Stoffe entstehen. (**D. R. P. 428 951** Kl. 23a vom 24/5. 1924, ausg. 17/5. 1926.) OELKER.

Seth Bliss Hunt, Mount Kisco, New York, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Reiner, zur äußerlichen therapeutischen Anwendung und als Duftstoffträger geeigneter Isopropylalkohol.* In bekannter Weise aus Propylen erhältlicher roher Isopropylalkohol wird mit 5—10% NaOH versetzt u. zum Sieden erwärmt, alsdann mit NaCl gesätt. u. stehen gelassen; hierbei scheiden sich Öltröpfchen ab, deren Hauptmenge abgezogen werden kann. Der Rest wird aus dem Isopropylalkohol mittels Filtration durch Sägemehl, Holzkohle oder Kieselgur, die zweckmäßig mit reinem Vaselinöl getränkt werden, entfernt, oder man versetzt den Alkohol mit Spuren von H_2O_2 u. schüttelt ihn mit geringen Mengen eines auf Asbest oder Kieselgur niedergeschlagenen Pt- oder Pd-Katalysators. Der Isopropylalkohol wird dann konz. u.

wiederholt rektifiziert u. ist so frei von empyreumat. Ölen u. anderen Verunreinigungen. In dieser Form eignet er sich als Ersatz für A. zur Extraktion von therapeut. wirksamen Stoffen, zu Einreibungen in die Haut, als Duftstoffträger u. für Haarpflegemittel. (**A. P. 1582 912** vom 22/5. 1919, ausg. 4/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

H. Serger und **H. Kirchhof**, *Aus dem Jahresbericht der Versuchsstation für die Konservenindustrie 1924.* Bericht über wenig günstige *Konservierungsverss. von Obst mit SO_2*; SO_2-Gehalt darin: Spuren bis 0,15% SO_2. Ein *Tomatenmark* hatte alles *Zinn* der Doseninnenwandung gel. Der Inhalt enthielt 0,460—0,688 g Sn/kg. (Konserven-Ind. **13**. 290—91.) GROSZFELD.

A. Bakke, *Gewerbliche Anwendung der neuzeitlichen Ernährungstheorien.* Ausführungen über Vitamingehalt u. Nährwerteinheiten der *Nestléprodd.*, nämlich gezuckerter, kondensierter Milch, milchhaltigen Nährmehles (farine lactée) u. *Nestogène.* (Le Lait **6**. 549—64. Vevey [Schweiz], Nestlé & Anglo-Swiss Condensed Milk Co.) GD.

—, *Mehl.* Bericht über die Unters. von Graham- u. Ganzmehlen. Es ergaben sich folgende Grenzzahlen: G r a h a m m e h l e: W. 9,23—12,20%, Asche 1,44 bis 2,69%, N 1,71—2,50% = 9,75—14,25% Protein, Fett 1,88—3,45%, N-freie Extraktstoffe 67,22—72,85%, Rohfaser 1,03—2,66%. Verhältnis Protein: Asche 3,6—9,9. — G a n z m e h l e: W. 9,95—12,49%, Asche 0,81—1,72%, N 1,88—2,30% = 10,72 bis 13,11% Protein, Fett 1,78—2,50%, N-freie Extraktstoffe 69,46—74,86, Rohfaser 0,28—2,14%. Verhältnis Protein: Asche 6,3—14,8. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. **48**. 442—45. Sep.) GRIMME.

Erich Schneider, *Wird durch eine Behandlung der Mehle die Bäckerdermatitis begünstigt?* Es gelang, auch unter für das Auftreten der Krankheit besonders günstig erscheinenden Bedingungen, nicht, an Meerschweinchen experimentell die Bäckerkrätze zu erzeugen. Mit den Mehlverbesserungsmitteln Elco II u. Porit behandelte Mehle sowie unbehandelte Mehle verhielten sich prakt. gleich. (Ztschr. f. ges. Mühlenwesen **3**. 35—37. Frankfurt a. M., Heiliggeisthospital.) GROSZFELD.

L. A. Rumsey, *Käsebrot, ein neuartiges Brot.* Ein unter Zusatz von 20% getrocknetem Käse vom American Institute of Baking geschaffenes u. in Großbäckereien hergestelltes Gebäck erwies sich als außerordentlich schmackhaft, nahrhaft u. bei den Verbrauchern beliebt. (Baking Technology **5**. 178—80.) GROSZFELD.

Willy Weitzel, *Die Tomate, unsere beste und billigste Vitaminquelle.* Die Tomate enthält die Vitamine A, B u. C in reichlicher Menge, besonders bei Reifung am Stock. Der Gehalt an Vitamin A geht mit dem Farbstoffgehalt parallel. Die vorhandene Oxalsäuremenge, 0,08 g/kg, ist unschädlich. Die unverdaulich bleibenden Kerne enthalten das Solanin. (Konserven-Ind. **13**. 287—88.) GROSZFELD.

J. C. Bell, *Klärung pektinhaltiger Fruchtsäfte.* Vf. gibt verschiedene prakt. Hinweise für die Behandlung von Fruchtsäften u. empfiehlt besonders die Verwendung einer Zentrifuge sowie von *Celite-* oder *Celpräparaten* beim Filtrieren. Dies sind unl. poröse, neutrale Si-haltige Mineralerzeugnisse, die schleimige u. andere filterverstopfende Stoffe zurückhalten. Die Rahmen der Filterpressen sollen aus Holz u. frei von jedem Metall sein. Das Eindicken ist im Vakuum vorzunehmen, da sonst die Wirksamkeit der Pektinstoffe teilweise zerstört wird. (Fruit Products Journ. and Amer. Vinegar Ind. **5**. No. 9. 15—16. Oregon, Agric. Coll., Horticult. Prod. Sect.) HA.

Lee H. Clark, *Erfolge durch Anwendung der Zentrifuge.* Vf. beschreibt verschiedene Arbeitsweisen zur *Klärung von Fruchtsäften* unter Erhaltung ihres Wohlgeschmackes. Er befürwortet vor allem die Anwendung einer im Original abgebildeten einfachen Zentrifuge, vorherigen Zusatz von Kieselgur u. Verwendung von Monelmetall für alle Behälter u. Teile, mit denen die Säfte in Berührung kommen. Bei den *Citrusfrüchten* darf vor dem Zentrifugieren das Fruchtfleisch nicht vollständig entfernt werden, da

in ihm die Geruchs- u. Geschmacksstoffe adsorbiert zu sein scheinen. (Fruit Products Journ. and Amer. Vinegar Ind. **5**. No. 9. 17. The Sharples Specialty Comp.) HAHN.

—, *Gewürze.* Muskatnüsse sollen mindestens 25% nicht flüchtigen Ätherextrakt, höchstens 10% Rohfaser, 5% Gesamtasche u. 0,5% in HCl unl. Asche enthalten. — Getrocknete Salbeiblätter sollen mindestens 1% flüchtigen Ätherextrakt, höchstens 25% Rohfaser, 10% Gesamtasche u. 1% in HCl unl. Asche enthalten. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. **48**. 454—55. Sep.) GRIMME.

—, *Tee.* Bericht über Unters. von ungemischten u. gemischten Tees, welche folgende Ergebnisse zeitigten:

Bezeichnung	Wasser %	Asche gesamt %	Asche in HCl l. %	N %	Rohfaser %	Äther-Extrakt %	h. W.-Extrakt %	Kaffein (direkt) %	Kaffein (aus N) %	Tannin %
Rein Java .	8,09	5,53	0,01	3,74	9,72	1,19	41,30	2,96	2,86	7,88
Rein China (schwarz) .	8,18	5,60	0,28	3,56	9,78	1,28	38,60	2,49	2,38	5,17
Rein Ceylon .	8,06	5,27	0,13	4,16	9,05	1,71	40,10	3,23	3,09	9,28
Rein Indien .	8,24	5,83	0,19	4,02	10,08	1,51	39,20	3,44	3,33	7,97
Mischtees . .	7,48	4,97	0,03	3,66	4,08	1,36	38,00	2,83	2,74	7,44
	—8,66	—5,78	—0,54	—4,17	—11,16	—2,70	—41,10	—3,49	—3,31	—11,38

(Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. **48**. 456—59. Sep.) GRIMME.

G. Koestler, W. Lehmann, W. Lörtscher und **E. Elser**, *Über Milchbildung mit besonderer Berücksichtigung einiger typischer Sekretionsanomalien und deren Bedeutung für die praktische Milchverwertung.* Theorien über B. der Milch im Organismus u. Euter, Nährstofftheorie, Reizstofftheorie. Die akt. *Tätigkeit der Milchzellen* ergibt sich aus der von Blut u. Lymphe abweichenden chem. Zus. der Milch. Die Lymphe wird besonders bei Funktionsstörungen der Milchdrüse (Milchzellen) beansprucht, wobei die Zus. der Milch sich der Zus. des Blutserums u. der Lymphe nähert. Ergebnis: *salzige*, eitrige oder blutige Milch. Die *Milchergiebigkeit der einzelnen Euterviertel* geht parallel zur Größe der sezernierenden Fläche, die Milchbeschaffenheit ist bei allen Vierteln eines gesunden Euters gleich. In funktionstüchtigen Eutern ist der größere Teil des Gemelkes vor dem Melkakte vorgebildet; es ist aber auch mit Neubildung während des Melkens zu rechnen. Wenn aus Eutervierteln einige Zeit nach dem üblichen Melken ein Rest salziger Milch herausgezogen werden kann, handelt es sich um solche, die infolge unbedeutender Belegung mit Euterbakterien gegen Ende des Gemelkes salzige Milch abscheiden. Das *Kolostrum* ist als Abkömmling des vor der Geburt für die Frucht bestimmten Nährstromes anzusehen, daher abweichende Zus. von der Milch. Im Verlaufe der Laktationsperiode sinkt der Milchzuckergehalt gewöhnlich leicht ab, während der Proteingehalt ansteigt. Störungen der gleichmäßigen Milchabsonderung werden hauptsächlich durch *Euterbakterien* verursacht. Noch so unscheinbare Ansiedlungen derselben bedingen fortwährende Schwankungen im Gehalte der Milch (stete Gefahr für die Käserei!). Unter n. Verhältnissen verläuft das *Altmilchendwerden* der Kühe ohne Anzeichen des Salzigwerdens. Angaben über Entzündungsverlauf u. dessen Erkennung. Selbst wesentliche *Entzündungserscheinungen eines Viertels* üben auf die Sekretbeschaffenheit der übrigen Viertel keinen chem. feststellbaren Einfluß aus. Die *Zus. der salzigen Milch* ist von der der n. wesentlich verschieden: Hervortreten von NaCl, Leukocyten, Sinken des Lactosegehaltes, Struktur der Labgallerte, Trübung der Molke. Von salziger *Milch* ist *gerinnungsträge* zu unterscheiden, ebenfalls häufige Ursache von Betriebsstörungen in Käsereien. Solche Milch braucht viel Lab u. liefert eine weiche Labgallerte u. weißlich trübe Molke. Grobchem. Zus. solcher Milch ist n. Über Bildungsursachen

ist Bestimmtes nicht bekannt, vielleicht Vererbungserscheinung. Der Fehler wird bei Ggw. salziger Milch noch verschlimmert. Bekämpfung nur durch Ausscheidung solcher Milch aus dem Käsereibetriebe, Erkennung an der Labkoagulationsprobe. Für sonstige Zwecke ist solche Milch unbedenklich. (Landw. Jahrb. d. Schweiz **40**. 287—440.) GROSZFELD.

—, *Milch und Milchprodukte.* Von 473 Proben Marktmilch waren 49% unverfälscht, 5,5% waren gewässert, 4,9% entrahmt, 15% enthielten zu wenig Trockensubstanz u. fettfreie Trockensubstanz, 1,9% zu wenig Trockensubstanz u. Fett, 23,7% zu wenig Trockensubstanz, Fett u. fettfreie Trockensubstanz. — Kondensierte Milch u. gesüßte kondensierte Milch. Kondensierte Milch soll mindestens 7,8% Fett u. 25,5% Trockensubstanz enthalten. Beide zusammen sollen mindestens 33,7% ausmachen. Gesüßte kondensierte Milch soll mindestens 8% Fett u. 28% Trockensubstanz ergeben. — Buttermilch. Die Gärung darf nicht zu weit gegangen sein, so daß Alkohol höchstens in Spuren vorhanden ist. — Menschenmilch. Die Unterss. ergaben folgende Grenzwerte: Trockensubstanz 11,86—17,60%, Protein (N × 6,38) 1,00—1,87%, Fett 2,7—9,0%, Milchzucker 6,30 bis 7,52%, Asche 0,11—0,31%. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. **48**. 449—54. Sep.) GR.

E. C. van Leersum, *Elektrische Pasteurisation von Milch.* Es wurde gefunden, daß durch die elektr. Pasteurisation mit Cu-Elektroden bei 2000—3000 V das *Vitamin C* weitgehend zerstört wird, nicht aber mit Kohleelektroden, ohne daß durch letztere die baktericide Wrkg. beeinträchtigt wurde. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **70**. II. 234—45. Amsterdam.) GROSZFELD.

Teichert, *Über die Oberflächenspannung der Milch.* Zusammenfassende Besprechung ihrer Messung u. ihres Verh. bei Änderungen der Temp. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **55**. 81—82.) RÜHLE.

K. J. Holtappel, *Wasserbestimmung in Nahrungsmitteln.* Die Wasserbest. in Mais liefert in den Tropen nach jedem auf Trocknung in der Luft beruhenden Verf., selbst bei 120°, unrichtige Ergebnisse. Als beste Methode wurde die Dest. mit Xylol erkannt, wobei in geeigneten Geräten auch die Störung durch Trübung des Destillates vermieden wird. Bei dem App. nach AUFHÄUSER (Ztschr. f. angew. Ch. **36**. 197; C. **1923**. II. 1137) ist die Ablesung ungenau, was aber durch Verarbeiten von mehr Substanz u. Anbringung einer kugelförmigen Erweiterung unter der Skala (Abb. in der Quelle) leicht zu verbessern ist. Bei der Xyloldest. ist die Entwässerung noch stärker als bei Trocknung im Vakuum (P_2O_5, 100°). Ein großer Vorteil der direkten Wasserbest. liegt darin, daß man die *Zers. der Zuckerarten* als Funktion der Zeit verfolgen kann. (Pharm. Tijdschrift voor Nederlandsch Indie **3**. 247—61. Soerabaja.) GR.

P. M. Heyerdahl, Bydgö b. Oslo, *Konservieren von Milch, Fruchtsäften u. dgl.* Man behandelt die Fll. zunächst im Vakuum, um aus ihnen die gelöste Luft zu entfernen u. zerstäubt sie alsdann in einem indifferenten Gas oder Gasgemisch (CO_2 u. N), vorzugsweise unter einem Druck von 2 att. Danach erhitzt man die Fll. auf etwa 69° u. bewahrt sie in sterilisierten Behältern auf. (**E. P. 236 247** vom 1/2. 1924, ausg. 30/7. 1925.) OELKER.

Louis Anton Freiherr von Horst, Coburg, *Herstellung eines Kaffeersatzmittels aus Getreide,* dad. gek., daß man das Getreide in eine wss. Lsg. des nach dem Pat. 395502 nach Entfernung von Öl u. Harzen aus dem Hopfen gewonnenen Hopfenextraktes einweicht, worauf das Getreide in bekannter Weise getrocknet u. geröstet wird. (**D. R. P. 430 130** Kl. 53d vom 30/12. 1921, ausg. 12/6. 1926. **Zus. zu D. R. P. 395502; C. 1924. II. 1290.**) OELKER.

Adolph Woolner, jr., Peoria, V. St. A., *Dünge- und Futtermittel.* Rückstände von der Herst. von Butylalkohol werden, gegebenenfalls nach Konz., mit Melasse gemischt, die Mischung sterilisiert, durch Malz oder Diastase verzuckert, vergoren u.

entstandener A. abdest. Der Rückstand wird gefiltert, das Filtrat im Vakuum eingedampft u. mit dem Filterkuchen vereinigt. (**A. P. 1587101** vom 26/12. 1924, ausg. 1/6. 1926.) KÜHLING.

XVIII. Faser- und Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

P. Karrer und **W. Wehrli**, *Amidierung der Baumwolle.* Nach einem Überblick über die bisherigen Verss. zur Darst. von amidierter Baumwolle beschreiben Vff. die Darst. von sogenanntem *Amingarn* aus toluolsulfurierter Baumwolle durch Einw. von NH_3. Dieses Amingarn wird von Säurefarbstoffen schnell u. tief gefärbt. Die Seifenechtheit dieser Färbungen ist gut. Auch andere Amine wie *Methyl-*, *Dimethyl-*, *Äthyl-* u. *Benzylamin* sind zur Amidierung geeignet, während aromat. Amine dem damit behandelten Immungarn nur eine geringe Anfärbbarkeit für Patentblau, Tetrazin u. ähnliche Farbstoffe geben. Tertiäre Amine wie *Trimethylamin* u. *Pyridin* erzeugen ein Amingarn, das bis zu 0,8$^0/_0$ N enthält u. sehr gute Anfärbbarkeit besitzt. Auch andere mit aromat. Sulfosäuren veresterte Cellulosederivv. sind der Amidierung zugänglich, im Gegensatz zu Acetyl- Benzoyl- u. Nitrocellulose. Zum Schluß besprechen Vff. noch den Färbevorgang u. erklären die Anfärbung des Amingarns durch Säurefarbstoffe mit Salzbildung. (Helv. chim. Acta **9**. 591—97. Zürich Univ.) BR.

Hans Wrede, *Bleichapparate und Bleichen von Zellstoff bei hoher Stoffkonzentration.* Beschreibung verschiedener Systeme von Bleichapp. die das Bleichen von Zellstoff bei hoher Stoffkonz. erlauben. (Papierfabr. **24**. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker u. -Ingenieure 421—27. Berlin-Dahlem.) BRAUNS.

J. M. Arnot, *Das Trockenproblem.* Nach Schilderung der bisherigen Methoden beschreibt Vf. ein neues Verf. zur Entfernung des Kondenswassers aus den Trockenzylindern. (Paper Trade Journ. **82**. 55—58.) BRAUNS.

Max Speter, *Noch eine Mitteilung über „Die Idio-Elektrisierbarkeit des Papiers."* (Vgl. Papierfabr. **24**. 119; C. **1926**. I. 2856.) In Fortsetzung seiner Unters. über die Idio-Elektrisierung des Papiers findet Vf. daß der schwarze Appreturfarbstoff des schwarzen Glanzpapiers leitend ist u. daß *Asbestpapier* nicht idio-elektrisierbar ist. (Papierfabr. **24**. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker u. -Ingenieure 431—32.) BR.

Erich Richter, *Die Faserlänge von Sulfitzellstoffen.* Vf. mißt die Durchschnittslänge unzerrissener Fasern von Sulfitzellstoffen unter dem Mkr. u. findet daß bei Anwendung von Schüttelsieben wie in den amerikan. Fabriken die Fasern kürzer sind als beim Gebrauch von Zentrifugalsichtern. Die Faserlänge ist auch abhängig von dem Druck, bei welchem der Kocherinhalt abgeblasen wird u. von der Art der Kochung, dagegen anscheinend nicht vom Ligningehalt. (Wchbl. f. Papierfabr. **57**. 798—99.) B.

F. M. Rowe, *Das Blindwerden von mit unlöslichen Azofarben gefärbter Viscose.* Die Ursache des Blindwerdens von Viscose, die mit unl. Azofarbstoffen gefärbt ist, ist darauf zurückzuführen daß diese Farbstoffe keine Lsg. mit der Viscose bilden, sondern sich in der an sich ungefärbten Faser krystallin. abscheiden u. ihren Glanz verdecken. (Journ. Soc. Dyers Colourists **42**. 207—08.) BRAUNS.

Wauer, *Die Kunstseideindustrie nach dem Viscoseverfahren und die dabei auftretenden Unfall- und Gesundheitsgefahren.* Nach einer kurzen Schilderung der bei der Viskoseseidenherst. verwendeten Stoffe u. der Herstellungsweise der Viscoseseide kommt Vf. auf die Brandgefahr der CS_2-Dämpfe u. die physiolog. Wrkg. der letzteren zu sprechen. Besonders das Zentralnervensystem wird geschädigt. Weitere Gesundheitsgefahren sind Augenerkrankungen, die entweder durch den entstehenden S_2H oder durch Nebel von H_2SO_4, die aus dem Fällbad stammen, hervorgerufen werden. (Melliands Textilber. **7**. 113. 498—90. 650.) BRAUNS.

Walter Bruckhaus, *Betrachtungen über Kunstseide.* (Österr. Chem.-Ztg. **29**. 114—16. — C. **1926**. II. 133.) JUNG.

—, *Neuere Lösungsmittel.* Von Lösungsmm. für Nitro- u. Acetylcellulose wie *Aceton, Methylacetat, E_{13}, Dissolvan* u. *Pyranton* werden Eigenschaften beschrieben. (Farbe u. Lack **1926**. 318.) BRAUNS.

S. G. Barker, *Eine gravimetrische Methode zur Untersuchung der Verschiedenheit und Gleichheit von Garn.* Vf. beschreibt eine Methode zur Best. von lokalen Unregelmäßigkeiten von Garnen u. Geweben wie sie durch ungleichmäßige Stärke des Fadens hervorgerufen werden. Diese besteht darin, daß kurze Stücke auf einer Spezialwage gewogen werden. Eine Tabelle zeigt das mittlere Gewicht der angewandten Garnlänge u. die Abweichungen von oben nach unten. (Journ. Textile Inst. **17**. T 259—63.) BR.

E. Belani, *Das moderne Hochleistungsmikroskop und das photographische Okular „Phoku" nach Prof. Siedentopf.* Es werden an Hand zahlreicher Abbildungen alle Fortschritte im Bau moderner Mkrr. sowie die Hilfsmittel der Mikroskopiertechnik unter Berücksichtigung der Verwendung derselben in der Papiertechnik beschrieben. (Wchbl. f. Papierfabr. **57**. 595—99. 647—51. 717—22.) BRAUNS.

Chemische Fabrik Milch Akt.-Ges., Berlin, und **Kurt Lindner**, Oranienburg, *Mercerisieren,* dad. gek., daß den zur Mercerisation dienenden Natronlaugen höhermolekulare Alkohole, Ketone oder Gemische beider zugesetzt werden, welche durch Vermittelung von niedrigmolekularen Alkoholen, Ketonen oder Gemischen beider in den Mercerisierlaugen l. gemacht werden. — Man verwendet *Butylalkohole, Amylalkohole, Cyclohexanole* usw. in *Mischung* mit *A.* oder *CH_3OH*; durch den Zusatz der genannten Stoffe kann die Einwirkungsdauer der Mercerisierlauge auf ein Drittel heruntergesetzt werden, auch erzielt man eine erhöhte Glanzwrkg. (**D. R. P. 430 085** Kl. 8 k vom 28/7. 1925, ausg. 11/6. 1926.) FRANZ.

Chemische Werke Herkules G. m. b. H., Staufen i. Br. (Erfinder: **Victor Scholz**, Jauer i. Schles.), *Imprägnieren von pflanzlichen, tierischen und mineralischen Faserstoffen, Garnen und Geweben,* dad. gek., daß man zwecks Erzielung von weißen oder hellfarbigen Stoffen alkal. Lsgg. von Chrom- u. Alaunleder benutzt, die durch Zusatz von Harzleimlsg. mit Paraffin, Stearin, Japanwachs o. dgl. Stoffen emulgiert werden u. durch Tonerdesalze auf den Faserstoffen niedergeschlagen werden. Das Verf. ist vorteilhafter als die Verwendung von Seifenlsgg. (**D. R. P. 430 398** Kl. 8 k vom 24/5. 1924, ausg. 15/6. 1926.) FRANZ.

Textile Leather & Metal Preserver Co., Inc., übert. von: **Clarence D. Shaffer**, Kalamazoo, Michigan, V. St. A., *Mittel zum Wasserdichtmachen.* Man löst Paracumaron in Naphtha, die mit Bzn. verd. werden kann, gibt hierzu eine Lsg. von Paraffin in Gasolin u. eine Lsg. von Kautschuk in Gasolin u. vermischt das Ganze; die Mischung dient zum Wasserdichtmachen von Geweben, Leder usw. u. zum Überziehen von Metallen. (**A. P. 1 583 191** vom 26/1. 1923, ausg. 4/5. 1926.) FRANZ.

Julius Blancke, Berlin-Dahlem, *Verfahren zum Schützen von Wollstoffen und verwandten Rohmaterialien gegen Mottenfraß,* dad. gek., daß das Gut nacheinander in zwei Bädern, zuerst mit einer Gerbstofflsg., u. darauf mit einer Lsg. von Sb-Salzen behandelt wird. — Z. B. wird das mottensicher zu machende Stück ,nach Entfernung der etwa vorhandenen Appretur, 1—2 Stdn. bei 15° in einem 2—5%ig. *Gerbstoff*bade umgezogen u. darauf ca. 30 Min. in einem 1—2%ig. *Brechweinstein*bade behandelt, gespült, getrocknet u. gegebenenfalls noch appretiert. Da bereits sehr verd. Lsgg. der Chemikalien zur Erzeugung einer mottensicheren Imprägnierung genügen, findet eine Belastung des Stoffes infolge der Veredlung nicht statt. (**D. R. P. 430 186** Kl. 45 l vom 18/4. 1923, ausg. 12/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Francis Marion Reed und **Charles Paulsen**, Minden Nebraska, V. St. A., *Mittel zum Wasserdichtmachen von Handschuhen.* Man vermischt eine Lsg. von Kolo-

phonium in der gleichen Menge Bzn. mit einem Kautschukzement, Lsg. von Kautschuk in CS_2, u. verdünnt dann mit der erforderlichen Menge Bzn. (**A. P. 1583493** vom 7/3. 1925, ausg. 4/5. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., *Behandeln von Faserstoffen mit Flüssigkeiten.* Man versetzt die Behandlungsbäder in den Fällen, in denen Seife nicht verwendet werden kann, mit organ. Sulfonsäuren, vorzugsweise aromat. Sulfonsäuren, die eine Seitenkette enthalten, wie *Propyl-* oder *Butylnaphthalinsulfonsäure*, oder aromat. Sulfonsäuren, die eine Alkylaminogruppe enthalten, wie *Dimethylmetanilsäure, Diamyl-α-napthylamin*, an Stelle der Säuren kann man auch die Salze oder die Kondensationsprodd. der Phenol- oder Naphthalinsulfonsäuren mit CH_2O verwenden. Die Stoffe können beim *Ölen, Schlichten, Entschlichten, Appretieren, Bleichen, Wasserdichtmachen* usw. von Wolle, Baumwolle, Jute, Leder, Haaren, Kunstseide, Papier usw. verwendet werden. (**E. P. 246468** vom 18/1. 1926, Auszug veröff. 24/3. 1926. Prior. 21/1. 1925.) FRANZ.

E. C. Duhamel und **Compagnie Générale des Industries Textiles**, Roubaix, Frankreich, *Waschen von Wolle und anderen Textilstoffen.* In die Bäder kann frische Fl. in dem Gewicht des trockenen Materials äquivalenter Menge eingeführt werden. Seife wird mit dem W. vor seiner Zuführung gut gemischt. Auch können die Bäder durch Berieseln u. Ausdrücken des Gutes ersetzt werden. Wenn zwei Reinigungsmittel angewendet werden, wird das Berieselungswasser des zweiten als Berieselungsmittel für das erste benutzt. Der Wollschweiß wird im Kreise zirkulieren gelassen. (**E. P. 251669** vom 3/5. 1926, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 4/5. 1925.) KAUSCH.

Harry B. Smith, Albany, New York, V. St. A., *Entbasten und Bleichen von Seide.* Man behandelt die Seide etwa 20 Min. mit sd. W., gibt ein alkal. Oxydationsmittel, NaO_2, Percarbonate, Perborate u. ein Salz, NaCl zu, hierauf wird gewaschen u. getrocknet; will man die Seide färben, so setzt man der Bleichflotte einen bas. Farbstoff zu, der gegen die zum Bleichen verwendeten Oxydationsmittel beständig ist. (**A. P. 1578933** vom 8/3. 1923, ausg. 30/3. 1926.) FRANZ.

René Marie Kien, Ardennes, Frankreich, *Entschlichten und Bleichen von Geweben aus Rohseide (Bourrette-Seide).* Man löst in kalkfreiem W. 50 bis 60% Natriumperborat mit 10% aktivem O, berechnet auf das Gewicht der Seide, bringt das Seidengewebe ein u. erwärmt mittels einer Heizschlange aus Ni oder Al auf 70—75° während 3 Stdn., hierauf wird mit kalkfreiem W. gewaschen u. schließlich mit angesäuertem W. behandelt; das aus dem Natriumperborat entstehende Metaborat greift das Fibroin der Seide nicht an. (**F. P. 604600** vom 20/7. 1925, ausg. 10/5. 1926.) FR.

Raybestos Company, übert. von: **Sumner Simpson**, Bridgeport, Connecticut, V. St. A., *Herstellung von Bremsmassen.* Man vermischt unversponnenen Asbest mit 10—12% eines trocknenden Öles, wie Leinöl, formt u. erwärmt. (**A. P. 1578929** vom 4/6. 1921, ausg. 30/3. 1926.) FRANZ.

Nathan Sulzberger, New York, *Asbestpapier.* Langfaseriger gehollländeter Asbest wird mit einer kolloiden Lsg. von Aluminiumsilicat gemischt. Für gewisse Zwecke können der Mischung Füllstoffe, wie $CaCO_3$, oder Oxydationsmittel, wie Salpeter oder Nitrocellulose, zugesetzt werden. Die Erzeugnisse sind zu Isolier- u. anderen Zwecken, vorzugsweise aber als Zigarettenpapier verwendbar. (**A. P. 1581618** vom 30/4. 1921, ausg. 20/4. 1926.) KÜHLING.

Henry Francis Joseph Puttaert, San Francisco, Calif., *Herstellung von Papierstoff aus Holz.* Man zerlegt das Holz in Streifen von der Länge u. Dicke eines Zündholzes, führt diese zwischen Walzen hindurch u. verarbeitet sie dann im Holländer zu Cellulosebrei. — Die Zerfaserung des Holzes soll durch jene Vorbehandlung erleichtert werden. (**A. P. 1587799** vom 20/6. 1923, ausg. 8/6. 1926.) OELKER.

Arthur Eichengrün, Deutschland, *Unverbrennliche oder wenig verbrennliche Lösungen organischer Produkte.* Man behandelt Harze, Fette, Kautschuk, Alkaloide,

Fettsäuren u. ihre Ester, Cellulosederivv. usw. mit *Methylenchlorid*, gegebenenfalls in Ggw. anderer Lösungsmm. oder setzt Methylenchlorid zu den Lsgg. dieser Stoffe. (**F. P. 606 446** vom 16/11. 1925, ausg. 14/6. 1926. D. Priorr. 17/11. u. 20/11. 1924.) KAU.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld, *Kunstseidefäden aus normaler Rohviscose*, dad. gek., daß ein Spinnbad bestehend aus verd. H_2SO_4 u. Milchsäure verwendet wird. (**D. R. P. 430 771** Kl. 29b vom 19/9. 1919, ausg. 21/6. 1926.) KAUSCH.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden (Erfinder: **Friedrich Klein**), *Vorrichtung zum Abstreifen von geformten Überzügen aus Cellulose oder Cellulosederivaten von der Form*, dad. gek., daß man einen Strahl von Druckluft in der Weise gegen den Rand des Überzuges z. B. Flaschenkapseln, richtet, daß die Luft unter den Überzug dringt u. ihn von seiner Form heruntertreibt. Die Kapsel wird hiernach leicht, schnell u. ohne jede Falte von der Form entfernt. (**D. R. P. 430 952** Kl. 39 a vom 27/5. 1924, ausg. 23/6. 1926.) FRANZ.

Eastman Kodak Company, übert. von: **Leonard E. Branchen**, Rochester, New York, *Verminderung der Viscosität von Nitrocellulose*. Man behandelt die Nitrocellulose mit leicht eindringenden Erweichungsmitteln u. dann mit einer verd. wss. Säurelsg. Man behandelt z. B. zerkleinerte Filmabfälle mit CH_3OH, der mit 5% W. verd. ist, 1—5 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. u. Druck; zur Beschleunigung kann gelinde erwärmt werden; nach dem Trennen der Nitrocellulose von dem Bad, durch welches die hochsd. Zusatzstoffe, wie Campher, Butylalkohol, Trikresylphosphat entfernt werden, behandelt man die Nitrocellulose mit einer aus 20% H_2SO_4, 10% HNO_3 u. 1 bis 2% Stickoxyde, N_2O_4, enthaltenden wss. Lsg. so lange, bis der gewünschte Viscositätsgrad erreicht ist, die Mengenverhältnisse können abgeändert werden. (**A. P. 1 588 089** vom 1/9. 1925, ausg. 8/6. 1926.) FRNAZ.

Société pour la Fabrication de la Soie Rhodiaseta, Paris, *Celluloseester und -ätherlösungen*. Man löst Celluloseester, wie Nitrocellulose, Celluloseacetat, oder Celluloseäther, wie Äthyl- oder Methylcellulose, mit Hilfe von *Sulfocyansäure* oder *Isosulfocyansäure* oder deren Derivv. in Ggw. von W. oder organ. Lösungsmm. Man löst z. B. Celluloseacetat in Aceton, *Ammoniumsulfocyanid* u. W., an Stelle des Ammoniumsulfocyanats kann man auch das K-, Na-, Ca- oder Zn-Salz oder auch Doppelsalze verwenden. Zur Herstellung von plast. Massen werden die Celluloseester oder -äther vor dem Einbringen in die Sulfocyanate in Plastizierungsmitteln gelöst. Die Lsgg. eignen sich zur Herstellung von Kunstfäden, die verwendeten Lösungsmm. können aus den Fällbädern durch Dest. usw. wiedergewonnen werden; den Lsgg. kann man Lsgg. von Nichtcellulosestoffen, wie Lsgg. von Casein in Sulfocyanaten zusetzen. (**E. P. 246 430** vom 22/4. 1925, Auszug veröff. 17/3. 1926. Prior. 20/1. 1925.) FR.

S. A. Ogden, Los Angeles, California, V. St. A., *Herstellung von Cellulosederivaten und ihren Umwandlungsprodukten*. Man verwandelt Cellulose durch Behandeln mit H_2SO_4 von 40 bis 55° Bé bei erhöhter, 70° jedoch nicht überschreitender Temp. in ein irreversibles Kolloid, nach dem Entfernen der Säure durch Waschen u. darauffolgendem Trocknen erhält man eine hornartige M. Das Prod. eignet sich als Bindemittel für Ton, Papier, Asbest, Kautschuk, es kann ferner als Ausgangsstoff für die Herst. von Cellulosenitrat, -acetat, -xanthogenat verwendet werden. Das Verf. kann auch zum Trennen der tier. Faser von der pflanzlichen Faser in gemischten Geweben dienen. (**E. P. 246 476** vom 20/1. 1926, Auszug veröff. 24/3. 1926. Prior. 20/1. 1925.) FRANZ.

Jakob Jansen, Wien, *Herstellung von Preßspan*, dad. gek., daß Papier- oder Pappebahnen bezw. -Blätter beiderseits mit einer M., bestehend aus einer Lsg. von Wachsseifen bezw. cerotinsaurem K oder Na, einem Bindemittel u. einem in fein verteiltem Zustande sich befindlichen Füllstoff, bestrichen werden, welche Anstrichmasse die Poren der Papier- oder Pappebahnen bezw. -Blätter oberflächlich ausfüllt, u. daß der Anstrich nach dem Trocknen unter Druck verrieben u. geglättet wird. — Als Füll-

stoffe können z. B. $BaSO_4$, $CaCO_3$ o. dgl. verwendet werden. (**Oe. P. 103 334** vom 22/10. 1921, ausg. 10/5. 1926.) OELKER.

Wilhelm Bünte, Hannover-Linden, *Wärmeschutzgriff für Metallgefäße*, dad. gek., 1. daß er aus absolut schwarzen Körpern besteht, die bei 200° Wärme (trockner Hitze) fest bleiben, widerstandsfähig gegen kaltes u. h. Sodawasser sowie gegen Fall u. Stoß u. geruchlos sind u. die insbesondere aus getrocknetem u. verpreßtem *Blut* ohne Zusätze bestehen; 2. gek durch Herst. aus getrocknetem u. verpreßtem Blut mit einem Zusatz aus feinen, absolut schwarzen Fäden; 3. gek. durch einen Zusatz aus feinen, absolut schwarzen Hohlkörpern; 4. gek. durch die alleinige Herst. nur aus den Zusätzen gemäß den Ansprüchen 2 u. 3. (**D. R. P. 431 035** Kl. 34 l vom 12/9. 1924, ausg. 26/6. 1926.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Hans Bähr, *Die Hochtemperaturverkokung unter gleichzeitiger Gewinnung der Nebenprodukte von Brennstoffen im Laboratorium.* Beschreibung einer Laboratorium-Großapparatur, in der die Verkokung von je 1 kg Brennstoff mit Gewinnung der Nebenprodd. unter Bedingungen stattfinden kann, die denen des Großbetriebes entsprechen. (Brennstoffchemie **7**. 213—16. Dortmund.) BÖRNSTEIN.

H. Romberg, *Verkokungsversuche mit Lignit.* Vf. führte Verkokungsverss. mit den guten u. festen Ligniten aus dem Tagebau des Braunkohlenwerks Lankowitz der Steyerischen Freiherrl. Melnhofschen Montanwerke aus. Der in kleinen Meilern von einigen cbm Inhalt erhaltene Lignitkoks war seinen physikal. Eigenschaften nach als Ersatz von Holzkohle im Eisenhochofen sehr geeignet, aber der S-Gehalt von 0,31% erwies sich als viel zu hoch, wenn nicht durch besondere Bedingungen, wie ein Mn-Gehalt des verhütteten Fe-Erzes, die Entschwefelung begünstigt u. eine Qualitätsverschlechterung des Prod. verhindert wird. Die Wirtschaftlichkeit der Lignitverkokung ist nur bei Gewinnung der Nebenprodd. gegeben. (Braunkohle **25**. 329—35. Freiberg i. Sa.) BÖRNSTEIN.

E. Mc Kenzie Taylor, *Basenaustausch und sein Einfluß auf die Entstehung der Kohlen.* Die Vorgänge bei der Berührung des Erdbodens mit neutralen Salzlsgg. sind von großer geolog. Bedeutung durch den Austausch der Basen zwischen Tonmaterial u. NaCl-Lsgg., die Bedingungen der Hydrolyse der durch Adsorption entstehenden Massen u. der Einw. dieser auf Bakterienwrkg., welch letztere sich besonders auf die Zers. organ. Reste erstreckt. Die Prodd. der Na-Adsorption sind in Berührung mit überschüssiger neutraler Na-Salzlsg. beständig, unterliegen aber bei deren Ersatz durch W. der Hydrolyse unter Abscheidung freier OH-Ionen u. Auftreten von alkal. Rk.; zugleich wird die M. undurchlässig für W. u. Gase. Daher muß eine Bakterienwrkg. unterhalb solcher Schicht anaerob u. reduzierend sein. — Ein Ton, der solcher Einw. ausgesetzt war, enthält Na an Stelle von vorher vorhanden gewesenem Ca u. Mg, eine Umwandlung, die z. B. an Nilschlamm in den meerwassergefüllten Buchten nahe der Flußmündung beobachtet werden kann. — Die Einw. von Bakterien auf organ. Substanzen unter einer Schicht alkal. Schlammes geht dauernd vor sich, weil die Hydrolyse der anorgan. Körper immer die gleiche Alkalinität aufrecht erhält; in einem neutralen mineral. Medium dagegen entsteht bald saure Rk., die die Zers. unterbricht. Der Gang der Zers. ist demnach ein gänzlich verschiedener, im ersteren Falle unter Luft- u. O-Abschluß anaerob u. reduzierend, im anderen in Ggw. von Luft u. O oxydierend. Verss. mit Torf unter einer alkal. Bodenschicht zeigten auch, daß die ursprünglich saure Rk. verschwand u. bakterielle Zers. des sonst asept. Torfs auftrat. — Bei Grabungen im nördlichen Nildelta in ca. 3 m Tiefe fand sich eine schwarze vegetabil. M. unter einer alkal. Erdschicht, bei deren Prüfung sich neben torfartigen Bestandteilen eine Substanz fand, die von Alkali nicht angegriffen wurde u. nach Aussehen u. Mikrostruktur völlig dem Fusain glich. Demnach scheint die Zers. der Pflanzensubstanz durch die alkal.

Bodenschicht der Art beeinflußt zu werden, daß der vermutlich zuerst gebildete Torf nach der Bedeckung durch Schlamm, der dem Basenaustausch u. der Hydrolyse unterlag, durch die nun alkal. reagierende Bedeckung weiterer bakterieller Umwandlung in fusainähnliche Substanzen unterlag. — Die B. der Kohle ist noch nicht klar; die des Torfs ist verständlich, der Übergang von ihm zur Kohle noch nicht. Allgemein sieht man Torf als asept. an, die hier besprochene bakterielle Zers. desselben bildet vielleicht einen Schritt vorwärts in der Erkenntnis der Kohlenbildung. Die augenscheinlich notwendigen Vorbedingungen für bakterielle Torfzers., dauernd alkal. Medium u. anaerobe Verhältnisse, sind beide gegeben als Folgen von Basenaustausch zwischen Ton u. NaCl-Lsg. — Die vom Vf. gemachte Beobachtung, daß in den meisten Fällen das Hangende der Kohlenflötze alkal. ist u. viel austauschbares Na enthält, zeigt, daß es während oder nach der Ablagerung dem Basenaustausch unterlegen ist u. daß die im Laboratorium eingehaltenen Bedingungen wahrscheinlich den in der Steinkohlenzeit vorhanden gewesenen entsprechen. — Es wird angenommen, daß die Kohle durch zwei Typen von bakterieller Zers. entsteht. Die erste Art führt zur B. von Torf während der Ablagerung des Pflanzenbetts; diese ist nicht eigentlich anaerob u. wenn sich saure Zers.-Prodd. anhäufen können, wird die bakterielle Zers. bald unterbrochen. Der zweite Typ bakterieller Wrkg. verläuft unter alkal.-anaeroben Bedingungen unterhalb einer alkal. Tonschicht, die durch Basenaustausch zwischen Ton u. NaCl-Lsg. entstand. Das Zers.-Prod. von Torf wäre unter diesen Bedingungen ein Red.-Prod., u. es wird vermutet, daß dieses Kohlensubstanz ist. (Fuel **5**. 195—202.) BÖRNSTEIN.

Aage Christian Thaysen, **William Edgar Bakes** und **Henry James Bunker**, *Das Vorkommen von Huminverbindungen in zerstörten Geweben und der Einfluß ihrer Bildung auf die Entstehung von Torf und Kohle.* Es wird gezeigt, daß durch mikrobiolog. Einw. allein nicht alle Cellulose aus pflanzlichen Geweben, die unter Torfbildung zerfallen, entfernt werden kann. Die aus typ. Torfarten erhaltenen Huminkörper bestehen aus zwei verschiedenen Substanzen, deren eine ein Chlorderiv. gibt, das ident. oder sehr ähnlich ist dem aus natürlichem „Humus" (Lignohumin-Verb.), während die Chlorverb. aus dem anderen sehr nahe steht der aus künstlichen Huminverbb., die man durch Einw. von Mineralsäuren auf Kohlehydrate oder aus Cellulosefasern, die durch Alter zerstört sind, erhält. Die Anwesenheit dieser letzteren Huminkörper im Torf scheint durch die Zers. von Cellulose bedingt zu sein, die nicht durch mikrobiolog. Agentien zerstört wurde. (Fuel **5**. 217—20. Holton Heath, Dorset, Royal Noval Cordite Factory.) BÖRNSTEIN.

W. R. Chapman und **R. A. Mott**, *Die Reinigung der Kohle.* II. (I. vgl. S. 139.) Aufzählung u. Beschreibung der verschiedenen Methoden zur Best.,wie viel Mineralsubstanz durch die Wäsche aus der Rohkohle entfernt werden kann. (Fuel **5**. 184—94. Sheffield University, Department of Fuel Technology.) BÖRNSTEIN.

S. Uchida, *Die anfängliche Zersetzung der Kohlen.* Vf. untersuchte getrennt die Zers. durch Hitze der Vitrains u. Durains von einer Yorkshire-Kohlensorte u. bestimmte Temp. u. Menge der Abspaltung gasförmiger u. fl. Zers.-Prodd. (Fuel **5**. 221—24. Sheffield University. Department of Fuel Technology.) BÖRNSTEIN.

G. Weissenberger, *Über neuzeitliche Anlagen zur Gaswaschung.* II. *Benzingewinnung aus Krackgasen.* (Vgl. Glückauf **61**. 426; C. **1925**. II. 113.) Vf. beschreibt eine Anlage, in der mit Tetralin die letzten Reste Benzin aus Krackgasen gewonnen werden. Durch die mitgeteilten Betriebsergebnisse scheint der Beweis erbracht, daß das Tetralinverf. sich auch bei Waschung von Krackgasen bewährt. (Chem. Apparatur **13**. 142—44. Zweites chem. Inst. der Univ. Wien.) NEIDHARDT.

F. E. Vandaveer und **S. W. Parr**, *Anwendung von Sauerstoff bei der Wassergas-Darstellung.* Vff. untersuchten die Darst. von Wassergas aus O, Wasserdampf u. Koks u. von CO aus O u. Koks, indem sie die Bedingungen betreffend Temp., Druck, Dicke der Brennstoffbetts u. O-Zufuhr zur Erzielung der besten Ausbeuten feststellten u.

berechneten, bei welchem O-Preise der Prozeß mit der Anwendung von Luft konkurrieren kann. Gleiche Berechnungen werden auch für Verwendung von Kohle angestellt. (Fuel **5**. 309—14. Urbana, Ill., U. St. A., Univ. of Illinois.) BÖRNSTEIN.

Karl d'Huart, *Die Ermittlung des Wassergehaltes der Trockenkohle bei der Braunkohlentrocknung.* Es ist sehr wichtig bei Wasserbest. der Trockenkohle auf eine gute Durchschnittsprobeentnahme zu achten, da der Wassergehalt in den einzelnen Korngrößen sehr verschieden ist; er wächst mit zunehmender Korngröße. (Feuerungstechnik **14**. 213—14. Berlin.) NEIDHARDT.

Yoshio Tanaka und **Shoichiro Nagai**, *Untersuchungen über Naphthensäuren. VII. Über Naphthensäuren aus Petroleum vor der Säurebehandlung.* (VI. vgl. Journ. Faculty of Engineering Tokyo Imp. Univ. **16**. 171; C. **1926**. I. 2064.) Im Gegensatz zu den bisher untersuchten *Naphthensäuren* aus Petroleumdestillaten, die mit H_2SO_4 vorbehandelt waren, handelt vorliegende Unters. von direkt aus einem nicht mit Säure behandelten Destillat gewonnenen Naphthensäuren. Ein Destillat von 41,6° Bé aus Nishiyamaöl wurde mit NaOH extrahiert, das mit H_2SO_4 ausgefällte Rohsäuregemisch im Vakuum dest., in die K-Salze übergeführt, Lsg. dieser mit PAe. extrahiert, mit Säure gefällt. Ein Teil des Säuregemisches wurde unter 9 mm fraktioniert. Die bis 150° sd. Anteile enthielten beträchtliche Mengen *Phenole.* Ein anderer Teil des Gemisches wurde über die Methylester gereinigt. Das Methylestergemisch zeigte $D.^{15}{}_4 = 0,9428$, $n_D^{15} = 1,4615$, das daraus gewonnene Säuregemisch $D.^{15}{}_4$ 0,9701, $n_D^{15} = 1,4715$, SZ. 263,9. Diese Werte stimmen fast völlig überein mit denen der entsprechenden Präparate aus mit Säure vorbehandeltem Petroleumdestillat (vgl. 6. Mitt.). Auch die Vakuumfraktionierung der Ester u. Säuren verlief in beiden Fällen gleich. Daraus folgt, daß die Naphthensäuren aus Petroleum vor u. nach der Säurebehandlung ident. sind, daß die H_2SO_4 demnach nicht auf die Naphthensäuren, sondern auf die Phenole einwirkt. (Journ. Faculty of Engineering Tokyo Imp. Univ. **16**. 183—88. Tokio, Univ.) LINDENBAUM.

Karl d'Huart, *Betriebsergebnisse mit Kohlenstaubzusatzfeuerungen.* Vf. berichtet über günstige Versuchsergebnisse von Kohlenstaubzusatzfeuerung, Bauart SCHUCKERT-PETRI. (Feuerungstechnik **14**. 228—31. Berlin.) NEIDHARDT.

Oliver C. Elvins und **Alfred W. Nash**, *Synthetischer Brennstoff aus Kohlenoxyd und Wasserstoff.* Erste Verss. der Kondensation von CO mit H unter Anwendung eines Katalysators aus Cu, Co u. Mn. (Fuel **5**. 263—65.) BÖRNSTEIN.

S. W. Parr und **R. T. Milner**, *Die Oxydation der Kohlen bei Lagerungstemperaturen.* Vff. erhitzten in geeignetem App. Kohlenproben tagelang auf die Siedetempp. von Aceton (55°), CCl_4 (75°), W. (100°), Toluol (110°) u. Xylol (140°) erst in reinem N, dann in reinem O u. bestimmten die Gewichtsänderungen der Kohlenproben sowie die Mengen entstandenen CO_2 u. W. Trotz Abspaltung beider nahmen die Gewichte der Proben durch O-Aufnahme zu u. zwar bei höheren Tempp. mehr. Zugleich nahmen die Heizwerte mit steigenden Tempp. ab. (Fuel **5**. 298—301. Urbana Ill., U. S. A., University of Illinois.) BÖRNSTEIN.

O. Künle, *Über die Brauchbarkeit der calorimetrisch und rechnerisch ermittelten Heizwertzahlen.* Die Berechnung des Heizwerts aus der Elementaranalyse gibt um nahezu 1% zu niedrige Zahlen, wenn der N nicht bestimmt u. die Differenz 100 — (C + H + S) als O-Wert in die Formel eingesetzt wird. Es wird daher vorgeschlagen, bei ber. Heizwerten anzugeben, ob der N-Gehalt bei der Berechnung des Gehalts an disponiblem H für sich berücksichtigt ist. Die Heizwert-Best. mit dem Calorimeter ist rascher u. zuverlässiger, als die Berechnung aus der Analyse. (Brennstoffchemie **7**. 217—18. Lugau i. Sa.) BÖRNSTEIN.

S. W. Parr und **C. C. Coons**, *Kohlendioxyd als Indicator der kritischen Oxydationstemperatur für Kohlen auf dem Lager.* Vff. beschreiben Verf. u. App. zur Feststellung,

bei welcher Temp. eine Kohlenprobe in reinem O zuerst CO_2 bildet. (Fuel **5**. 306—08. Urbana, Ill., U. S. A., Univ. of Illinois.) Börnstein.

Fritz G. Hoffmann, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Erweichungspunktes von Pechen, Asphalten usw.* An Stelle des ungenauen Verf. von Krämer u. Sarnow wird vorgeschlagen, eine gemahlene Probe des zu prüfenden Pechs k. in ein ca. 0,15 g fassendes Blechnäpfchen einzupressen, mit diesem in einem Al-Block langsam zu erhitzen u. die Temp. abzulesen, bei der eine an den Enden halbkugelig abgerundete stählerne Nadel von 1,5 mm Durchmesser, die mit Beschwerung 15 g wiegt, 10 mm tief in das Pech eingedrungen ist. (Brennstoffchemie **7**. 218—20. Lugau i. Sa.) Börnst.

Wilh. Boller, *Die Bestimmung von kleinen Wassergehalten in Mineralölen.* Das Verf. von Marcusson (Mitt. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde **22**. 58; C. **1906**. I. 289) versagt bei sehr geringen W.-Mengen wegen der Löslichkeit des W. im Xylol u. der relativ großen Ablesungsfehler. Vf. teilt folgendes Verf. zur Best. des *W.* in *Transformatorenölen* mit: Durch die Ölprobe wird indifferentes Gas geleitet u. das Gas durch eine Röhre mit CaC_2 geleitet. Das aus dem CaC_2 durch den W.-Dampf entwickelte C_2H_2 wird durch Abscheidung als C_2Cu_2 in bekannter Weise bestimmt. (Chem.-Ztg. **50**. 537—38. Oerlikon b. Zürich.) Jung.

K. Balthasar, *Bestimmung staubförmiger Körper in den Abgasen.* Beschreibung einer Apparatur, mit Hilfe von gewogenen getrockneten Filzplättchen den Staub aus den Gasen zurückzuhalten. (Keram. Rdsch. **34**. 464—65.) Salmang.

Harold Upton, Minneapolis, Minnesota, *Mittel zum Verhindern oder Entfernen von Kohlenstoff aus Innenverbrennungsmaschinen*, bestehend aus mehr als 60% CH_3OH, weniger als 15% W. u. verhältnismäßig geringen Mengen $KClO_3$ u. NaCl. (**A. P. 1 587 565** vom 19/10. 1922, ausg. 8/6. 1926.) Kausch.

Frankensteiner Magnesitwerke, A.-G., Grochau, Kr. Frankenstein, Schles., *Brikettierung von Brennstoffen mit Hilfe von innerhalb der zu brikettierenden Massen sich bildendem Magnesiazement*, dad. gek., daß man die Brennstoffe zunächst mit $MgCl_2$ innig vermischt bezw. durchtränkt u. die erforderliche Menge von MgO erst zufügt, wenn das Gemisch geformt u. gepreßt werden soll. — Das Gemisch aus Brennstoff u. $MgCl_2$ kann beliebig lange lagern, so daß man große Vorräte für die Massenherst. halten kann. Ferner wird die Reaktionswärme völlig für die Brikettierung ausgenutzt. (**D. R. P. 429 692** Kl. 10b vom 12/10. 1924, ausg. 1/6. 1926.) Oelker.

Johannes Bernardus Nachenius, Princenhage, Niederlande, *Herstellung eines hochwertigen Brennstoffes aus abgesetztem Kohlenschlamm und Feinkohlen*, dad. gek., daß der Kohlenschlamm in W. suspendiert u. darauf mit Feinkohle vermischt wird, derart, daß das Gemisch einen für die Verheizung genügenden Wassergehalt aufweist. — Zur Durchführung des Verf. dient eine drehbare Trommel mit darin angeordnetem, um die Trommelachse unabhängig von der Trommel drehbarem Schaborgan, welches in der Längsrichtung der Trommel dicht an deren Wand angebracht ist u. das im gleichen Sinne wie die Trommel, jedoch mit etwas kleinerer oder größerer Geschwindigkeit umlaufen kann. (**D. R. P. 430 399** Kl. 10b vom 20/6. 1922, ausg. 15/6. 1926. Holl. Prior. 24/5. 1922.) Oelker.

E. Goutal und **H. Hennebutte**, Paris, *Brennstoffbriketts.* (**E. P. 241 899** vom 19/10. 1925, Auszug veröff. 16/12. 1925. Prior. 24/10. 1924. — C. **1926**. I. 2825.) Oel.

Alexandre Bigot, Frankreich, *Verwertung von Rückständen pulverförmiger Brennstoffe.* Die Rückstände werden unter Zusatz von Kreide, Soda, SiO_2, Erzen o. dgl. u. gegebenenfalls Reduktionsmitteln erhitzt, wobei Gläser oder verwertbare Schlacken u. gegebenenfalls Metalle entstehen. (**F. P. 604 359** vom 7/10. 1925, ausg. 3/5. 1926.) Kühling.

Hermann Stelling, Hannover, *Feuersichermachen organischer Stoffe, insbesondere von Faserstoffen* oder aus Faserstoffen hergestellten Erzeugnissen, dad. gek., 1. daß

die zu behandelnden Stoffe in Ggw. von W. einer Atmosphäre von *Siliciumchloriden* ausgesetzt werden, derart, daß das Niederschlagen eines die Stoffe auch in allen Feinheiten durchdringenden Kieselsäureskeletts erreicht wird. — 2. daß die Stoffe nach der unter 1. angegebenen Behandlung einem besonderen Verbrennungsprozeß, z. B. im Glühofen, derart ausgesetzt werden, daß die organ. Stoffe veraschen u. eine die genaue Struktur des Ausgangskörpers aufweisende unverbrennbare Substanz übrigbleibt. — Nach dem Veraschen erhält man leichte poröse Körper, die als *Filterstoffe* für Flüssigkeitsfilter oder zum *Reinigen* und *Trocknen von Luftströmen,* als Träger für *Katalysatoren* usw. verwendet werden können. (**D. R. P. 429 918** Kl. 8 k vom 10/4. 1924, ausg. 8/6. 1926.) Franz.

Syndikat für Gasforschung, Berlin, und **Estnische Steinöl-A.-G.**, Reval, *Verfahren und Ofen zur Verschwelung von bituminösen Brennstoffen.* Das Schwelgut wird der Einw. strahlender Wärme unter Zwischenschaltung einer Gasschicht zwischen Beschickung u. Flammengasen, sowie gleichzeitig der Konvektionsheizung ausgesetzt. — Die Gaszwischenschicht schützt das Schwelgut vor der unmittelbaren Berührung mit der Flamme, ohne die Übelstände der Retorten- u. Muffelwand (schlechte Wärmeübertragung, Zers. der Dämpfe etc.) zu besitzen, u. die gleichzeitige Anwendung der Konvektionsheizung ermöglicht eine weitgehende Ausnutzung der im ganzen Schwelprozeß verfügbaren Wärme. — Der zur Ausübung des Verf., mit einem Kettenrost u. einem Abzugskanal unter dem Rost, sowie mit einem an den Rost sich unmittelbar anschließenden Gaserzeuger versehene Ofen ist dad. ausgezeichnet, daß der Gaserzeuger mit über dem Kettenrost mündenden Gaseinlässen in Verb. steht, während im oberen Ofenraum Lufteinlässe u. darüber Gasauslässe angeordnet sind. (**D. R. P. 430 881** Kl. 10a vom 2/2. 1923, ausg. 24/6. 1926.) Oelker.

Max Birkner, Berg. Gladbach, *Verfahren zum Betriebe von Generatoren, die zur Vergasung der Rückstände mit ihnen zusammenarbeitender Rostfeuerungen dienen,* insbesondere solcher mit Wanderrost, dad. gek., daß den Rostrückständen zur Regelung des Generatorganges je nach ihrer durch die Arbeitsweise der Rostfeuerung bedingten Beschaffenheit höherwertiger frischer Brennstoff beigemischt wird. — Es wird eine wesentlich bessere Ausnutzung des in den Rückständen noch vorhandenen Brennbaren erzielt. (**D. R. P. 431 135** Kl. 24e vom 22/11. 1922, ausg. 28/6. 1926.) Oelker.

Adolfshütte Kaolin- und Chamottewerke Akt.-Ges., Crosta-Adolfshütte, *Verfahren zum Betriebe von Vertikalkammeröfen zur Erzeugung von Gas und Koks,* bei denen das Heizgas in der glühenden Koksschicht erzeugt wird u. aus den Kammern unterhalb der Entgasungszone in die Heizräume tritt, dad. gek., daß in den glühenden Koks Dampf eingeführt wird u. die Beheizung regenerativ, also unter Zugwechsel, in der Weise erfolgt, daß ein Übertritt von Gas (Heizgas oder Abgas) zwischen den jeweils auf Abgas geschalteten Heizräumen u. den zugehörigen Kammern durch entsprechende Regelung des Druckes, unter dem der Dampf in die Kammern eingeführt wird, verhindert wird. (**D. R. P. 429 368** Kl. 26a vom 1/5. 1921, ausg. 27/5. 1926.) Oelker.

Max Dickert, Burg a. Fehmarn, *Verkokung von Torf in Gegenwart von über* 350° *siedenden Teerölen,* dad. gek., daß der Torf in einem hocherhitzten Teerölbad bis zum Nachlassen der Entw. von Ölen (etwa 330°) dest. u. das Ölbad sofort nach Abtrennen des bei der Dest. verbleibenden festen Rückstandes erneut immer wieder als wärmeübertragendes Mittel benutzt wird. — Das Verf. bezweckt die genaue Einhaltung derjenigen Tempp. zu ermöglichen, die für die B. der hochwertigsten Destillationserzeugnisse notwendig sind u. zu verhindern, daß eins der Erzeugnisse wieder zersetzt wird. (**D. R. P. 431 156** Kl. 10a vom 29/7. 1920, ausg. 30/6. 1926.) Oelker.

T. V. Miles, G. W. Allott und **Newton, Chambers & Co., Ltd.**, Thorncliff Ironworks b. Sheffield, *Reinigung von Kohlengas.* Das Gas gelangt nach dem Durch-

gang durch den Skrubber durch einen Wärmeaustauscher u. dann in die Trockenreiniger. (**E. P. 251 755** vom 17/4. 1925, ausg. 3/6. 1926.) KAUSCH.

Paul Richter und **Kurt Drescher**, Fürth i. Bay., *Regenerierungsmaschine für Gasreinigungsmassen*, dad. gek., daß eine Brechvorr., eine Schleuder u. eine Berieselungseinrichtung in einer fahrbaren Vorr. derart vereinigt sind, daß über Walzen ein Förderband läuft, an welches sich Brechwalzen anschließen, daß unterhalb der letzteren eine Schleudervorr. angeordnet ist, u. daß eine Wasserbrause die Reinigungsmasse nach Verlassen der Schleudervorr. berieselt. — Es werden nicht nur die in der M. sich bildenden großen Knollen zerbrochen, sondern es wird auch vor allem die erforderliche innige Berührung mit der Luft unter beständiger Berieselung der M. mit W. gewährleistet. (**D. R. P. 430 740** Kl. 26d vom 9/11. 1924, ausg. 23/6. 1926.) OELKER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Acetylenentwickler nach dem Einwurfsystem*, 1. dad. gek., daß innerhalb des Entwickelungswassers ein trommelförmiges Sieb angebracht ist, dessen Drehungsachse als Wasserzuführungsrohr ausgebildet ist. — 2. dad. gek., daß das trommelförmige Sieb kippbar u. unter ihm ein Rost angebracht ist. — 3. dad. gek., daß die siebförmige Trommel von der Einwurfsvorr. oder einer Gasbehälterglocke gekippt wird. — Das bei den bekannten Vorr. vorkommende Zusetzen der Siebe oder Roste mit Kalkschlamm u. die dadurch bewirkte Unterbindung der Wasserzirkulation wird vermieden. (**D. R. P. 430 835** Kl. 26b vom 2/7. 1925, ausg. 25/6. 1926.) OELKER.

Emil Schwarzenauer, Leopoldshall-Staßfurt, *Verwerten kalk- und bitumenhaltiger Stoffe*, wie Ölschiefer, Ölkreide, Faulschlamm u. dgl., 1. dad. gek., daß der durch Entgasung, Vergasung, Extraktion, Verbrennung o. dgl. vom Bitumen befreite Kalk zur Herst. von N_2-Verbb. verwendet wird, die mittels der durch Ausnutzung der Bitumenbestandteile als Brennstoff erzeugten Wärme oder elektr. Energie erzeugt werden. — 2. dad. gek., daß mit aus dem Bitumen des Rohstoffes gewonnenen Ölen oder Gasen gespeisten Druckinnenfeuerungen HNO_3 gewonnen wird, durch welche der Kalk des Rohstoffes in $Ca(NO_3)_2$ verwandelt wird. — 3. gek. durch Erzeugung der N_2-Verb. mittels einer unter Druck brennenden Kohlenstaubfeuerung. — 4. dad. gek., daß das aus dem Rohstoff gewonnene Bitumen zur Erzeugung elektr. Stromes dient für die Herst. von Kalkstickstoff aus dem Kalk des Rohstoffes. (**D. R. P. 431 255** Kl. 12i vom 15/9. 1925, ausg. 1/7. 1926.) KAUSCH.

Paul Lechler, Stuttgart, *Abdichtungsmittel für Scheibengasbehälter*. Zur Abdichtung von wasserlosen Scheibengasbehältern, wird eine Lsg. von Bitumen, mit Ausnahme von Steinkohlenteerpech, in hochsd., tiefstockenden, hochflammenden, nicht flüchtigen Mineralölen, Braunkohlenteerölen u. Tieftemperaturteerölen verwendet. — Vor dem bisher für den gleichen Zweck verwendeten Steinkohlenteer hat das Mittel den Vorzug, daß es sich nicht verdickt u. mit W. keine Emulsion gibt. (**D. R. P. 429 027** Kl. 4c vom 9/12. 1924, ausg. 18/5. 1926.) OELKER.

Deutsche Erdöl-Akt.-Ges., Berlin-Schöneberg (Erfinder: **Friedrich Schick**, Grabow i. Meckl.), *Herstellung gereinigter Kohlenwasserstofföle*, dad. gek., daß die rohen oder vorgereinigten KW-stofföle mit Phenolen oder deren Abkömmlingen, gegebenenfalls unter Zusatz von Lösungsmm. der letzteren, jedoch unter Ausschluß von A., vermischt werden u. nach erfolgter Schichtenbildung die Phenolschicht von den gereinigten KW-stoffölen getrennt wird. — Die Farb-, Geruch-, Harz- u. Asphaltstoffe werden den KW-stoffölen entzogen. (**D. R. P. 429 444** Kl. 23b vom 19/3. 1921, ausg. 27/5. 1926.) OELKER.

Chemische Industrie Akt.-Ges. in Zürich, Zürich (Schweiz), *Kühler für Destillationsanlagen, insbesondere für Ölspaltanlagen*, gek. durch eine Füllmaterial enthaltende u. eine innere Luftleitung aufweisende Kammer für den Eintritt bezw. für den Durchgang der hierbei einer starken Abkühlung unterworfenen Dämpfe. — 2. dad. gek., daß in die Luftleitung ein Absperrorgan zur Regelung des entstehenden Kühlluftstromes

eingebaut ist. (**D. R. P. 430 633** Kl. 23b vom 19/9. 1925, ausg. 21/6. 1926. Schwz. Prior. 12/9. 1925.) Oelker.

F. G. P. Remfry und **A. E. Dunstan**, Sunbury-on-Thames, Engl., *Reinigen von Ölen und anderen Flüssigkeiten.* Die Öle etc. werden durch Bauxit filtriert. (**E. P. 236 263** vom 29/3. 1924, ausg. 30/7. 1925.) Oelker.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Raffination leicht siedender Kohlenwasserstoffe,* 1. dad. gek., daß man dieselben, nämlich die etwa bis 200° sd. Anteile des *Rohbenzins,* in hydrierten Naphthalinen, besonders *Tetrahydronaphthalin,* zur Lsg. bringt u. durch einen Destillationsprozeß wieder vom Lösungsm. abtrennt. — 2. dad. gek., daß man die zu raffinierenden KW-stoffe in Dampf- oder Gasform durch hydrierte Naphthaline hindurchleitet, die ihrerseits über den Kp. der zu raffinierenden KW-stoffe erhitzt sind. (**D. R. P. 430 974** Kl. 23b vom 15/5. 1925, ausg. 25/6. 1926.) Oelker.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Gerhard Balle**, Höchst a. M.), *Herstellung von hochschmelzenden, harten, pechartigen Massen aus Säureharz* nach D. R. P. 410012, dad. gek., daß man Säureharze oder die nach dem Verf. des Hauptpatents mit S_2Cl_2 entstehenden Prodd. mit aromat. Basen in der Wärme behandelt u., gegebenenfalls nach vorheriger Entfernung überschüssiger Basenmengen, einer Dest. unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum unterwirft u. gegebenenfalls eine nochmalige Behandlung mit S_2Cl_2 bei Ggw. oder Abwesenheit von Kondensationsmitteln anschließt. — Man erhitzt z. B. das *Prod.* aus *Säureharz* u. S_2Cl_2 mit *Anilin,* treibt die überschüssige Base mit Dampf ab, trennt das *Harz* von W. u. dest. im Vakuum bis ca. 250° ab. — In ähnlicher Weise erhält man aus *Säureharz* u. *Anilin* u. gegebenenfalls Nachbehandlung mit S_2Cl_2 hochschm., *pechartige Prodd.* neben einem *dünnfl.,* schwach nach Bzn. riechenden *Teer.* Es werden so völlig homogene, blasenfreie MM. erhalten. (**D. R. P. 427 607** Kl. 22h vom 15/3. 1923, ausg. 13/4. 1926. **Zus. zu D. R. P. 410012; C. 1925. I. 2133** (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.) Schottl.

Wilfred Ernest Billinghame, England, *Emulgieren von Teer, Bitumen, Kreosot, Mineralölen u. dgl.* Man bereitet zunächst eine konz. Emulsion aus einer kleinen Menge der zu emulgierenden Substanz mit Hilfe von Seife u. l. Proteinen u. benutzt dieselbe dann als Emulgierungsmittel für größere Mengen der betreffenden Substanzen. (**F. P. 606 535** vom 19/11. 1925, ausg. 15/6. 1926. E. Prior. 27/11. 1924.) Oelker.

Wirt D. Rial, Wilmington, Calif., V. St. A., *Herstellung von Schmieröl.* Man behandelt ein vegetabil. Öl, insbesondere *Ricinusöl,* mit Kresol o. dgl. u. vermischt es dann mit einem nichtviscosen Mineralöl. (**A. P. 1 587 859** vom 2/11. 1925, ausg. 8/6. 1926.) Oelker.

Höntsch & Co., Dresden-Niedersedlitz, *Verfahren zur Konservierung von Holz,* dad. gek., daß man bei der Imprägnierung von Holz mit *Acetonöl* oder acetonölhaltigen Imprägnierungsmitteln zur Verhinderung des Ausschwitzens *Naphthenate* des *Ba, K* oder *Na* zusetzt. — Die Menge der letzteren muß so gering sein, daß noch keine Emulgierung des Imprägnieröls eintritt. Der Imprägnierungsstoff bleibt hierbei weiterhin in W. unl., so daß er auch durch Einw. von W. aus dem Holz nicht ausgewaschen werden kann. Das Verf. eignet sich besonders zur Imprägnierung von zum Gewächshausbau u. zu Frühbeetfenstern verwendeten Hölzern. (**D. R. P. 430 642** Kl. 38 h vom 7/10. 1925, ausg. 18/6. 1926.) Schottländer.

Nils Alexander Alexanderson, Stockholm, *Verfahren zur Konservierung von Holz,* 1. gek. durch die Verwendung des bei der Alkali- oder Sulfatcellulosefabrikation entstehenden fl. *Harzes* (*Tallöl*), zweckmäßig in Lsg. in einem fl. KW-stoff. — 2. dad. gek., daß in das Holz eine Mischung von fl. Harz u. Torf-, Holzteer oder deren Mischungen eingeführt sind, die in einem fl. KW-stoff, wie bei höheren Tempp. abdest. Petroleumfraktionen, gel. sind. — 3. dad. gek., daß die Imprägnierungsmittel ein oder mehrere Desinfektionsmittel enthalten. — 4. dad. gek., daß die Imprägnierungsmittel katalyt. wirkende Stoffe, wie Siccative, oder Stoffe, die als Siccative wirken, enthalten. —

Die Siccative dienen zur Beschleunigung der B. einer firnisähnlichen Schicht auf den imprägnierten Holzfasern, die Desinfektionsmittel, wie Kresole, Xylenole, Phenoläther, zur Verstärkung der Giftwrkg. des Imprägniermittels auf die in dem Holz vor der Imprägnierung enthaltenen Mikroorganismen. Mit den Petroleumdestillaten, wie *Brennöl D.* 0,850—0,900, Flammpunkt 75—100°, Kp. ca. 250°, oder *Paraffinöl*, ist es möglich; eine gewünschte Menge des *Tallöls* u. *Torf-* oder Holzteers in das Holz, auch für Bauten unter dem W. benutzten, einzuführen. (**D. R. P. 431 008** Kl. 38 h vom 12/2. 1925, ausg. 26/6. 1926. Schwed. Prior. 15/2. 1924. **E. P. 229 296** vom 10/2. 1925, ausg. 16/4. 1925. Schwed. Prior. 15/2. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

N. V. Netherland Colonial Trading Cy., Brüssel, *Imprägnieren und Konservieren von Holz.* (**D. R. P. 431 210** Kl. 38 h vom 23/7. 1921, ausg. 1/7. 1926. Blg. Prior. 8/9. 1920. — C. **1922**. II. 166.) SCHOTTLÄNDER.

Albert C. Holzapfel, New York, *Holzerhaltungsmittel*, bestehend aus einer Lsg. eines Fluorids, besonders NaF in Ölsäure. (**A. P. 1 584 173** vom 5/12. 1925, ausg. 11/5. 1926.) KÜHLING.

General Motors Corporation, Detroit, Mich., übert. von: **General Motors Research Corporation**, übert. von: **Thomas Midgley**, jr., Dayton, Ohio, *Motortreibmittel*, bestehend aus einem Motorenbetriebsstoff u. einem Pb enthaltenden Antiknockmittel, das in einer Maschine verbrennen kann unter B. einer Pb-Verb., die eine geringere Flußmittelwirkung als PbO ausübt ($Pb[C_2H_5]_4$). (**Can. P. 256 354** vom 5/5. 1924, ausg. 15/2. 1925.) KAUSCH.

Gelsenkirchener Bergwerks-Akt.-Ges., und **Franz Schütz**, Gelsenkirchen, *Herstellung von schwefelhaltigen Produkten* aus Destillationsprodd. von Pechen aller Art, darin bestehend, daß man die Prodd. mit elementarem S oder S-abgebenden Stoffen auf höhere Tempp. erhitzt. — Beispiele sind angegeben für die *Sulfidierung* eines durch Behandeln von Pech mit Dämpfen oder Gasen gewonnenen *Destillats aus Steinkohlenteerweichpech* mit S bei 220° — bezw. mit S_2Cl_2 zunächst bei 30—50° bis zur Beendigung der HCl-Entw. u. dann mehrere Stdn. bei 200°. Gegenüber den Ausgangsstoffen unterscheiden sich die *S-haltigen Prodd.* durch höhere Zähigkeit, trocknen, in dünner Schicht auf Papier gebracht, völlig ein u. kleben u. fetten daher nicht. Da sie das Papier nicht mehr zu durchdringen vermögen, eignen sie sich als Grundlage zur Herst. von *Druckerschwärze.* Ferner finden sie zur Herst. solcher *Schmiermittel* Verwendung, die, wie *Förderwagenspritzfette*, einen höheren Tropfpunkt besitzen müssen. (**D. R. P. 426 991** Kl. 12o vom 20/9. 1922, ausg. 23/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Lennart Klenow, *Über die Bedeutung freier Fettsäuren in Tranen für die Sämischgerbung.* Vf. findet, daß bei der Sämischgerbung mehr noch der Gehalt des Tranes an freien Fettsäuren, als seine Jodzahl ausschlaggebend ist. Trane mit viel freier Säure gerben besser. Milchsäurezusatz zu einem wenig sauren Tran erhöht dessen Gerbwrkg. sehr. Die Gerbung setzt erst unterhalb $p_H = 6$ ein; entkälkte Blößen gerben sich schneller u. besser an als nicht entkälkte. (Collegium **1926**. 201—03.) RI.

Albert af Forselles, *Das Hochvakuumgerbverfahren und dessen Betrieb in letzter Zeit.* Resumé über die techn. Daten beim Äschern u. Gerben von Ochsenhäuten im Vakuum nach dem Verf. der Fa. NYDQUIST & HOLM, Trollhättan, Schweden. Die Dauer des Äscherns u. Gerbens wird auf die Hälfte reduziert; die Ersparnis an Extrakt beträgt 25%. Die chem. u. mechan. Untersuchungsergebnisse des Leders lauten günstig. (Ledertechn. Rdsch. **18**. 119—23.) RIESS.

A. Deforge, *Der Einfluß des p_H-Wertes auf die Formaldehydgerbung.* Erörterung der Arbeiten von THOMAS, KELLY u. FOSTER (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **21**. 57; C. **1926**. I. 3641) u. A. M. HEY (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists **6**. 131 [1922]) hierüber. Der günstigste p_H-Wert scheint bei $p_H = 7$—9 zu liegen; über

$p_H = 9$—10 erhält man bei Abwesenheit von Neutralsalzen starke Quellung; unter $p_H = 7$ wird nur wenig Formaldehyd aufgenommen. (Halle aux Cuirs **1926**. 105 bis 09.) RIESS.

P. Huc, *Zum Gegenstand der Arsenikhäute.* In gewissen Departements werden die Rohhäute mit As-Verbb. behandelt. Diese Häute behalten $^3/_4$ ihres Grüngewichts; sie erhitzen sich beim Lagern u. lassen sich schlecht äschern. Vf. gibt verschiedene Methoden zum schnellen As-Nachweis an, wobei die dialysierten Auszüge der Haut verwendet werden. Am geeignetsten erscheint folgende Methode, bei der keine Dialyse nötig ist: Hautstreifen werden 24 Stdn. ausgezogen u. das Filtrat mit $NaHSO_3$ u. u. HCl versetzt: ein Stück blankes Cu überzieht sich in dieser Lsg. bei Anwesenheit von As mit einer grauen Schicht. (Halle aux cuirs **1926**. 97—100. 129—31.) RIESS.

Lorenzo Chiesa, *Über die Bestimmung des proteolytischen Vermögens von Beizen.* 3 Beizen wurden nach verschiedenen Methoden auf proteolyt. Vermögen untersucht, von denen einige hier zuerst beschrieben zu sein scheinen. Die Ergebnisse stimmten bei den verschiedenen Methoden bzgl. der Abstufung der Wirkungsenergie überein. (Bollet. Industria delle Pelli **4**. 112—22. Torino, Concerie Italiane Riunite.) SP.

G. Powarnin und **J. Schichireff**, *Zur Frage der Lederuntersuchung.* Vergleichende Verss. an gruben- u. faßgegerbtem Leder zeigen, daß das Grubenleder eine höhere Durchgerbungszahl hat. Das Faßleder ist trotz des höheren H_2SO_4-Gehalts haltbarer. Für die Haltbarkeit ist nicht die absol. Menge freier H_2SO_4 maßgebend, sondern das Verhältnis der H_2SO_4 zum W.-Gehalt u. zu den l. Salzen. Durch Best. des N-Gehalts in verschiedenen Schichten des Leders wird ein „Koeffizient der Durchgerbung“ aufgestellt u. durch Verreiben mit Sand eine „Verreibungszahl“. Bei Best. des Auswaschbaren wird mehr extrahiert, wenn man erst mit A. u. dann mit W. behandelt als umgekehrt. (Collegium **1926**. 269—75.) RIESS.

Henri Dackweiler, *Die Schwefelsäure im Leder.* Der Gesamt-SO_3-Gehalt des Leders bildet kein Maß für den Gehalt an schädlicher SO_3. Eine Proportionalität zwischen dem p_H-Wert des wss. Lederauszuges u. dem Gesamt-SO_3-Gehalt des Leders besteht nicht. (Le Cuir Technique **18**. 249—52.) RIESS.

Giuseppe Antonio Bravo, *Der Melagrano: Gerbstoff aus Lybien.* Es handelt sich um den Granatbaum, *Punica granatum*, dessen Fruchtschalen in Lybien in primitiver Weise zum Gerben benutzt werden. Es werden die bisher bekannten Bestandteile der verschiedenen Pflanzenteile aufgezählt. In den eingesandten Bruchstücken der Fruchtschalen fand Vf. ca. $21^0/_0$, in ausgesuchten Teilen $> 25^0/_0$ Gerbstoffe. Reicher daran zeigten sich getrocknete Blüten einer in Gärten gezüchteten Varietät. (Bollet. Industria delle Pelli **4**. 125—30. 1 Tafel. Torino, R. Ist. nazion. per le Industrie del Cuoio.) SPIEGEL.

Walther Herzog, *Die Verwertung der Nebenprodukte der Saccharinfabrikation in der Chemie synthetischer Gerbstoffe und in der Gerberei.* Als Nebenprodd. kommen vorwiegend p-Toluolsulfochlorid u. p-Toluolsulfosäure (durch Verseifung) in Betracht, ferner bei energ. Sulfochlorierung Toluoldisulfochlorid. Erstere dienen zur Herst. synthet. Gerbstoffe. Gerbende Stoffe entstehen: durch Kuppeln von Sulfanilsäure oder p-Phenolsulfosäure mit Nitrotoluolsulfochlorid, darauffolgender Red. der Nitrogruppe u. Behandlung mit Toluolsulfochlorid; durch Kuppeln von Sulfanilsäure mit p-Toluolsulfochlorid u. Erhitzen mit Formaldehyd; durch Erhitzen von Oxyarylverbb. mit Toluoldisulfochlorid; aus Sulfitablauge u. p-Toluolsulfochlorid; durch Erhitzen von p-Toluolsulfosäure auf 170°; ferner durch Lösen der Kondensationsprodd. von Ketonen u. Phenolen in p-Toluolsulfosäure oder deren Na-Salz. (Collegium **1926**. 303—08.) RIESS.

Emile F. Terroine, **G. Lepage** und **J. Ponsot**, *Die Methoden der Fettbestimmung in Leder.* Alle bisherigen Methoden bestehen in der Extraktion des trockenen Leders mit organ. Lösungsmm. Jedoch nur die Methode der alkal. Verseifung des Leders

oder seines alkohol. Auszuges gibt den wahren Fettgehalt an. Vf. vergleicht die durch Extraktion mit verschiedenen organ. Lösungsmm. erhaltenen Werte mit dem durch Verseifung erhaltenen wahren Fettgehalt an einem stark gefetteten vegetabil. Rindleder: alle Lösungsmm. geben zu hohe Werte (Trichloräthylen die höchsten); bei PAe. ist der Unterschied am kleinsten, wonach PAe. als das geeignetste Extraktionsmittel erscheint. (Le Cuir Technique **18**. 260—66.) RIESS.

V. Kubelka und **J. Wagner**, *Zur elektrometrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in kolloidalen Lösungen* (*insbesondere in Gerbbrühen*). Bei Anwesenheit mancher organ. Kolloide überzieht sich die Pt-Elektrode mit einer Schicht koagulierter Kolloidteilchen. Vff. geben eine Tauchelektrode an, bei welcher der Pt-Draht bei jeder folgenden Messung 1 mm tiefer in die Fl. taucht, so daß immer eine frische Pt-Oberfläche mit der Lsg. in Berührung kommt. Es lassen sich so 20—30 Messungen hintereinander ausführen. (Collegium **1926**. 266—69.) RIESS.

V. Kubelka und **J. Wagner**, *Vorschlag einer Methode zur Bestimmung des Enzymwertes der künstlichen Beizen.* Das Unlösliche wird durch Ausziehen mit W. von 37° u. Trocknen ermittelt; in der Lsg. werden die Salze bestimmt. Der trypt. Wirkungswert wird nach der Fuld-Groß-Methode (Caseinverdauung) mit einem besonders konstruierten App. gemessen: als Caseintest wird die von 1 kg Beize verdaute Caseinmenge in g bezeichnet. Es zeigt sich, daß bei kleinen Fermentkonzz. die Reaktionsgeschwindigkeit größer ist als bei höheren Konzz. Die Abnahme ist nicht linear. In sehr verd. Lsgg. ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr groß. (Gerber **52**. 73—75. 83—85. 94—97.) RIESS.

V. Kubelka und **J. Wagner**, *Beitrag zur Bestimmung des Chroms in gebrauchten Chrombrühen.* Vff. finden die Ursache für die Störungen bei der Cr-Best. in gebrauchten Cr-Brühen in dem hemmenden Einfluß von gel. Hautsubstanz (oder Gelatine) auf die Zers. der wss. H_2O_2-Lsgg. beim Erhitzen. Der Fehler läßt sich durch Zugabe von $KMnO_4$ bei folgender Arbeitsweise beseitigen: Die Cr-Brühe wird mit KOH u. H_2O_2 10 Minuten erhitzt; hierauf mit 1-n. $KMnO_4$ versetzt, bis ein Nd. von MnO_2 entsteht, nach 5 Minuten aufgefüllt u. filtriert. (Collegium **1926**. 257—66.) RIESS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Theodor Mariam**, Wolfen, Kr. Bitterfeld), *Herstellung gerbender Stoffe*, dad. gek., daß man in Abänderung des D. R. P. 416277 auf *Nitronaphthaline* Disulfit bei Ggw. oder Abwesenheit von neutralem Sulfit einwirken läßt u. die entstandenen Prodd. in ihre Al- oder Cr-Verbb. überführt. — Während bei Verwendung von Nitroverbb. anderer KW-stoffe nur bei gleichzeitigem Zusatz von Aldehyden u. Disulfit Prodd. erhalten werden, deren Cr- u. Al-Salze Gerbstoffcharakter besitzen, gewinnt man aus den Einwirkungsprodd. von Disulfit auf *Nitronaphthaline* unmittelbar durch Überführung in ihre Al- oder Cr-Salze stark leimfällende, zum *Gerben tier. Häute* verwendbare Prodd. Z. B. wird *α-Nitronaphthalin* mit 10%ig. Lsgg. von $NaHSO_3$ u. Na_2SO_3 mehrere Stdn. auf 130—150° erhitzt. Zu diesem *Reduktionsprod.* gibt man eine konz. wss. $Al_2(SO_4)_3$-Lsg. u. entfernt den Nd. von Na_2SO_4. Die dunkelrotbraune Lsg. des *Al-Salzes* des Reduktionsprod. ist in jedem Verhältnis in W. l. — Ein weiteres Beispiel betrifft die Herst. des *Cr-Salzes* des *Reduktionsprod.* von *1,5-Dinitronaphthalin* mit $NaHSO_3$ u. Na_2SO_3 durch Einw. von Cr-Alaun. (**D. R. P. 427 999** Kl. 12o vom 27/11. 1920, ausg. 28/4. 1926. **Zus. zu D. R. P. 416277; C. 1925. II. 1918** (Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrik.).) SCHOTTL.

A. Gansser, Basel, Schweiz, *Verfahren zum Kennzeichnen von Häuten und Leder*, darin bestehend, daß man der Haut bezw. dem Leder vor oder während des Gerbvorgangs geringe Mengen von Ni oder Ni-Verbb. gleichmäßig einverleibt, zweckmäßig derart, daß das Ni oder die Ni-Verbb. Stoffen zugefügt werden, welche ohnehin zur Behandlung der Haut dienen, wie z. B. Gerbbrühen, Salzlsgg. u. dgl. — Es ist so möglich, selbst aus Bruchteilen der Haut, des Leders oder der daraus hergestellten Gegenstände,

wie Riemen, Schuhe u. dgl., ja selbst noch in der Asche die bzgl. Haut, bezw. das Leder, z. B. mit Bezug auf Ursprung, Herstellungsverf. o. dgl. zu identifizieren. Das Ni läßt sich hierbei selbst bei 400000-facher u. größerer Verdünnung mit W. noch mit voller Sicherheit nachweisen. Beispiele betreffen die Kennzeichnung von *Rohhäuten* u. *Fellen* während des Desinfektions- oder Konservierungsvorganges, wobei den Pickeln oder Laugen eine wss. Ni-Salzlsg. zugesetzt wird — sowie von *Cr-Leder* mit wss. $NiCl_3$-Lsg. oder metall. Ni, die man zu der Cr-Brühe während der Gerbung gibt, — u. von *Mg-Leder*, hergestellt durch Einw. von Mg-Salzen, l. Carbonaten u. geringen Mengen Ni-Verbb. (**D. R. P. 429 801** Kl. 28a vom 24/6. 1923, ausg. 3/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Charles H. Campbell, Lynn, Massachusetts, V. St. A., *Gerbverfahren*. Die Hautblößen werden in ein Bad, enthaltend eine wss. Lsg. von Eiweißabbauprodd. gebracht u. nach beendeter Imprägnierung der üblichen Gerbung unterworfen, wodurch die Abbauprodd. unl. in der Hautfaser niedergeschlagen werden. — Man erhält so ein besonders widerstandsfähiges Leder. Zur Herst. der Abbauprodd. werden *Kollagen, Gelatine, Keratin* oder *Elastin* 4 Stdn. mit Wasserdampf unter Druck behandelt. Hierauf wird das Reaktionsgemisch abgelassen, filtriert u. zu einer $50^0/_0$ig. wss. Lsg. eingeengt, die in der Hauptsache *Albumosen* u. *Peptone* u. nur Spuren von *Aminosäuren* enthält. (**A. P. 1 586 964** vom 11/8. 1924, ausg. 1/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Jacob Raiser, Hornell, New York, **Dudley S. Mersereau** und **John M. Payne**, Endicott, New York, V. St. A., *Bleichen von Sohlleder*. Das zu bleichende Leder wird nacheinander ca. 5 Min. in W. von 50^0, eine verd. Alkalilsg., eine Lsg. von wss. H_2SO_4, NaCl u. Alaun, 40^0 Bé, eine verd. H_2SO_4, 20^0 Bé u. schließlich in reines W. getaucht. In sämtlichen Bädern wird eine Temp. von 50^0 aufrechterhalten. Nach Verlassen des letzten Bades wird getrocknet. — Man erhält ein nicht brüchig werdendes Prod. von gleichmäßiger heller Farbe u. dem ursprünglichen Gewicht. (**A. P. 1 588 686** vom 25/1. 1922, ausg. 15/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Gerb- und Farbstoffwerke H. Renner & Co. Act.-Ges., Hamburg, *Herstellung von in kaltem Wasser leicht löslichen Gerbstoffauszügen* beliebiger Stärken, vornehmlich Quebrachoauszügen, durch Behandlung mit Sulfosäuren oder sulfosauren Salzen, 1. dad. gek., daß man dem Rohauszug einen Bruchteil der bisher üblichen Menge von Sulfosäuren oder deren Salzen zufügt u. im Autoklaven so lange über 100^0 erhitzt, bis eine Probe in k. W. ll. ist. — 2. darin bestehend, daß die Druckbehandlung der pflanzlichen Gerbstoffauszüge mit sulfosauren Salzen in zwei Stufen zerlegt wird, indem man entweder zuerst die Basen u. danach die Sulfosäuren einwirken läßt oder den umgekehrten Weg einschlägt. — Bei der Einw. von etwa $10^0/_0$ der bei den bisher bekannten Verff. angewandten Mengen von Sulfosäuren oder deren Alkalisalzen unter Druck auf *phlobaphenhaltige Gerbstoffauszüge*, besonders des *Quebrachoholzes*, erhält man in k. W. ll. Gerbextrakte, die den Charakter des unverschnittenen Ausgangsstoffes beibehalten haben, bzgl. der Farbe diesen übertreffen, bzgl. der gewichtsgebenden Gerbwrkg. ihm völlig gleichkommen. Die Extrakte zeichnen sich durch geringen Aschengehalt aus, reagieren auf Kongo neutral, auf Lackmus sauer u. lassen sich wie die gewöhnlichen pflanzlichen Gerbextrakte zu in k. W. l. festen Prodd. eindampfen. Als Druck bei der Herst. erweist sich $1^1/_2$—2 at., als Temp. 125^0 zweckmäßig. Beispiele sind angegeben für die Herst. ll. Gerbextrakte aus unbehandeltem *argentin. Quebrachoextrakt*, mit ca. $10^0/_0$ unl. durch Einw. von: *dikresylmethandisulfosaurem Na*, — eines *Na-Salzes* einer *Disulfosäure* des durch teilweise Oxydation u. Kondensation von *Kresol* erhältlichen *Prod.*, — des *K-Salzes* der *Monosulfosäure* desselben *Kresolderiv.* (diese Sulfosäuren erhält man z. B. durch Eintragen von *Kresol* u. $20^0/_0$ig. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. in mäßig erwärmte $20^0/_0$ig. H_2SO_4, Auswaschen des k. festen, bräunlich gefärbten Prod. von anhaftendem $Cr_2(SO_4)_3$, Trocknen, Pulvern u. Sulfonieren in üblicher Weise), — von: *2-amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosaurem Na*, — von: *cumaronsulfosaurem Na*, — von *benzolsulfosaurem NH_4*, — von *Naphthalin-β-sulfosäure*, — von *naphthalin-α-*

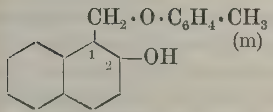
sulfosaurem Na, sowie durch aufeinanderfolgendes Erhitzen des Extraktes erst mit Na_2CO_3 bezw. $(NH_4)_2CO_3$ u. dann mit freier *Cumaronsulfosäure.* (**D. R. P. 426 842** Kl. 28a vom 27/7. 1923, ausg. 20/3. 1926.) Schottländer.

J. und W. N. Hutchings Limited, Warrington b. Liverpool, und **James Alexander Shepherd Morrison**, Grappenhall b. Chester, Engl., *Herstellung von Gerbmitteln*, 1. dad. gek., daß man die in natürlichen gerbstoffhaltigen Rohstoffen pflanzlicher Natur enthaltenen oder aus den Gerbextrakten ausgefällten unl. oder wl. Bestandteile durch schnell verlaufende Zerkleinerung in Ggw. von W. oder einer Gerbfl. mechan. dispergiert. — 2. dad. gek., daß man die Cellulose des Rohstoffes gänzlich oder teilweise dispergiert. — 3. darin bestehend, daß man den nach der Verdampfung oder beim Stehenlassen oder während der Gerbung sich aus der Gerbfl. ausscheidenden Schlamm verwendet. — 4. darin bestehend, daß man einen auf Hautblöße stark adstringierend wirkenden vegetabil. Gerbextrakt mit einer wie oben gewonnenen, eine ungewöhnlich hohe Menge von Nichtgerbstoffen in dispergierter Form enthaltenden Fl. mischt. — Z. B. werden *Myrabolanen* in einer gewöhnlichen Zerkleinerungsvorr. zu einem Pulver vermahlen u. dieses trocken mit W. gemischt u. unterhalb 70° erwärmt. Nach einigem Umrühren wird die M. durch eine Kolloidmühle hindurchgeführt, dies 3—4-mal wiederholt u. die gröberen faserigen Teilchen durch Pressen abgetrennt. Die erzeugte Fl. dient zur Behandlung einer weiteren Menge Pulver, das mit ihr vermischt durch die Kolloidmühle hindurchgeleitet wird. Diese Extraktion wird bis zur genügenden Anreicherung der Fl. wiederholt, die starke Fl. wieder durch eine Kolloidmühle getrieben, bis die ausgeflockten Teilchen dispergiert sind. Zur Wiedergewinnung von etwas Gerbstoff aus dem Preßrückstand der groben Teilchen wird dieser mit W. gewaschen. Man erhält schließlich eine Fl. der Zus.: 14,3 Teile l. Gerbstoffe, 7,5 Teile l. Nichtgerbstoffe, 3,8 Teile unl. Stoffe u. 74,4 Teile W. — Gewisse Rohstoffe aus Australien geben stark adstringierende, zum Gerben ungeeignete Extrakte. Diese Wrkg. kann man durch Zumischung eines wie oben gewonnenen Extraktes mildern oder durch Zugabe des erschöpften Gerbstoffs, dessen Cellulose dispergiert ist, An Cellulose reiche Rohstoffe können auch in Ggw. synthet. Gerbstoffe zerkleinert werden. Es kann durch das Verf. die sonst erforderliche Vakuumverdampfung vermieden u. eine hellere Gerbfl. erhalten werden, in der die Cellulose nicht chem. abgebaut ist. Zum Gerben wird die Fl. mit W. verd. u. entkalkte Hautblöße in sie hineingelegt, die Fl. täglich verstärkt, bis sich die Haut in einer Fl. von 40° Barkometer befindet. Nach 8 Tagen wird die Haut herausgenommen, geölt u. getrocknet. In dem trockenen *Leder* ist der adsorbierte Gerbstoff infolge Ausfällung oder Ausflockung der dispergierten Cellulose gegen die adsorbierende Wrkg. von W. fester gebunden als in gewöhnlich gegerbtem Leder. (**D. R. P. 429 180** Kl. 28a vom 6/3. 1924, ausg. 19/5. 1926. **E. P. 219 347** vom 24/1. 1923, ausg. 21/8. 1924.) Schottländer.

James Alexander Shepherd Morrison, Grappenhall b. Chester, Engl., *Gerbmittel.* (**A. P. 1 581 224** vom 23/1. 1924, ausg. 20/4. 1926. — vorst. Ref.) Schottl.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (Erfinder: **Georg Kränzlein, Arthur Voß** und **Hugo Gärtner**), Höchst a. M., *Darstellung von Kondensationsprodukten der aromatischen Reihe*, dad. gek., daß man aromat. Oxyverbb. in alkal. Lsg. mit ω-Sulfomethanverbb. der aromat. Reihe umsetzt u. gegebenenfalls die so entstandenen Prodd. durch Einführung von Sulfogruppen in wasserlösliche Prodd. umwandelt. — Hierbei tauschen die ω-Sulfomethylverbb. den SO_3H-Rest der Seitenkette leicht gegen den Rest-O-Aryl aus. Die in W. l. Prodd. sind unmittelbar als *Gerbstoffe* verwendbar, da sie tier. Blöße ohne jeglichen Zusatz in wertvolles *Leder* verwandeln. Soweit die Umsetzungsprodd. keine freie SO_3H-Gruppe mehr enthalten, sind sie in W. unl., in organ. Lösungsmm. l. u. bilden zum Teil wertvolle *Ersatzmittel* für *natürliche Harze.* Durch nachträgliche Einführung der SO_3H-Gruppe erhält man aus letzterem ebenfalls in W. l. Prodd. mit *Gerbstoffeigenschaften.*

Folgende Beispiele sind angegeben: Eine wss. Lsg. von *1,ω-sulfomethyl-2-oxynaphthalin-6-sulfosaurem Na* wird mit einer wss.-alkal. Lsg. des *harzartigen Kondensationsprod.* aus *Phenol* u. *CH_2O* 6 Stdn. unter Druck auf 120—150° erhitzt, bis ein beim Ansäuern einer Probe entstandener Nd. beim Verd. mit W. wieder gel. wird. Nach dem Eindampfen bildet das *Kondensationsprod.* eine dicke, viscose, in W. klar l. M., die Gelatine aus ihren Lsgg. fällt u. ein helles, fast weißes *Leder* von hoher Reißfestigkeit u. vollem, weichem Griff liefert. — Erhitzt man das durch Umsetzung von *Phenol* mit *CH_2O* u. Na_2SO_3 erhältliche *1-Oxybenzol-2,ω-methylsulfosaure Na* mit dem Dinatriumsalz der *Phenol-p-sulfosäure* 3 Stdn. auf 140—150° in wss. Lsg., so erhält man aus der mit Säure neutralisierten u. eingedampften Lsg. ein *Prod.*, das nach Zusatz von wenig CH_3CO_2H ebenfalls als *Gerbmittel* Verwendung finden kann. — Durch Erhitzen von *1,ω-sulfomethyl-2-oxynaphthalin-3-carbonsaurem Na* mit der Lsg. des *harzartigen Kondensationsprod.* aus *Kresol* u. *Paraldehyd* in wss. NaOH unter Druck auf 130—140°, Ansäuern u. Auswaschen entsteht ein *harzartiges*, in schwachen Alkalien, wie $Na_2B_4O_7$ ll. *Prod.*, das zur Herst. von *Appreturen* Verwendung finden kann. — Aus *m-Kresol* u. *2-oxynaphthalin-1,ω-methylsulfosaurem Na* entsteht analog der *m-Kresyläther* des *2-Oxy-1-methylolnaphthalins* nebenst. Zus., der in wss. alkal. Lsg. mit 30%ig. *CH_2O* u. krystallin. Na_2SO_3 5—6 Stdn. auf 90—95° erwärmt eine in W. ll. *ω-Methylsulfosäure* liefert, die gelatinefällende Eigenschaften hat u. tier. Blöße in wertvolles *Leder* verwandelt. — Ein Prod. von analogen Eigenschaften erhält man durch Kondensation von *p,p'-Dioxydiphenylsulfon* mit dem Na-Salz der *1,ω-Sulfomethyl-2-oxynaphthalin-6-sulfosäure.* — Erhitzt man das durch Umsetzung von *anthranilsaurem Na* mit *CH_2O* u. Na_2SO_3 erhältliche *ω-sulfomethylanthranilsaure Na* mit einer Lsg. des *harzartigen Kondensationsprod.* aus *Kresol* u. *CH_3CHO* bezw. *Paraldehyd* in wss. NaOH 3 Stdn. auf 70°, so bildet sich eine *harzartige M.*, die in schwachen Alkalien, wie $Na_2B_4O_7$, l. ist. — Aus der durch Einw. von $NaHSO_3$ u. *CH_2O* auf *1-aminonaphthalin-4-sulfosaures Na* erhältlichen *ω-Sulfomethylverb.* u. dem *harzartigen Kondensationsprod.* aus *Phenol* u. *Acetaldehyd* läßt sich ein in $Na_2B_4O_7$ l., in k. W. wl., in sd. W. ll. *Kondensationsprod.* gewinnen, das als *Tanninersatz* Verwendung findet. (**D. R. P. 426 424** Kl. 12 q vom 20/12. 1923, ausg. 3/6. 1926. **E. P. 250 398** vom 24/4. 1925, ausg. 6/5. 1926. **Zus. zu E. P. 211 145; C. 1925. II. 2569. F. P. 30 350** vom 22/4. 1925, ausg. 7/5. 1926. **Zus. zu F. P. 576 758; C. 1925. I. 1671.**) SCHOTTLÄNDER.



I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Gerbmitteln*, 1. dad. gek., daß man aus den durch Einw. von HNO_3, nitrosen Gasen oder sonstigen Oxydationsmitteln erhältlichen Oxydationsprodd. fossiler Stoffe pflanzlicher Herkunft das in den Oxydationsprodd. enthaltene Fe sowie dunkelfärbende Bestandteile organ. Natur durch geeignete Fällungsmittel entfernt. — 2. dad. gek., daß man die wss. Lsg. des rohen Oxydationsprod. alkal. macht, den entstandenen Nd. abfiltriert u. das Filtrat, zweckmäßig bis zur beginnenden kongosauren Rk., mit verd. Säuren ansäuert. — 3. dad. gek., daß man die wss. Lsgg. der rohen Oxydationsprodd. bis zum Aufhören der kongosauren Rk. oder darüber hinaus abstumpft u. das Fe sowie sonstige dunkelfärbende Bestandteile durch Zugabe von H_3PO_4 oder l. Phosphaten ausfällt. — Z. B. wird der durch Oxydation von *Braunkohle* mit HNO_3 erhaltene Gerbstoff in W. gel. u. die sd. Lsg. allmählich mit Na_2CO_3, NH_3 oder NaOH bis zur deutlich alkal. Rk. versetzt, der Nd. abfiltriert, das Filtrat bis zur kongosauren Rk. mit 10%ig. H_2SO_4 versetzt u. bei 100° eingeengt oder bis zur vollständigen Trockne eingedampft u. gepulvert. Beim *Gerben* in üblicher Weise für sich oder in Verb. mit vegetabil. Extrakten liefert das Prod. ein *Leder* von festem Griff, guter Fülle u. schöner, ansprechender Farbe. — Gibt man zu der h. wss. Lsg. des durch Einw. von HNO_3 auf *Humuskohle*

erhältlichen *Gerbstoffs* NH_3 bis zum Verschwinden der kongosauren Rk. u. alsdann eine wss. Na-Phosphatlsg., die, auf den Fe-Gehalt des Gerbstoffs berechnet, ca. 25—30% überschüssiges Na-Phosphat enthält, kocht kurz auf, filtriert nach dem Erkalten vom Nd. ab u. dampft das Filtrat zur Trockne ein, so erhält man ebenfalls einen helleres *Leder* liefernden *Gerbstoff*. Analog reinigt man die bei der Einw. von HNO_3 oder nitrosen Gasen auf *Steinkohle* oder *Torf* gewonnenen Gerbstoffe, wobei man auch andere l. Phosphate oder H_3PO_4 verwenden kann. (**D. R. P. 429 179** Kl. 28a vom 12/2. 1924, ausg. 20/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Charles E. Rudd, Asheville, North Carolina, V. St. A., *Herstellung von Gerbmitteln.* Verschiedene pflanzliche Gerbextrakte werden miteinander vermischt u. zu dem Gemisch Na_2CO_3 gegeben. — Diese Gerbmittel ermöglichen eine schnelle Durchgerbung selbst von dicken Häuten. Man mischt z. B. *Fichtenrinden-* u. *Quebracho*extrakt miteinander, gibt eine Lsg. von Na_2CO_3 in w. W. hinzu u. läßt das Gemisch 2—3 Tage bis zur Beendigung der CO_2-Entw. stehen, worauf die Brühe gebrauchsfertig ist. Ähnlich verfährt man bei Mischungen aus *Kastanienholzextrakt* u. *Quebracho* oder solchen aus *Eichenrinden-*, *Hemlock-*, *Gambir*extrakt. (**A. P. 1 585 211** vom 29/3. 1922, ausg. 18/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Halowax Corporation, New York, übert. von: **Sandford Brown**, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Schmiermittel für Ledertreibriemen*, bestehend aus Ricinusöl, Rinderklauenöl u. Monochlornaphthalin. — Das letztere bewirkt ein besseres Eindringen der Öle in das Leder, hält dieses weich u. macht es wasserdicht. (**A. P. 1 584 209** vom 23/4. 1925, ausg. 11/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

XXIV. Photographie.

J. I. Crabtree, *Die Bereitung photographischer Bäder in der photographischen und kinematographischen Industrie.* Vf. gibt eine eingehende Beschreibung der für die Herstellung größerer Mengen von photograph. Bädern notwendigen Gerätschaften. Die in künftigen Abhandlungen zu verwendenden Definitionen u. Fachausdrücke werden erklärt. (Rev. Française Photographie **7**. 147—50.) KELLERMANN.

Rohen, *Die photochemische Verstärkung durch Schwefelung.* Die Platte oder der Papierabzug wird durch eine Lsg. von 10 g $K_3[Fe(CN)_6]$ u. 10 g KBr in 1000 g H_2O ausgebleicht u. gleich danach dem Tageslicht ausgesetzt. Das dabei wiederkehrende Bild wird durch ein Sulfidbad verstärkt. Es ist zu beachten, daß die ganze Schicht gleichmäßig feucht bleibt, andernfalls entstehen Ungleichmäßigkeiten in der Entwicklung des Bildes. (Rev. Française Photographie **7**. 169—70.) KELLERMANN.

Josef Marie Eder, *Über die spektrale Lichtempfindlichkeit der Chromate mit organischen Substanzen.* PLOTNIKOW hat das Empfindlichkeitsmaximum von *Bichromatkollodiumschichten* bei 5000 Å gefunden. Dies steht nicht im Widerspruch zu den Befunden des Vfs. (Handbuch der Photographie, 1. Bd., Abt. 3; **319**. [1912]), da PLOTNIKOW eine andere sensible Schicht untersucht u. eine andere Lichtquelle benutzt hat. (Ztschr. f. Physik **37**. 235—37. Wien.) LESZYNSKI.

Eugène Muller, *Vergleich der Entwickler Metolhydrochinon und Metochinon.* Metochinon ist eine Additionsverb. von Hydrochinon u. des Sulfats von Methylparamidophenol. Mit diesem Entwickler werden andere aus verschiedenen Mengenverhältnissen von Metol u. Hydrochinon erhaltene verglichen. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. (Rev. Française Photographie **7**. 193—94.) KELLERMANN.

L. F. Daidson, *Die Bedingungen für das Verhalten des Silberbromids während der Entwicklung.* In einer früheren Unters. waren folgende Tatsachen gefunden worden: Die Konz. eines Entwicklers hat weniger Einfluß auf die Gestaltsänderung der AgBr-Körner als seine chem. Zusammensetzung. Die Entwicklung eines einzelnen Kornes verläuft sehr schnell. Die Induktionsperiode ist mit einer Reaktionsgeschwindigkeit vergleichbar. Die Änderung der Größe u. Gestalt der reduzierten Körner ist verursacht

durch die wechselnde Anzahl der Keime in der Kornoberfläche. Vf. führt neue Messungen aus, um die früheren Resultate zu bestätigen. Untersucht wird die Wrkg. folgender Entwickler: *Hydrochinon-NaOH*, *Pyrogallol*-Na_2CO_3, *Pyrogallol*-Metol, *Paraminophenol*, *Metolhydrochinon*-Borax. Die verwendeten Konzz. sind in Tabellen aufgeführt. Das Plattenmaterial stellt sich Vf. selbst her, um Ungleichmäßigkeiten zu vermeiden. Drei Emulsionen von verschiedener Empfindlichkeit kommen zur Unters. Die Belichtung geschieht mit einer 19,9-kerzigen evakuierten Metallfadenlampe bei einem Abstand von 3,143 m. Die genaue Innehaltung einer bestimmten Belichtungszeit wird durch einen langsam rotierenden Sektor bewerkstelligt. Von den Emulsionen werden Einschichtplatten hergestellt; die Körner werden vor u. nach der Entwicklung photographiert u. ausgemessen. Pyrogallol-Na_2CO_3, Pyrogallol-Metol u. Hydrochinon produzieren dieselbe Foem der entwickelten Körner. Die Prodd. der genannten Entwickler lassen sich nicht voneinander unterscheiden; die ursprüngliche Gestalt bleibt ziemlich erhalten u. die Grenzlinien sind scharf ausgeprägt. Mit Metolhydrochinon-Borax entstehen unregelmäßige, federförmige Körner, deren Kanten dünn u. durchscheinend sind. Hier beobachtet man im Gegensatz zu den früheren Feststellungen auch Körner, die nur zum Teil entwickelt sind. Paramidophenol gibt ein unregelmäßiges schwammiges Korn; jede Spur der ursprünglichen Gestalt ist verschwunden. Die prozentuale Häufigkeit der Korngrößen wird vor u. nach der Entw. festgestellt, die Resultate mit den verschiedenen Entwicklern sind in Kurven zusammengestellt. (Photogr. Journ. **66**. 230—40.) KELLERMANN.

J. Dudley Johnston, *Diapositive nach dem Thiocarbamidverfahren*. Für das Verf. zur Herst. farbiger Diapositivbilder dient ein gewöhnlicher Entwickler (z. B. Metolhydrochinon) mit einem Gehalt an Na_2SO_3 u. Na_2CO_3, der mit einer Lsg. von NH_4Br, $(NH_4)_2CO_3$ u. $CS(NH_2)_2$ kombiniert ist. Die Wirkungsweise von $(NH_4)_2CO_3$ u. $CS(NH_2)_2$ ist nicht bekannt, beide sind aber unentbehrlich für den Prozeß u. können auch nicht durcheinander ersetzt werden. Empfehlenswert ist die genaue Einhaltung der Bedingungen bei der Entwicklung. (Dauer, Temp., Konzz.), um gleichmäßige Resultate in den Farbtönen zu erhalten. Die Dauer der Exposition hat keinen Einfluß auf die Farbe; die Dauer der Entwicklung beeinflußt die Tiefe u. den Ton der Färbung. (Photogr. Journ. **66**. 159—62.) KELLERMANN.

G. Kögel und **A. Steigmann**, *Die Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe*. (Vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **24**. 18; C. **1926**. I. 2994.) Vff. nehmen an, daß die lichtempfindlichen Farbstoffe durch Licht in einen Zustand erhöhter Aktivität (Lichtkörper mit höherem Energiegehalt als die Dunkelkörper) verwandelt werden, der sich in einem System Farbstoff-Sensibilisator-W. durch Eintritt einer photochem. Rk. verrät; diese besteht primär aus einer Hydrierung des Farbstoffs u. einer Dehydrierung des Sensibilisators. Beispiele sind die Red. des Farbstoffs u. die Oxydation (Gerbung) der *Gelatine* in gewissen Farbstoff-Gelatineschichten u. zahlreiche Fälle aus der Färbereitechnik. Die Desensibilisierung der Ausbleichung eines Farbstoffes, z. B. *Eosin*, durch andere Farbstoffe (Methylenblau, Desensibilisatoren von LÜPPO-CRAMER), Nitroverbb., Neutralsalze, wie $K_4Fe(CN)_6$, KBr, KJ u. a., beruht wahrscheinlich darauf, daß der Desensibilisator durch den vom Eosin aktivierten H der Sensibilisatormolekel leichter red. wird, als das Eosin selbst. Am *Methylenblau* u. den *Chinondiaziden* lassen sich schon sehr schwache Lichteindrücke bei Anwesenheit von Gelatine oder Cellulose nachweisen. Wird Methylenblaugelatinepapier 1—2 sec. unter Farbfiltern belichtet u. mit $AgNO_3$-Lsg. (1 : 100) übergossen, so entstehen an den belichteten Stellen u. zwar unter allen Farbfiltern (am schwächsten unter Grün) Ag-Keime, auf denen sich bei nachfolgender physikal. Entw. mit alkalifreiem Metolsulfit bildgebendes Ag niederschlägt. Denselben Effekt, allerdings weniger ausgeprägt, geben auch einige wichtige photograph. Sensibilisatoren u. Desensibilisatoren, z. B. *Dicyanin*, *Ortochrom T*, *Eosin*, *Erythrosin*, *Rhodamin B*, *Thioflavin T*, *Flavindulin* u.

Phenosafranin. Wegen ihrer Panchromasie sind die Methylenblaupapiere für meteorolog. u. physiolog. Messungen besonders geeignet. (Kolloid-Ztschr. **39**. 52—56. Karlsruhe Techn. Hochschule.) KRÜGER.

Wadsworth Watch Case Co., Dayton, übert. von: **Murray C. Beebe, Alexander Murray** und **Harold V. Herlinger**, Cincinnati, V. St. A., *Photochemische Verfahren*. Durch Kondensation von Furfuran, Thiophen oder Pyrrol mit sich selbst oder mit Aceton, Anilin, α-Naphthylamin, besonders aber von Furfuran mit β-Naphthylamin, Cyclohexanon, m-Toluylendiamin, p-Toluidin, Benzidin, Xylidin u. dgl. unter der Einw. von NH_3, NaOH oder HCl entstehende Kunstharze werden in geeigneten Lösungsmm., z. B. Bzl., Methyläthylketon o. dgl. gel. u. mit diesen Lsgg. dünne Filme auf Glas, Metall o. dgl. erzeugt. Die Filme sind ohne weiteres lichtempfindlich u. für photochem. Zwecke geeignet, doch empfiehlt es sich, den zu ihrer Bereitung dienenden Lsgg. eine kleine Menge eines freien Halogens, besonders J, oder eines unter Einw. des Lichtes freies Halogen abspaltenden Stoffes, wie CHJ_3, Tetrajodpyrrol, Metallalkylhaloid, z. B. Bleitriäthyljodid, HgJ o. dgl. zuzusetzen. Die belichteten Filme werden durch Behandeln mit Fll. entwickelt, welche die beim Belichten unveränderten Bestandteile der Filme lösen. — Außer den obengenannten Kunstharzen sind sehr viele natürliche oder künstliche Harze zur Herst. lichtempfindlicher Filme geeignet, besonders wenn ihnen Sensibilisatoren der erwähnten Art, aber auch Fe_2O_3, ZnO, PbO_2, PbJ_2, HgJ_2, $BaCO_3$ o. dgl. zugesetzt werden. Z. B. sind die durch Kondensation von Phenolen mit CH_2O, Hexamethylentetramin o. dgl. entstehenden l. Harze, Bitumen, die ätherl. Teile des Asphalts, die aus Anilin u. Formaldehyd oder Benzaldehyd entstehenden Harze, sowie die durch Kondensation durch Hitze, längeres Stehen, chem. Einflüsse u. dgl. aus ungesätt. organ. Verbb. entstehenden, in W. wl. oder unl. Harze, Kauri-, Kautschukharze, Bluteiweiß, die bei der Einw. von Cl_2 auf Paraffin entstehenden Erzeugnisse, die aus ungesätt. höheren aliphat. Säuren, wie Oleomargarinsäure, ihren Estern, Salzen u. dgl. entstehenden Harze für sich oder in Mischung mit anderen lichtempfindlichen Harzen u. Sensibilisatoren verwendbar. (**A. PP. 1 587 269** vom 18/11. 1922, **1 587 270** vom 24/11. 1922, **1 587 271** vom 27/11. 1922, **1 587 272** u. **1 587 273** vom 19/1. 1923 u. **1 587 274** vom 22/1. 1923, ausg. 1/6. 1926.) KÜHLING.

Siemens & Halske A.-G., Berlin, Zweigniederlassung Wien, *Entwickeln und Fixieren von Röntgenplatten und -filmen*. Die Platten werden in einer lichtdichten, aber für Fll. durchlässigen Hülle angeordnet, z. B. in schwarzes Filtrierpapier eingehüllt oder es wird die licht- u. flüssigkeitsdichte Hülle mit gegen den Lichtzutritt geschützten Öffnungen versehen. Die Platten oder Filme werden im ersteren Falle durch Eintauchen in die Entwicklerlsg., im zweiten Fall durch Eingießen dieser Lsg. entwickelt, in derselben Weise ausgewaschen u. ebenso fixiert. Sämtliche Maßnahmen können bei Tageslicht erfolgen. (**Oe. P. 103450** vom 3/8. 1925, ausg. 25/5. 1926.) KÜH.

Kalmus, Comstock & Wescott, übert. von: **Edward J. Wall**, Wollaston, und **Daniel F. Comstock**, Boston, Massachusetts, V. St. A., *Farbstofflösungen zum Sensibilisieren von photographischen Silberemulsionen*. Den Lsgg. der sensibilisierend wirkenden Farbstoffe setzt man geringe Mengen von Stoffen zu, die ein Ausfällen der Farbstoffe verhüten, z. B. $^1/_{000}$% Gelatine, Eiweiß, Wasserglas, Dextrin, Zucker, Casein, Glycerin. (**A. P. 1 573 595** vom 6/7. 1917, ausg. 16/2. 1926.) FRANZ.

Karl Binder, Stuttgart, *Herstellung von Tageslichtentwicklern für photographische Platten*. (**D. R. P. 430 986** Kl. 57b vom 3/3. 1925, ausg. 25/6. 1926. — C. **1926**. I. 2996.) KÜHLING.

Printed in Germany

Schluß der Redaktion: den 2. August 1926.

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II. Nr. 9. 1. September.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewichte in Systemen mit Phasen, die durch eine halbdurchlässige Wand getrennt sind.* XV. (XIV. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 36; C. **1926**. I. 2998.) Mathemat. Unters. von Dreistoffsystemen mit zwei u. drei fl. Phasen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 253—61.) SAHMEN.

K. Jellinek und **A. Rudat**, *Über die durch Einwirkung von Sauerstoff auf feste Metallchloride* ($CuCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$) *entstehenden Gleichgewichte.*

$$(2MeCl_2 + O_2 \rightleftharpoons 2MeO + 2Cl_2.)$$

(Vgl. S. 355.) Zur Ermittlung der Gleichgewichte wenden Vff. eine dynam. Methode an. Es wird O_2 mit verschiedener Strömungsgechwindigkeit über auf 300—600° erhitztes, unter einem Druck von 1 at stehendes Metallchlorid: $CuCl_2$, $NiCl_2$ u. $CoCl_2$, geleitet. Das Verhältnis der Voll. der abziehenden Gase wird bestimmt u. auf die Strömungsgeschwindigkeit 0 extrapoliert. Die Messungsresultate werden graph. u. tabellar. gebracht. Bei $CuCl_2$ verläuft die Rk. zunächst über $CuOCuCl_2$, welches erst dann in CuO übergeht; bei $NiCl_2$ tritt Verwandlung in NiO, bei $CoCl_2$ in Co_3O_4 ein. Die aus den Gleichgewichten errechneten Wärmetönungen stimmen genügend gut mit den thermochem. beobachteten überein. — Umgekehrt lassen sich, was von techn. Interesse ist, aus den natürlichen Oxyden durch chlorierendes Rösten die in W. ll. Chloride der erwähnten Metalle, insbesondere $CuCl_2$ gewinnen, wobei die maximalen Ausbeuten, bis zu denen dieses möglich ist, auf das angewandte Cl_2 berechnet, aus den Gleichgewichten zu entnehmen sind. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 73—83.) UL.

K. Jellinek und **R. Itelsohn**, *Über das bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Bromkalium entstehende Gleichgewicht*: $KBr + HCl \rightleftharpoons KCl + HBr$. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Rk. $KBr + HCl = KCl + HBr$ auf ihre Gleichgewichte zwischen 500 u. 800° nach der dynam. Methode. Die Messungsdaten werden tabellar. u. graph. gebracht. Es zeigt sich, daß der Bodenkörper aus einer lückenlosen Reihe von Mischkrystallen, KCl + KBr, oder einer homogenen Schmelze von KBr + KCl besteht. Die Abhängigkeit der Dampfspannung der Salze von der Zus. der Mischkrystalle ist eine komplizierte. Es läßt sich nur sagen, daß der Dampf über reinem krystallisiertem KBr durch kleine Zusätze von KCl sehr stark in seiner Zus. beeinflußt wird, während das reine KCl viel weniger empfindlich auf einen Zusatz von KBr ist. — Die Temperaturkurven der Gaszus. für die verschiedenen Zuss. der Mischkrystalle zeigen oberhalb von 700° infolge Schmelzens der Mischkrystalle einen Knick. — Die Wärmetönung der Rk. KCl + HBr = KBr + HCl, welche exotherm verläuft, finden Vff. von der nach thermochem. Daten zu erwartenden Größenordnung, eine genauere Übereinstimmung ist nicht zu erwarten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 130—40. Danzig, Techn. Hochsch.) ULMANN.

Nina Woskressenskaja, *Gleichgewicht des Systems „Kaliumoxalat + Wasser“.* Im Temperaturgebiet unter 0° führt Vf. die Unters. des Systems $K_2C_2O_4$-H_2O nach der Schmelzmethode aus, bei höheren Tempp. wird die Löslichkeitsmethode angewandt. Die graph. u. tabellar. wiedergegebenen Versuchsdaten zeigen, daß die Wasserlsgg. des $K_2C_2O_4$ im fl. Zustande in Temperaturgrenzen von —6,34 bis 107° existieren; bei 107° u. 760 mm sd. die gesätt. Lsg. Die Löslichkeit wird durch eine Kurve aus-

gedrückt, welche schwach gegen die Abszisse gebogen erscheint. Vf. schließt hieraus, daß das aus der Literatur bekannte *Monohydrat* in dem angegebenen Temperaturintervall beständig ist, was auch durch die hohe Temp. seiner Entwässerung durch Trocknen bestätigt wird, u. daß es die einzige Verb. des $K_2C_2O_4$ mit W. darstellt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 115—20. Saratow [U. S. S. R.], Univ.) Ulmann.

N. L. Bowen, *Eigenschaften des Ammoniumnitrats.* I. *Eine metastabile Umwandlung bei dem Ammoniumnitrat.* Im Gegensatz zu früheren umständlichen Verss. über die verschiedenen stabilen Modifikationen des Ammoniumnitrats benutzte Vf. die Methode von Wallerant, die darin besteht, daß man auf einem Objektträger durch Schmelzen eines kleinen Krystalles u. Zusammendrücken desselben mit einem Deckgläschen eine dünne Krystallplatte erzeugt nach Art eines Dünnschliffs. Diese Krystallplatte wird dann über einem Ölbad angebracht u. durch Beleuchtung von unten durch das Öl hindurch die Veränderungen der Platte u. Mk. sichtbar gemacht. Durch Beobachtungen mit Hilfe gekreuzter Nicols konnten die verschiedenen Modifikationen an ihrer verschiedenen Doppelbrechung erkannt werden. Diese letztere nahm mit steigender Temp. ab, war aber immer noch größer als beim Kalkspat. Die zwischen 32 u. 84° stabile orthorhomb. (?) oder monokline Form geht oberhalb von 84° in die tetragonale Form über. Bei 50° entsteht auch eine metastabile Form, die aus der Wechselwrkg. der beiden genannten Formen herrührt. Bei 50° sind beide Formen metastabil, doch sind Schwankungen in der Temp. um einige Grade möglich, je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung oder Erwärmung, erst bei den oben genannten Temp.-Punkten werden die Formen stabil. Eine bei dieser Temp. beständige orthorhomb. Form wurde in keinem Falle gefunden, sondern stets entweder die Form, die unter 32° stabil ist oder die oberhalb 84° stabil ist. Durch Extrapolieren der Werte von Bridgman, betreffend die Umwandlung des Ammoniumnitrats bei hohen Drucken, kommt Vf. zu dem Wert von 50,5°, der mit dem experimentell gefundenen gut übereinstimmt. (Journ. Physical Chem. **30**. 721—25. Peerless Explosives Comp.) Haase.

N. L. Bowen, *Eigenschaften des Ammoniumnitrats.* II. *Das System: Ammoniumnitrat-Ammoniumchlorid.* Vf. untersuchte das bereits von Perman (Journ. Chem. Soc. London **121**. 2873; C. **1923**. III. 594) eingehend erforschte System: Ammoniumchlorid-Ammoniumnitrat nochmals, u. zwar hauptsächlich, mit der im vorstehenden Referat besprochenen Methode der dünnen Krystallblättchen u. ihrer Unters. u. Mk. bei verschiedenen Tempp. Es wurde festgestellt, daß bei diesem Gemisch die Abkühlungskurve unter Umständen sich mit der Erhitzungskurve nicht deckte. Die bei verschiedenen NH_4Cl-Gehalten u. verschiedenen Tempp. erhaltenen Umwandlungspunkte von der tetragonalen in die isomere Form wurden in einer Tafel graph. vereinigt, aus der der Verlauf des Gleichgewichtes hervorgeht. Ein Vergleich der Kurven Permans mit denen des Vf.s zeigt, daß sie prakt. gleich verlaufen, aber daß Perman dem Haltepunkt bei einem Gehalt von 11% NH_4Cl keine Bedeutung beimißt, der aber vom Vf. als Zeichen einer festen Lsg. gedeutet wird. Durch eine Reihe von Schmelz- u. Abkühlungskurven wird diese Annahme sichergestellt. Bis zu einem Gehalt von 8% an NH_4Cl krystallisiert dieses Gemisch als eine homogene Mischkrystallphase von isomerer Symmetrie aus. Das Eutektikum liegt bei einem Gehalt von 3,5% NH_4Cl u. bei einer Temp. von 109°. Es wurden auch einige Beobachtungen in bezug auf die Mischbarkeit bezw. Löslichkeit in festen Lsgg. gemacht. (Journ. Physical Chem. **30**. 726—35.) Haase.

N. L. Bowen, *Eigenschaften des Ammoniumnitrats.* III. *Eine Bemerkung zu dem System: Ammoniumnitrat-Ammoniumsulfat.* Mit Hilfe der in den vorstehenden Referaten beschriebenen Methode der direkten Beobachtung der Umwandlung eines Salzes in eine andere Modifikation u. Mk. u. unter Anwendung gekreuzter Nicols, vermochte der Vf. die Angaben Permans u. Howells nachzuprüfen u. im großen u. ganzen zu bestätigen. Die steigende Liquiduskurve im Gegensatz zur fallenden Soliduskurve

wird bei dem System Ammoniumnitrat-Ammoniumsulfat auf die B. einer festen Lsg. zwischen diesen beiden Salzen zurückgeführt. Die Grenzen für die B. der festen Lsg. sind noch nicht genügend festgelegt; Vf. gibt daher nur annähernde Werte an. Diese bewegen sich zwischen 4 u. 8% Ammoniumsulfat. Zu erwähnen ist die Beobachtung, daß ein Umwandlungspunkt des Gemisches bei 50° festgestellt werden konnte, wie er bei dem reinen NH_4NO_3 auftritt; daraus schließt Vf., daß NH_4NO_3 weder in der orthorhomb., noch in der tetragonalen Form $(NH_4)_2SO_4$, wenigstens bei dieser Temp., in die feste Lsg. aufnimmt. (Journ. Physical Chem. **30**. 736—37. Carnegie Institution of Washington, Geophysical Lab.) Haase.

Valentin Kirejew, *Über eine natürliche Reihe der Stoffe nach ihren Kohäsionskräften.* Die direkte oder indirekte Abhängigkeit fast aller Eigenschaften der Stoffe von der Größe der *Kohäsionskräfte*, welche in gewissen Verhältnissen wirken, führt Vf. zu einer näheren Betrachtung der Funktion $p \cdot d\,T/d\,p = f(T)$ des Dampfdruckes p des gesätt. Dampfes einer Fl., die leicht mit der inneren Verdampfungswärme, welche die Kohäsionskräfte wesentlich charakterisiert, in Verb. gebracht werden kann. Vf. berechnet obige Größe für mehr als 100 Stoffe, von He bis Zn, u. gelangt zu einer Aufeinanderfolge der Stoffe nach der Größe ihrer Kohäsionskräfte, wobei es sich erweist, daß erstens im koexistierenden Dampfflüssigkeitszustande die Aufeinanderfolge der Stoffe bei Temperaturwechsel sich fast nicht ändert, u. zweitens, daß mit dieser Reihe die verschiedenen Größen, welchen gewöhnlich eine konstante Bedeutung für verschiedene Stoffe zugeschrieben wird, eng verbunden sind. So der Troutonsche Koeffizient, der krit. Koeffizient $R \cdot T_k \cdot d_k/M \cdot p_k$, der Brechungsindex im krit. Punkte, das Gesetz der korrespondierenden Zustände u. andere. Für alle diese Funktionen ist der Parallelismus der Veränderungen ihrer Größen ersichtlich, so daß die van der Waalssche Theorie sich streng auf einen Grenzfall bezieht, wobei die Gruppe der assoziierten Fll. systemat. u. parallele Abweichungen zeigt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 121—29. Moskau, Univ.) Ulmann.

Max Trautz und **Wilhelm Moschel**, *Molargewichtsbestimmungen an Fettsäuren.* Vff. führen die Mol.-Gew.-Bestst. vermittels der Beckmannschen Anordnung von *Ameisensäure, Eg., Propionsäure, n-Buttersäure, Isobuttersäure* u. *n-Valeriansäure* in Bzl. u. Nitrobenzol aus. Eine tabellar. u. graph. Zusammenstellung der Messungsergebnisse zeigt, daß die Konstanten nicht konstant sind, sondern ziemlich gleichförmig verlaufende Funktionen der Konzz. darstellen. Lsgg. in Nitrobenzol zeigen etwas geringere Assoziation der Säuren. Es erwies sich als unmöglich, auf Grund einer einfachen Di- oder Trimerisation die Assoziationskonstanten zu berechnen, was auf die Ggw. jeweils einer ganzen Reihe von Polymeren hinweist. — DD.-Messungen nach einem manometr.-volumenometr. Verf. führten bei Ameisensäure infolge Zers. der Säure zu keinem Resultat, ergaben dagegen für die vier nächsten Fettsäuren leidlich glatte Dimeriegleichgewichte mit Dimerisationswärmen von 13—18 Cal. Die Treppenregel war bei beiden Bestimmungsreihen nicht zu beobachten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 13—20. Heidelberg, Univ.) Ulmann.

Hikoroku Shōji, *Die Plastizität von Metallen.* I. Vf. gibt zunächst eine Definition der Plastizität, die auf Grund seiner Verss. quantitativ entwickelt wird. Die Unterss. erstreckten sich auf folgende Metalle, die ihrer Plastizität bei Zimmertemp. nach in folgender Reihe zu ordnen sind: *Cd, Pb, Sn, Au, Zn, Ag, Al, Cu.* (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **4**. 189—201. Tokio.) Lüder.

Hikoroku Shōji und **Yoshio Mashiyama**, *Die Plastizität von Metallen bei höheren Temperaturen.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Es wurde die Plastizität von *Pb, Sn,* u. *Cd* bei verschiedenen Tempp. gemessen. Sie vergrößert sich mit steigender Temp. sehr schnell u. wird in der Nähe der FF. sehr groß; die Elastizitätsgrenze dagegen nähert sich beim F. dem Werte Null. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **4**. 202—05.) Lüder.

F. S. Goucher, *Weitere Studien über die Deformation von Wolfram-Einkrystallen.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **48**. 800; C. **1925**. II. 329.) Unterss. der Dehnung von *W*-Einkrystallen bei 1000 u. 2000° absol. ergeben eine — bei tiefen Tempp. größere-innere Verfestigung, die in den ersten Stadien der Deformation stark ansteigt, später proportional dem Zuwachs der Beanspruchung wird. Glühen bei 2500° absol. während 2 Min. bringt die Verfestigung zum Verschwinden. Röntgen- u. mkr. Unterss. ergeben eine Verzerrung krystallograph. Natur, die mit dem Deformationsgrad steigt u. durch Glühen unbeeinflußt bleibt. Bei 1000° absol. deformierte Krystalle zeigen ein durch Glühen unverändertes Auflösungsvermögen, dagegen zeigen bei Zimmertemp. deformierte Pintsch-Einkrystalle ein durch den Glühprozeß vergrößertes Auflösungsvermögen. Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß der Verfestigungsprozeß durch elast. Spannungen, die durch die Deformation hervorgerufen werden, bedingt ist. (Philos. Magazine [7] **2**. 289—309. Stab des Untersuchungslab. d. General Electric Co., Wembley.) Leszynski.

J. A. Wilcken, *Mitteilung über die Molekularassoziation der Benzoesäure in Benzol.* Messungen des Verteilungsgrades der *Benzoesäure* in W. u. Bzl. lassen sich nicht einfach durch B. von Doppelmolekeln deuten. Vf. vermutet die Existenz metastabiler u. labiler Zustände u. weist auf den ähnlichen Befund von Miers u. Isaac (Journ. Chem. Soc. London **89**. 413; C. **1906**. I. 1478) bei der Messung der Brechungsexponenten krystallisierender Lsgg. hin. (Philos. Magazine [7] **2**. 287—88. Newcastle-upon-Tyne, Armstrong College.) Leszynski.

N. R. Dhar, *Verbindung von gelöstem Stoff und Lösungsmittel aus Verteilungskoeffizienten.* (Vgl. Dhar u. Datta, Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 583; C. **1913**. II. 839.) Verss. zeigen, daß die *Verteilungskoeffizienten* von Stoffen wie LiCl, Silberperchlorat, Dimethylammoniumchlorid, Citronensäure, Weinsäure usw. viel größer sind, als das Verhältnis ihrer Löslichkeiten in W. u. dem nichtwss. Lösungsm. Ähnliche Resultate erhält Vf. mit *Koffein, Strychnin* u. *Atropin* zwischen W. u. Chlf. Bei $Hg(CN)_2$, Br, J usw. sind die berechneten u. beobachteten Werte für die Verteilungskoeffizienten dagegen ungefähr dieselben. Tabellar. bringt Vf. die entsprechenden Daten für *Salicylsäure, Benzoesäure, Phenol, Pikrinsäure, Bernsteinsäure, J, Chloralhydrat, Borsäure,* $Hg(CN)_2$, *Strychninnitrat,* Koffein, Strychnin u. Atropin. — Es ist allgemein beobachtet worden, daß ein Stoff, der in einem gegebenen Lösungsm. reichlich l. ist, aus der Lsg. nur sehr schwierig entfernt werden kann, wenn man sie mit einem nicht mischbaren Lösungsm. schüttelt, in dem der Stoff wl. ist. Diese Tatsachen erklärt Vf. durch die Annahme, daß eine Verb. des gelösten Stoffes u. des Lösungsm. in allen Lösungsmm. stattfindet. Es ist wahrscheinlich, daß die Neigung zur B. einer Verb. um so größer ist, je größer die Löslichkeit des Stoffes in dem gegebenen Lösungsm. ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 42—48. Allahabad [Indien], Univ.) Ulmann.

J. Austin Burrows und **F. E. Brown**, *Die Zersetzung von Kaliumchlorat.* II. *Die Temperaturen der spontanen Zersetzung bei verschiedenen Mengen Mangandioxyd, Ferrioxyd und Gemischen von Mangandioxyd und Ferrioxyd als Katalysatoren.* (II. vgl. Brown, Burrows u. Mc Laughlin, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 1343; C. **1923**. III. 1544). Vff. bestimmen die Tempp. der freiwilligen Zers. von $KClO_3$ bei Ggw. von MnO_2, Fe_2O_3 oder von Gemischen beider als Katalysator nach sorgfältiger Reinigung der Oxyde (vgl. auch Brown u. White, Proc. Iowa Acad. Sci. **31**. 291 [1924]). In Gemischen von $KClO_3$ u. MnO_2 setzt MnO_2 die Zersetzungstemp. herab, u. die bei der Zers. gebildete Wärme reicht aus, um den Rest spontan zu zersetzen. Unter bestimmten Bedingungen findet die spontane Zers. bei jedem Gemisch bei einer genau bestimmten Temp. statt. Auch Fe_2O_3 bewirkt die freiwillige Zers. des $KClO_3$, doch ist die Zersetzungstemp. nicht in dem Maße abhängig von der Menge des Katalysators, sondern sie bleibt in einem größeren Mischungsbereich von $KClO_3$ u. Fe_2O_3 konstant. Wenn

in Gemischen von Fe_2O_3 u. $KClO_3$ auch MnO_2 u. zwar in geringerer Menge als 25% der Gesamtanzahl der Moll. vorhanden ist, bewirkt der Ersatz der Hälfte des anwesenden MnO_2 durch Fe_2O_3 eine Erniedrigung der Zersetzungstemp., während bei Ggw. von mehr als 25% MnO_2 der Ersatz der Hälfte des MnO_2 durch Fe_2O_3 die Temp. der spontanen Zers. erhöht. Ersetzt man andererseits in Gemischen von $KClO_3$ mit Fe_2O_3 die Hälfte des Fe_2O_3 durch MnO_2, so wird die Zersetzungstemp. des $KClO_3$ für alle Katalysatorgemische erniedrigt. Eine Ausnahme bilden nur Reaktionsgemische mit sehr kleinen Katalysatormengen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1790—94. Ames [Iowa], Iowa State Coll.) JOSEPHY.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

W. L. Bragg, *Interatomare Zwischenräume in Krystallen.* Vf. diskutiert an Hand des seit 1920 veröffentlichten Materials, in welchem Umfange seine damals geäußerte Vermutung (Philos. Magazine [6] **40**. 169; C. **1920**. III. 805), daß die interatomaren Zwischenräume sich additiv aus den Atomradien ergeben, von den Tatsachen überholt ist u. in welchem Umfange dieses Prinzip noch für die Krystallanalyse brauchbar ist. (Philos. Magazine [7] **2**. 258—66.) LESZYNSKI.

J. Heyrovský, *Über die innere Atomstruktur und Umwandlung der Elemente.* Zusammenfassender Vortrag. (Chemické Listy **20**. 297—304. Prag.) ANDRUSSOW.

L. C. Jackson, *Atomstruktur und magnetische Eigenschaften komplexer Verbindungen.* Vf. gibt eine krit. Übersicht über die Arbeiten, die aus den magnet. Eigenschaften komplexer Verbb. Schlüsse auf die Ausbildung der Elektronenteilgruppen der Zwischenelemente ziehen. (Philos. Magazine [7] **2**. 86—96. London, DAVY-FARADAY Lab.) LESZYNSKI.

E. C. S. Dickson und **W. Binks**, *Krystallstruktur des Anhydrits.* Vff. untersuchen nach der Ionisationsspektrometermethode die Krystallstruktur des rhomb.-bipyramidal krystallisierenden wasserfreien $CaSO_4$. Der Elementarkörper enthält 4 Molekeln. Die Raumgruppe $\mathfrak{B}_h^{17}$ wird bestätigt. Bei Annahme einer regulären Tetraederanordnung der SO_4-Gruppe sind für die Atome dieser Gruppe 2 Parameter, für die Ca-Atome 1 Parameter erforderlich. Die Ergebnisse stimmen zum Teil mit Messungen des Streuvermögens für Röntgenstrahlen nicht überein. (Philos. Magazine [7] **2**. 114—28. Manchester, Univ.) LESZYNSKI.

W. Lawrence Bragg und **J. West**, *Die Struktur des Berylls, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$.* (Vgl. Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 122; C. **1926**. I. 3117.) Die Struktur des *Berylls* interessierte besonders, da das Verhältnis der Atome Si/O dasselbe ist wie in den Metasilicaten, über deren Struktur noch wenig bekannt ist. Röntgenmessungen ergeben für a den Wert 9,21 u. für c den Wert 9,17 ± 0,01 Å.-E. (also für $a:c$ den Wert 1 : 0,9956 gegenüber dem früher angenommenen 1 : 0,4989). Der Elementarkörper enthält 2 Molekeln $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. Für die D. ergibt sich 2,661. Die Raumgruppe ist D^2_{6h}. Die Lage der Atome wird aus der Best. der F-Werte abgeleitet u. durch Fourieranalyse wird die Elektronenverteilung ermittelt. Die Struktur ist durch 7 Parameter bestimmt, 2 für die Si-Atome, 3 für 24 O-Atome u. 2 für 12 O-Atome. Die Gruppierung der O-Atome um Be, Al u. Si ist ähnlich der Anordnung in $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ (MENZER, Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 157 [1926]). Jedes Si-Atom ist in Tetraederanordnung von 4 O-Atomen, jedes Al-Atom in Oktaederanordnung von 6 O-Atomen u. jedes Be-Atom von 4 O-Atomen in verzerrter Tetraederanordnung umgeben. 6 SiO_4-Gruppen bilden einen Ring von der Zus. Si_6O_{18}, jede Gruppe hat also mit den beiden benachbarten je ein O-Atom gemeinsam. Die Ringe sind um die hexagonalen Achsen angeordnet, wobei für kein Atomzentrum die Entfernung von der Achse weniger als 2,55 Å.-E. beträgt. Die einzelnen Ringe werden durch die Al- u. Be-Atome zusammengehalten. Die interatomaren Abstände sind im Original angegeben. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **111**. 691—714. Manchester, Univ.) LESZYNSKI.

Karl Herrmann, **Martin Hosenfeld** und **Nikolaus Schönfeldt**, *Raumgitteranalyse von Kaliumchromat.* Vff. geben Messungen an K_2CrO_4 nach dem Drehkrystallverf. von Schiebold u. Polanyi. Die Drehdiagramme konnten durchindiziert werden. Der einfach primitive Elementarkörper hat die Kantenlängen $a = 7{,}45$, $b = 10{,}3$ u. $c = 5{,}88$ Å.-E. u. enthält 4 Molekeln. Am wahrscheinlichsten ist die Raumgruppe $\mathfrak{B}_h^{13}$ u. die Eigensymmetrie C_i. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **5**. 119—27. Abt. f. Elektrochemie d. Wernerwerks d. Siemens & Halske A.-G.) Leszynski.

James B. Friauf, *Die Krystallstruktur von Magnesiumplumbid. Magnesiumplumbid*, Mg_2Pb, wurde durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle im berechneten Verhältnis unter einem geschmolzenen Gemisch von NaCl u. KCl, um Oxydation zu vermeiden, erhalten. Da Mg_2Pb von Luft schnell angegriffen wird, wurde es unter Kerosin zu Pulver vermahlen, auf ein Stück Papier gebracht u. zur Verhinderung der Oxydation mit einer dünnen Schicht von Paraffin bedeckt. Die Krystallstruktur wurde mittels Mo-Strahlung aus den Röntgenstrahlenbeugungsdaten bestimmt. Der Elementarkörper ist kub. u. enthält 4 Moll., eine Kante ist 6,78 Å. Die Atome sind im Flußspattypus angeordnet. Die Tatsache, daß die Krystallstruktur von Mg-Silicid, -Stannid u. -Plumbid vom selben Typus wie die der typ. polaren Verb. MgF_2 ist, deutet darauf hin, daß auch die 3 intermetall. Verbb. des Mg polare Verbb. sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1906—09. Pittsburgh [Penns.], Carnegie Inst. of Technol.) Jos.

Egil Hylleraas, *Die Anordnung der Atome in den tetragonalen Krystallen der einwertigen Quecksilberhalogenide Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2J_2. Berechnung der optischen Doppelbrechung von Hg_2Cl_2.* Ausführliche u. zahlenmäßig belegte Wiedergabe der früheren Arbeit. (Physikal. Ztschr. **26**. 811; C. **1926**. I. 1928.) (Ztschr. f. Physik **36**. 859—96. Oslo. Physikal. Inst.) Becker.

R. O. Herzog, *Röntgenstrahlenuntersuchungen an Cellulose.* Vf. gibt einen zusammenfassenden Überblick über seine röntgenograph. Unterss. an der Cellulose, ihrer Nitro- u. Acetylverbb. u. am Chitin. (Paper Trade Journ. **83**. 51—55. Berlin.) Bra.

Richard Rudy, *Der Übergang in die Bogenstufe in Entladungen durch Quecksilber und Argon.* (Vgl. Journ. Franklin Inst. **201**. 248; C. **1926**. I. 2292.) Vf. untersucht den Übergang einer Entladung mit einem glühenden Draht als Kathode zur sich selbst unterhaltenden Bogenentladung in Hg-Dampf von 1 bis 2 cm Druck. Wenn der Draht so heiß war wie nur möglich, ohne zu schmelzen, u. der Entladungsstrom 1 Amp. betrug, so hörte die Entladung auf, sobald der Heizstrom unterbrochen wurde. Anders bei Ggw. von Ar von 2 mm Druck. Hier konnte der Heizstrom unterbrochen werden, u. es wurde eine sich selbst unterhaltende Bogenentladung erhalten. Außerdem verändert das Ar auch die Gestalt der Charakteristiken der Entladung. Oberhalb des Sättigungsstroms nahm die Stromstärke anfangs mit wachsender Spannung zu, aber bald wurde ein Punkt erreicht, wo die Spannung konstant blieb u. später sogar fiel, während die Stromstärke dauernd zunahm. Wenn der Heizstrom von 12 Amp. auf 6 Amp. reduziert wurde, ließ sich die fallende Charakteristik nach höheren Spannungen hin verschieben, aber ihre Hyperbelgestalt blieb ungeändert. Wenn der Argondruck erhöht wurde, wurde die fallende Charakteristik nach niederen Spannungen hin verschoben. Die höchste Elektronenemission, bei der eine fallende Charakteristik beobachtet werden konnte, war 250 mAmp. bei 12 Amp. Heizstrom. Oberhalb dieses Heizstromes wurde noch ein anderer Typus der Charakteristik beobachtet. Bei den höheren Drahttempp. rührt der Entladungsstrom zum großen Teil von der Thermionenemission her. (Journ. Franklin Inst. **201**. 802—04. Nela Research Lab.) Jos.

Carl Heinrich, *Spektralphotometrische Untersuchung der sichtbaren Strahlung des negativen Glimmlichts in Neon und Helium.* Vf. bestimmt nach der Methode von Kurlbaum u. Günther-Schulze die spektrale Energieverteilung für die Strahlung des negativen Glimmlichts in *Ne* u. *He* bei Gleichstromentladung sowie die Intensitätsänderungen der einzelnen Linien mit der Stromstärke u. mit der zugeführten elektr.

Energie. Aus der spektralen Energieverteilung wird die spektrale Helligkeitsverteilung ermittelt. Es wurden Lampen benutzt, die die positive Säule nicht zur Ausbildung gelangen ließen. Der Anstieg der Intensität mit der Glimmstromstärke bezw. mit der zugeführten Energie ist für die einzelnen Linien nicht der gleiche. In den Kurven ist deutlich das Gebiet des n. u. anomalen Kathodenfalls zu unterscheiden. Hysteresiserscheinungen wurden nicht beobachtet. Innerhalb einer Serie nimmt die Intensität nicht mit steigender Gliednummer durchgängig ab. Die Gesamtausstrahlung an sichtbarem Licht steigt bei He ebenso stark, bei Ne weniger als die im Mittel zugeführte Energie, dagegen in beiden Fällen stärker als die Stromdichte. (Ann. der Physik [4] **80**. 349—66. Berlin, Physik. Inst. d. Techn. Hochsch.) LESZYNSKI.

A. Güntherschulze, *Die Energieverteilung zwischen Anode und Kathode der Glimmentladung.* (Vgl. Ztschr. f. techn. Physik **6**. 446; **1926**. I. 1102.) Der größte Teil der dem gesamten Kathodenfall entsprechenden Energie wird bei n. Kathodenfall primär an das Gas als Wärme abgegeben u. gelangt erst sekundär durch Wärmeleitung zu den Elektroden. Bei anomalem Kathodenfall fällt die Zahl der zur Ablösung eines Elektrons von der Kathode erforderlichen Kationen schnell bei steigendem Kathodenfall. (Ztschr. f. Physik **37**. 868—80. Charlottenburg, Physik.-Techn. Reichsanst.) LESZ.

E. W. B. Gill und **R. H. Donaldson**, *Eine neue Methode zur Erzeugung von Leuchtentladungen in Gasen bei sehr niedrigen Drucken.* Vff. erhalten in H_2 bei Anwendung von Hochfrequenzströmen ($n = 3{,}6 \cdot 10^7$) noch Leuchtentladungen bei Drucken $< {}^1/_{100}$ mm, elektrodenlose Entladungen sogar bei Drucken $< {}^1/_{500}$ mm. Die Erklärung liegt darin, daß der Weg der meisten Elektronen weit größer geworden ist als der Elektrodenabstand, also mehr Gelegenheit zu Zusammenstößen mit den Gasmolekeln vorhanden ist. (Philos. Magazine [7] **2**. 129—37. Oxford.) LESZYNSKI.

Max Morand, *Über die in einem Positiven-Strahlenrohr von Lithium beobachteten Leuchterscheinungen.* Vf. untersucht das Verh. der positiven Strahlen eines Rohres (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 544; C. **1926**. I. 1931), besonders ihrer Leuchterscheinungen im Magnetfeld. Die am weitesten aus ihrer Bahn abgelenkten positiven Strahlen sind völlig unsichtbar u. nur durch Fluorescenzleuchten auf einem Schirm bemerkbar. Bringt man an die Stelle, wo das Magnetfeld die Strahlen vereinigt, eine Spur LiCl, so erhält man statt der grünen Fluorescenz ein rotes Leuchten des Salzes. Als Erklärung der Erscheinung nimmt Vf. an, daß die auftreffenden Teilchen mehr oder weniger tief in das Innere des Hindernisses eindringen. Eine spezif. Lichterscheinung kann daher nicht beobachtet werden, weil sie entweder überhaupt nicht sichtbar wird oder sich in Fluorescenzlicht umwandelt. Vf. zeigt weiter, daß ein positives Teilchen, wenn es sich in einem genügend hohen Vakuum bewegt, nicht mehr leuchtet als ein Kathodenstrahl, da nur Zusammenstöße u. zufällige Neutralisationen es zum Leuchten bringen. Vf. konnte ferner das Auftreten von doppelt ionisiertem Li nachweisen. Ein Nachweis der positiven Strahlen der Halogenionen, der bei genügend starkem Magnetfeld zu erwarten ist, gelang nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 883—85.) ST.

S. C. Lind, *Die Ionisation von Gasen als ein Beispiel für chemische Aktivierung.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2679; C. **1925**. I. 1365.) Vf. entwickelt eine Kinetik der chem. Wrkg. von α-Strahlen. Diese Art chem. Aktivierung ist am leichtesten zu behandeln, da das Verhältnis der Zahl der reagierenden Molekeln zur Zahl der gebildeten Ionen experimentell ermittelt werden kann. Die Experimente geben untere Grenzen für die Größe der um die gebildeten Ionen entstehenden Anhäufungen. Aus den angeführten Beispielen ist zu ersehen, daß in allen Fällen, in denen eine Oxydation möglich ist, von allen möglichen Rkk. nur diese auftritt. (Science **64**. 1—6. Washington D. C., Fixed Nitrogen Res. Lab.) LESZYNSKI.

George Glockler, *Diffusion von Elektronen.* Vf. berechnet die durchschnittliche Zahl Z der Zusammenstöße eines Elektrons, welches ohne angelegtes Feld durch eine Gasschicht von der Länge a hindurchdiffundiert. Er findet nach zwei verschiedenen

Methoden für $Z = 3/2\, a^2/\lambda^2$ (λ = mittlere freie Weglänge des Elektrons). Z ist also nur abhängig von a u. λ. (Proc. National Acad. Sc. Washington **12**. 178—80.) Stei.

George Glockler, *Die Resonanzpotentiale von Helium und doppelte Elektronenstöße in Helium.* In einer mit 5 Elektroden ausgerüsteten Röhre bestimmt Vf. nach der Methode von Franck bei Drucken von 0,13—13 mm u. nach der Methode von Lenard bei Drucken von 0,96—2,85 mm die ersten beiden krit. Potentiale von *He*. Die Korrektion für die Anfangsgeschwindigkeit wird nach zwei Methoden berechnet, die zu übereinstimmenden Resultaten führen. Die Ergebnisse der Messungen stehen in voller Übereinstimmung mit den spektroskop. erhaltenen Werten ($1\,S - 2\,s$ bezw. $1\,S - 2\,S$). Nach der Methode von Franck werden drei krit. Potentiale bei 39,62, 40,47 u. 40,96 ± 0,04 Volt gefunden. Die spektroskop. Werte für Doppelstöße sind 39,54 Volt ($1\,S - 2\,s$ u. $1\,S - 2\,s$), 40,32 Volt ($1\,S - 2\,s$ u. $1\,S - 2\,S$) u. 40,89 Volt ($1\,S - 2\,s$ u. $1\,S - 2\,P$). Die beobachtete Differenz zwischen dem letztgenannten Doppelstoßpotential u. dem ersten krit. Potential ist 21,09 Volt, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem spektroskop. Wert 21,12 Volt für den Übergang $1\,S - 2\,P$. (Physical Review [2] **27**. 423—31. Pasadena, Inst. of Technology.) Leszynski.

G. E. M. Jauncey und **A. L. Hughes**, *Strahlung und der Zerfall und die Bildung von Atomen.* (Proc. National Acad. Sc. Washington **12**. 169—73. — C. **1926**. I. 2073.) Steiner.

Leo A. Cotton, *Das Alter einiger radiumhaltiger Gesteine in Australien.* Zusammenfassender Bericht über die Best. des Alters aus dem Verhältnis Pb zu U. Das aus verschiedenen Mineralien bestimmte Alter schwankt zwischen 240 u. 3840 Millionen Jahren. Das höchste zeigt ein Pilbarit von Wodgina, W. A., das niedrigste ein Carnotit von Olary, S. A. (Amer. Journ. Science, Silliman [5] **12**. 41—46.) Enszlin.

P. Bracelin, *Die Halbwertszeit von Radium B und Radium C.* Vf. stellt reines *Radium C* in der üblichen Weise durch Niederschlagen auf Nickelblech aus der salzsauren Lsg. des akt. Nd. des Ra bei 80° dar, nachdem nach 40 Min. langem Stehen RaA auf 0,1% abgefallen war. Von den Präparaten mit einer Anfangsaktivität entsprechend 20 mg Ra wird fast 2 Stdn. lang d. h. während 6 Halbwertszeiten der Abfall verfolgt. Zur Erzielung einer größeren Genauigkeit führt Vf. die Messungen mittels eines Plattenkondensators u. Galvanometers bei konstantem Feuchtigkeitsgehalt u. vermindertem Druck (20—40 mm Hg) aus. Letzterer Umstand begünstigt das Erreichen des Sättigungsstromes durch die α-Teilchen, was durch mehrere bei steigender Stromstärke ausgeführte Messungen ständig kontrolliert wird. Das Weitermessen der Präparate im Elektroskop zur Prüfung der Reinheit ergab keine Verlangsamung des Abfalles u. damit die Abwesenheit von RaA. Aus vier Verss. wird als Mittelwert berechnet $\lambda = (3{,}514 \pm 0{,}007) \times 10^{-2}$ Min.$^{-1}$ u. $T = 19{,}72 \pm 0{,}04$ Min. Die Abweichung gegenüber der Best. durch F. v. Lerch $T = 19{,}5$ Min. (Ann. der Physik **20**. 2. 345—54; C. **1906**. II. 411) beträgt 1%. — Zur Best. der Halbwertszeit von *Radium B* mißt Vf. ferner fast drei Stdn. lang den Abfall des durch 15 Stdn. lange Exposition eines Messingbleches in RaEm (ohne Anwendung eines elektr. Feldes zwecks Vermeidung einer ungleichmäßigen Ansammlung der Zerfallsprodukte) erhaltenen akt. Nd. nach Einstellung des Gleichgewichtes (nach weiteren 30 Min.). Der Verlauf der aus drei Verss. erhaltenen Kurven ergibt als Zerfallskonstante von RaB $\lambda = 2{,}587 \times 10^{-2}$ Min.$^{-1}$, u. $2{,}596 \times 10^{-2}$ Min.$^{-1}$ entsprechend $T = 26{,}7$ bezw. 26,8 Min. Zur Berechnung wird von RaEm u. RaA die bekannte, von RaC die neu bestimmte Zerfallskonstante eingesetzt. F. v. Lerch fand $T = 26{,}7$ Min. (l. c.) u. Frau Curie $T = 26{,}8$ Min. (Radioactivité **2**. 322 [1910]; C. **1911**. II. 2. 1755.) (Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**. 150—54.) Erbacher.

C. Gerthsen, *Über die Möglichkeit der Erregung von Röntgenstrahlen durch den Stoß von α- und Kanalstrahlen.* Vf. bespricht die Möglichkeit, Röntgenstrahlen durch den Stoß von α- u. Kanalstrahlen zu erregen u. zieht aus dem vorhandenen Beobach-

tungsmaterial den Schluß, daß die fundamentalen Erhaltungssätze der Mechanik die Anregung von Wellenstrahlung durch den Stoß positiver Teilchen beherrschen. (Ztschr. f. Physik **36**. 540—47. Kiel, Univ.) Becker.

G. Breit, *Ein Korrespondenzprinzip im Comptoneffekt.* Die Änderung der Wellenlänge im Comptoneffekt läßt sich korrespondenzmäßig als ein klass. Dopplereffekt darstellen. Auch die Intensitätsverteilung läßt sich klass. errechnen. Es wird angenommen, daß das korrespondierende klass. Elektron sich in Richtung der gestreuten Quanten bewegt. (Physical Review [2] **27**. 362—72. Department of Terrestrial Magnetism, Carnegie-Inst. of Washington.) Leszynski.

T. L. Eckersley, *Die Comptonstreuung und die Struktur der Strahlung.* Vf. gibt eine Theorie des Comptoneffekts, die, obgleich auf quantentheoret. Boden, davon ausgeht, die Änderung der Wellenlänge als Dopplereffekt zu deuten. Die Durchführung der Rechnung führt zu einer definierten Größe des Vol. eines Lichtquants. (Philos. Magazine [7] **2**. 267—87.) Leszynski.

H. Kircher und **W. Schmitz**, *Energiemessungen an Röntgenstrahlen.* Beschreibung verschiedener Methoden zur Messung der R-Werte. Dabei zeigt sich, daß die Energie, die zur Erzeugung einer Ionisation von 1R notwendig ist, mit abnehmender Wellenlänge des primären Röntgenstrahls stark zunimmt. Im langwelligen Spektrum von 0,5 bis 1,5 Å dagegen ist diese Energie nahezu konstant. Sie beträgt hier 20,5 Volt pro Ionenpaar. (Ztschr. f. Physik **36**. 484—95. Bonn, Univ.) Becker.

Richard Swinne, *Elektronenisomerie und Ausbildung von Röntgenspektren.* Vf. behandelt die Frage der Zuordnung der Quantenzahlen u. der Elektronenbesetzung bei den Zwischenschalenelementen u. gibt eine krit. Übersicht über die bisher geäußerten Gedanken über Elektronenisomerie, d. h. verschiedene Besetzung der peripheren Elektronenanordnungen, wie sie sich im V. verschiedener opt. Terme, im Vorhandensein verschiedener magnet. Zustände, in der Passivierbarkeit u. besonderer katalyt. Wirksamkeit zeigt. Wie aus Abbildungen über die allmähliche Ausbildung der Röntgenspektrenlinien ersichtlich ist, muß sich unvollständige Besetzung von Elektronengruppen im Gang der Energiewerte der betreffenden Röntgenterme spiegeln. Zum direkten Nachweis der Elektronenisomerie ist Ausdehnung der Röntgenmessungen ins Gebiet längerer Wellenlängen erforderlich. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **5**. 80—88. Zentrallab. d. Wernerwerks d. Siemens & Halske A.-G.) Lesz.

Gregor Wentzel, *Eine Schwierigkeit für die Theorie des Kreiselektrons.* Vf. zeigt, daß die Theorie der Kreiselektronen von Goudsmit u. Uhlenbeck (Nature **117**. 264; C. **1926**. I. 2650) zu hohe Werte für die Abschirmungszahlen der Röntgenspektren liefert. Vf. rechnet nach der klass. Störungstheorie, doch ist die Diskrepanz, für die sich kein plausibler Grund angeben läßt, so groß, daß sie sicher auch bei Rechnung nach der Quantenmechanik vorhanden sein wird. (Ztschr. f. Physik **37**. 911—14. München, Inst. f. theor. Physik.) Leszynski.

Edmund C. Stoner, *Röntgentermwerte, Absorptionsgrenzen und kritische Potentiale.* Die aus Röntgendaten erhaltenen Termwerte setzt Vf. für die Elemente *Ti bis Zn* in Beziehung mit den Ergebnissen der Arbeiten über die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten u. der Messungen krit. Potentiale. Die Termwerte entsprechen der Entfernung eines Elektrons zum niedrigsten freien, opt. Niveau. Der Unterschied von den Werten für die vollständige Entfernung eines Elektrons ist für neutrale Atome gering, wächst aber mit der Ladung. Ungedeutete Werte für krit. Potentiale, die sich auch durch mehrfache Stöße nicht erklären lassen, können sich auf geladene Atome beziehen. Messungen krit. Potentiale erlauben keine sicheren Schlüsse auf die Werte der Energieniveaus. (Philos. Magazine [7] **2**. 97—113. Department of Physics, Univ. of Leeds.) Leszynski.

Max Born, *Zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge.* Vorl. Mitt. Es wird die Auffassung entwickelt, daß die Quantenmechanik in der Schrödingerschen Form auch

die Quantensprünge zu beschreiben gestattet. Vf. geht von dem Problem der Wechselwrkg. zwischen einem freien Teilchen (α-Teilchen oder Elektron) u. einem beliebigen Atom aus. Dies Problem enthält bereits alle Schwierigkeiten, die bei der Betrachtung der Emission u. Absorption von Licht auftreten. Die Quantenmechanik beantwortet die Frage nach der Wahrscheinlichkeit für einen vorgegebenen Effekt des Zusammenstoßes, ohne eine Kausalbeziehung zu geben. Vf. geht kurz auf das Problem des Determinismus ein. Prakt. besteht für den Physiker der Indeterminismus. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die enge Verknüpfung von Mechanik u. Statistik eine Revision der thermodynam. statist. Grundbegriffe erfordern wird. Vf. glaubt, daß die Behandlung der Emission u. Absorption von Licht, analog der Behandlung des Stoßproblems, zu einer rationellen Theorie der Dämpfung u. Linienbreite im Einklang mit der Lichtquantentheorie führen wird. (Ztschr. f. Physik **37**. 863—67. Göttingen.) Lesz.

Richard C. Tolman und **Richard M. Badger**, *Eine neue Art der Prüfung des Korrespondenzprinzips auf Grund der Voraussage der absoluten Intensitäten der Spektrallinien.* Mit Hilfe des Korrespondenzprinzips werden die Einsteinschen Absorptionskoeffizienten für die Linien des Rotationsspektrums von HCl berechnet u. mit den gemessenen Werten von Czerny (Ztschr. f. Physik **34**. 227; C. **1926**. I. 310) verglichen. Vff. halten die Übereinstimmung für befriedigend im Hinblick auf die Zahl der gemessenen Größen, die in die Rechnung eingehen. (Proc. National Acad. Sc. Washington **12**. 173—74. Pasadena.) Steiner.

Robert S. Mulliken, *Systematische Beziehungen zwischen Elektronenanordnung und Bandenspektrumstruktur bei zweiatomigen Molekülen.* I.—II. Mitt. I. Vf. versucht die feinere Struktur der Banden durch Übernahme der bei der Multiplettstruktur der Linienspektra gewonnenen Ergebnisse zu verstehen. Die Überlegungen gründen sich auf zwei Annahmen. 1. wird das Kratzer-Pauli-Kramerssche Molekülmodell zugrunde gelegt, 2. eine Forderung von Birge übernommen: daß die Energieniveaus der Molekül-Valenzelektronen in allen wesentlichen Erscheinungen mit denen der Valenzelektronen der Atome übereinstimmen. Die Durchmusterung der bekannten Bandenspektren unter diesen Gesichtspunkten auf ihre wichtigsten Eigenschaften (Ganz- oder Halbzahligkeit der Rotationsquantenzahl, Ausfall von Linien in der Nähe der Kanten, Existenz von P-, Q- u. R-Zweigen, Multiplizität) führen Vf. zur Aufstellung der drei folgenden Postulate: 1. Der Elektronenzustand jedes Mol. kann durch eine Termbezeichnung (^1S, ^2P . . .) charakterisiert werden; ihr ist eine Elektronenquantenzahl j_e zugeordnet, die mit Sommerfelds innerer (Atom-)Quantenzahl j für den gegebenen Termtyp ident. ist. In einigen Fällen hat jedes Atom seine eigene j_e. 2. Die Vektoren j_e sind parallel oder senkrecht zum Vektor m (Kerndrehimpuls). Der Rotationsenergieterm ist nach Kratzer, Kramers u. Pauli berechenbar. 3. Der Gesamtdrehimpuls j ist ganzzahlig für ungerade u. halbzahlig für gerade Moleküle u. genügt dem Auswahlprinzip $\Delta j = 0, \pm 1$.

II. *Die ZnH, CdH und HgH-Moleküle und ihre Spektra.* Vf. wendet seine Postulate für die Systematik der Bandenspektra auf die Spektren von ZnH, CdH u. HgH an. Der Elektronensprung entspricht dem Übergang $^2P_{1,2} — {}^2S$ (Bezeichnung nach Russell u. Saunders, Astrophys. Journ. **61**. 64) wie der Vergleich mit den Dublettaufspaltungen der im period. System vorangehenden Metalle Cu, Ag, Au zeigt. Die molekularen Konstanten der drei Verbb. werden zum Teil neu berechnet u. sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Proc. National Acad. Sc. Washington **12**. 144—51. 151 bis 158.) Steiner.

Robert S. Mulliken, *Systematische Beziehungen zwischen Elektronenstruktur und Bandenspektrumstruktur bei zweiatomigen Molekeln.* III. *Molekelbildung und Molekülstruktur.* (II. vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt im Anschluß an seine vorhergehenden Mitteilungen eine Zusammenstellung der spektralen Daten (Elektronenbahnen, Termbezeichnungen) für 2-atomige, in Entladungsröhren auftretende Molekeln einerseits,

andererseits für die Einzelatome, aus welchen diese Molekeln aufgebaut sind. Es zeigt sich, daß die Elektronenbahnen der letzteren bei der Molekelbildung sich weitgehend verändern; sei es, daß andere spektr. nachweisbare Bahnen der Einzelatome besetzt werden, sei es, daß Ionisierung, d. h. Austausch von Elektronen oder Bewegung der Elektronen auf neuen, beiden Atomen zugeordneten Bahnen erfolgt. Vf. schildert im einzelnen unter Diskussion des spektr. Befundes diese Zusammenhänge für die in Entladungsbahnen nachweisbaren Gebilde *BO*, *CN*, Na_2, *HCl*, *AlH*, *HgH*, *CH* u. schließt hieraus auf die mutmaßliche Elektronenstruktur von Molekeln wie H_2 u. N_2. (Proc. National Acad. Sc. Washington **12**. 338—43.) FRANKENB.

Robert S. Mulliken, *Die Elektronenzustände im Heliummolekül.* Auf Grund der vom Vf. aufgestellten Prinzipien (vgl. vorst. Ref.) wird das Bandenspektrum von He analysiert; die bis jetzt bekannten verschiedenen Elektronenniveaus im He_2 sind in einem Energiediagramm zusammengestellt. Es werden zwei Serien für das Spektrum angegeben, die „Hauptserie" u. die „zweite Serie". Ein Vergleich mit den Elektronenniveaus des He-Atoms zeigt, daß die Terme der Hauptserie den Dublettermen des Atoms, die der 2. Serie den Singulettermen des Atoms parallel gehen. Vf. leitet daraus die Existenz zweier verschiedener Arten von He-Molekülen ab, entsprechend den beiden verschiedenen Atomen. Die Bindung des Mol. ist eine sehr lose, da die Energieniveaus der Elektronen im Molekül denen im Atom sehr ähnlich sind. Weiter spricht hierfür, daß zu jedem Elektronensprung nur ein einziges Band gehört; das Mol. ist zu instabil, um auch nur ein Schwingungsquant in irgendeinem der verschiedenen Elektronenzustände zu besitzen. (Proc. National Acad. Sc. Washington **12**. 158—62.) STEINER.

E. Fues, *Das Eigenschwingungsspektrum zweiatomiger Moleküle in der Undulationsmechanik.* Die Bewegung zweiatomiger Moleküle (Hantelmodell) wird nach der Wellenmechanik SCHRÖDINGERS behandelt. Vf. geht von der Annahme KRATZERS (Ztschr. f. Physik **3**. 289; C. **1921**. III. 1381) über das Potential aus. Die Theorie führt zu dem Auftreten eines kontinuierlichen Spektrums u. zu der Halbzahligkeit der Oszillations- u. Rotationsquantenzahl in den Frequenzen des diskreten Spektrums. Beides wird nach brieflicher Mitteilung KRATZERS von der Erfahrung bestätigt. (Ann. der Physik [4] **80**. 367—96. Zürich, Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

R. Minkowski, *Natürliche Breite und Druckverbreiterung von Spektrallinien.* (Vgl. Naturwissenschaften **13**. 1091; C. **1926**. I. 1506.) Die Durchführung von Verss. an den D-Linien von *Na* ergab für die natürliche Halbweite den Wert 0,62 $Sek.^{-1}$. Die Druckverbreiterung wird von einem Druck des reinen Na-Dampfes von 10^{-2} mm an merkbar; der Verlauf der Absorption ist dann nicht mehr der aus der Dispersionstheorie folgende. (Ztschr. f. Physik **36**. 839—58. Hamburg, Physikal. Staatsinst.) K.W.

Marie Lewitsky, *Der Zeemaneffekt im Palladiumspektrum.* Vf. berichtet von Aufnahmen mit Feldstärken von $36—48 \cdot 10^3$ Gauss. Es wurde stets der transversale Zeemaneffekt beobachtet. Durch ein Kalkspatrhomboeder wurde p- u. s-Komponente getrennt. Die meisten Linien des *Pd*-Spektrums geben in erster Ordnung Triplets, oft mit nicht n. Intensitätsverteilung. In höheren Ordnungen stellen die Triplets eine kompliziertere Zerlegung dar. Ein analoger Befund ergab sich bei den Quadruplets. An einzelnen Tripletpaaren, bei denen es sich um gekoppelte Linien handelt, wurde a. Intensität im Transversaleffekt beobachtet. Für scharfe Triplets ist $\partial \lambda / \lambda^2$ nahezu gleich eins, während dieser Wert für weniger scharfe steigt bis zu einem Wert $> 1,4$ für diffuse Triplets. Ausmessungen komplizierterer Zerlegungen scheinen die Regeln von RUNGE u. RITZ zu befriedigen. (Ann. der Physik [4] **80**. 397—407. Leningrad-Sosnowska, Physik.-Techn. Röntegeninst.) LESZYNSKI.

Wallace R. Brode, *Die Dissoziation von Kaliumjodid und die Absorptionsspektren von Jod und Kaliumjodid.* Das Absorptionsspektrum von *Jod* wird in A., in wss. KJ-Lsg. u. in CCl_4 untersucht. Das Absorptionsspektrum von KJ wird ebenfalls unter

verschiedenen Bedingungen untersucht. Dabei wurde gefunden, daß die Satellitbande im KJ-Spektrum dieselbe Vibrationsfrequenz besitzt wie die erste Bande des Jods in einer KJ-Lsg. Die Bande rührt also von freiem Jod her u. nicht vom KJ; Zusatz von $Na_2S_2O_3$ läßt diese Bande im KJ-Spektrum daher ganz verschwinden. Es ließen sich auf diese Weise in 100 g KJ etwa 0,000 383 g freies Jod feststellen. — Eine Lsg. von Jod in CCl_4 absorbiert sichtbares Licht u. läßt ultraviolettes Licht bis zur Frequenz 1150 f durch, diese Lsg. wird als Lichtfilter empfohlen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1877—82. Washington [D. C.], Bureau of Standards.) Jos.

G. Wolfsohn, *Über das Bogenspektrum des Kupfers bei vermindertem Druck.* Vf. gibt Ausmessungen des *Cu*-Bogenspektrums zwischen 2100 u. 5200 Å.-E. bei n. u. vermindertem (meist zwischen 40 u. 50 mm) Druck. Für eine Reihe von Linien werden die Druckverschiebungen bestimmt. Die von Catalán (Nature **114**. 192; C. **1924**. II. 1559) angegebenen Gesetzmäßigkeiten für den Druckeffekt werden nicht nachgewiesen, dagegen werden die Ansichten von Meggers (Astroph. Journ. **60**. 60; C. **1924**. II. 2008) bestätigt. Die graduelle Verstärkung der Linien im Vakuumbogen gestattet die Unterscheidung von 4 Gruppen. Im Original ist die Konstruktion der Vakuumlampe angegeben, die die Aufgabe lösen mußte, unter den gleichen Bedingungen wie der Bogen in Luft mehrere Stdn. betriebsfähig zu sein. (Ann. der Physik [4] **80**. 415—35. Bonn, Physik. Inst. d. Univ.) Leszynski.

Z. Gyulai, *Zur additiven Färbung von Alkalihalogenidkrystallen.* (Vgl. Ztschr. f. Physik **35**. 411; C. **1926**. I. 1943.) Vf. erzielt additive Färbungen an *NaCl*- u. *KCl*-Krystallen (auch an synthet. hergestellten) nach dem Verf. von H. Rose (Pogg. Ann. **120**. 1 [1863]) durch Erhitzen in Na bezw. K auf Dunkelrotglut. Halbwertsbreiten u. Lage der Maxima in den Absorptionsspektren sowie der Einfluß der Erregung bei den erhaltenen Krystallen stimmen mit den Werten bei durch Röntgenlicht verfärbten Krystallen gut überein. Die Färbung wird nach Ultramkr.-Beobachtungen durch Amikronen verursacht. Das Verf. ist wegen der größeren Stabilität überall dort zu empfehlen, wo die geringe, nicht zu vermeidende Absorption durch kolloide Teilchen nicht stört. (Ztschr. f. Physik **37**. 889—94. Göttingen, I. Physik. Inst. d. Univ.) Leszynski.

Roscoe G. Dickinson und **Miles S. Sherrill**, *Bildung von Ozon durch optisch angeregten Quecksilberdampf.* O_2 von Atm.-Druck, der mit Hg-Dampf gesätt. ist, wird mit der Wellenlänge 2537 Å einer gekühlten Hg-Lampe bestrahlt. Vf. zeigt, daß die durch Einstrahlung angeregten Hg-Atome O_3 zu bilden vermögen. Für den Mechanismus wurden verschiedene Deutungen vorgeschlagen, die aber alle noch unsicher sind. (Proc. National Acad. Sc. Washington **12**. 175—78.) Steiner.

B. Gudden und **R. Pohl**, *Über den scheinbaren Antagonismus kurzer und langer Wellen bei der inneren lichtelektrischen Wirkung.* (Vgl. Ztschr. f. Physik **35**. 243; C. **1926**. I. 1767.) Auf Grund des Befundes von Flechsig (vgl. S. 865), daß Temp.-Erhöhung, Gitterfehler u. Erregung das Absorptionsspektrum in gleicher Weise beeinflussen, kommen Vff. zu einer Deutung der verschiedenen Wirksamkeit langer u. kurzer Wellen bei der lichtelektr.-quantenhaften Lichtabsorption in festen Körpern. Nach dieser Deutung ist der Antagonismus nur ein scheinbarer: Alle Quanten spalten lediglich Elektronen ab. In den unerregten, nur für kurze Wellen empfindlichen Raumelementen des Gitters werden durch Elektronenabspaltung Störungen verursacht, die eine Erweiterung des Spektrums nach langen Wellen bewirken. Für diese Störungen existiert ein von der Temp. abhängiger Höchstwert, bei dessen Überschreitung eine ruckweise Umgruppierung vor sich geht. Diese führt wieder zu einem ungestörten Zentrum, das nicht mehr für längere Wellen empfindlich ist. (Ztschr. f. Physik **37**. 881—88. Göttingen, I. Physik. Inst. d. Univ.) Leszynski.

Lee A. Du Bridge, *Veränderungen in der photoelektrischen Empfindlichkeit von Platin.* Die in der Literatur auftretenden Unstimmigkeiten über das photoelektr.

Verh. von entgasten Pt-Oberflächen bilden für Vf. die Veranlassung einer möglichst systemat. Unters. Es werden Pt-Drähte im höchsten Vakuum durch Erhitzen entgast u. nach der Behandlung auf ihr photoelektr. Verh. geprüft; Erhitzungstemp. wird von 1200—1550° u. Erhitzungsdauer von wenigen Min. bis zu 122 Stdn. variiert. Vf. kommt zu den folgenden Ergebnissen: 1. Sowohl bei kurzen (etwa 3 Stdn.), wie auch bei langen (30 bis zu 150 Stdn.) Erhitzungszeiten nimmt der Photostrom mit steigender Erhitzungstemp. der Vorbehandlung ab u. erreicht einen bestimmten, von Null verschiedenen Grenzwert (Lichtquelle: Quarzquecksilberlampe). 2. Die langwellige Wellenlängengrenze der Empfindlichkeit verschiebt sich durch die Entgasung mehr nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums. Bei unbehandeltem Pt liegt die Empfindlichkeitswelle bei 2482 Å, bei entgastem Pt zwischen 1973 u. 1943 Å. 3. Vf. untersucht ferner den Einfluß der Temp. auf den Photostrom durch seine Messung während der Erhitzung. Es stellt sich hier erst nach etwa 100 Stdn. Erhitzung eine gesetzmäßige Abhängigkeit des Photostromes von der Temp. ein, die sich im untersuchten Temp.-Gebiet von 0—1100° in einer Zunahme des Photostroms äußert. (Proc. National Acad. Sc. Washington **12**. 162—68.) STEINER.

Wilhelm Zimmermann, *Über lichtelektrische Untersuchungen an Flüssigkeitsoberflächen.* Vf. untersucht mit Hilfe einer Hg-Lampe mit Flußspatfenster die lichtelektr. Empfindlichkeit freier Fl.-Oberflächen. H_2O, KCl, NH_4Cl, $NaCl$, NaJ, K_2SO_4, KNO_3, $NaClO_3$, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $NiSO_4$, $FeCl_3$, *kolloidales* $Fe(OH)_3$, $UO_2(NO_3)_2$, NH_4OH, O_3, Br_2, C_2H_5OH, $(C_2H_5)_2O$, C_2H_2, $HCOOH$ u. $HCOH$ werden in wss. Lsg. untersucht u. teils gänzlich unempfindlich, teils nur durch B. fester Oberflächen wirksam gefunden. Ohne B. fester Oberflächen zeigen lediglich $K_4Fe(CN)_6$, $Na_4Fe(CN)_6$ u. $Li_4Fe(CN)_6$ den Effekt. Hier wurde zunächst eine lichtelektr. Ermüdung festgestellt. Diese wurde durch eine kolloidale Beimengung verursacht, die sich in ultrafiltrierten Lsgg. nach einiger Zeit neu bildet, so daß zu ihrer Ausschaltung eine Überflußmethode mit ständiger Erneuerung der Oberfläche benutzt werden mußte. Vf. gibt Kurven für die Konz.-Abhängigkeit der lichtelektr. Wrkg. Der Anstieg ist stärker als linear u. für die drei Salze ist die Wrkg. für gleiche Konzz. nicht sehr verschieden, für das Li-Salz am stärksten, für das K-Salz am schwächsten. Es kann auf einen lichtelektr. wirksamen Bestandteil an der Oberfläche geschlossen werden, dessen Konz. stärker als die Gesamtkonz. steigt. Aus quantitativen Beziehungen kann geschlossen werden, daß als wirksamer Bestandteil undissoziierte Molekeln anzusehen sind, deren Vorhandensein in der äußersten Molekelschicht der Oberfläche anzunehmen ist. Eine festgestellte Beeinflussung des lichtelektr. Effekts durch Kationenzusatz deutet sich so als Zurückdrängung des Dissoziationsgrades. — $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, $Na_4Fe(CN)_6 \cdot 10H_2O$, KJ, KBr, $FeSO_4$, $Na_2Cr_2O_7$, $NaClO_3$, $CuSO_4$ wurden im festen Zustand als lichtelektr. wirksam gefunden, u. zwar nimmt die Empfindlichkeit in der obigen Reihenfolge ab. Von Stoffen, die im festen Zustand wirksam sind, aber nicht in Lsg., ist anzunehmen, daß in ihren Lsgg. die Oberflächenschicht ärmer an undissoziierten Molekeln ist als das Innere. (Ann. der Physik [4] **80**. 329—48. Heidelberg, Radiolog. Inst.) LESZYNSKI.

A. Grumbach, *Über den Ursprung der EK. einer photoelektrischen Zelle, die einen fluoreszierenden Elektrolyten enthält.* Bei der Erklärung der Verss. von RUHE (Philos. Magazine [7] **1**. 532; C. **1926**. I. 2539) ist der Becquereleffekt zu berücksichtigen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1102; C. **1925**. II. 1338). (Philos. Magazine [7] **2**. 313. Nancy, Univ.) LESZYNSKI.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Phyllis Jones und **T. J. Jones**, *Der Einfluß eines Magnetfelds auf den elektrischen Widerstand des Quecksilbers und einiger Amalgame.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **50**. 46; C. **1926**. I. 316). Vff. untersuchen bei Stromstärken von 0,03—1,4 Amp. den Einfluß

eines Magnetfelds von 3000—10000 Gauss auf den elektr. Widerstand des *Hg* unter Verwendung von verschieden geformten Widerstandsgefäßen. Für Gefäßdurchmesser von etwa 1 mm u. für niedrige Stromstärken ist die Widerstandserhöhung ∂R unabhängig von der Stromstärke u. proportional $\mathfrak{H}^2$. Für höhere Stromstärken wird ∂R abhängig von der Stromstärke i u. wird für die Stromstärke 1,4 Amp. proportional $\mathfrak{H}^{1,58}/i^{0,4}$. Unterss. über den Temp.-Einfluß ergeben ein Wachsen der Widerstandserhöhung mit fallender Viscosität. Dies steht in Übereinstimmung mit der Theorie von WILLIAMS (Philos. Magazine [6] **50**. 27; C. **1926**. I. 314), der den Einfluß des Magnetfeldes hydrodynam. erklärt. In zwei gestreckten Widerstandsgefäßen mit Durchmessern von 0,96 bezw. 0,5 mm wurde für kleine Stromstärken die Widerstandserhöhung proportional dem Durchmesser gefunden. In *Bi*- u. *Zn-Amalgamen* ist die Widerstandserhöhung etwas geringer als in reinem Hg, entsprechend der größeren Viscosität der Amalgame. (Philos. Magazine [7] **2**. 176—94. Physics. Lab., Univ. College of Swansea.) LESZYNSKI.

T. I. Edwards, *Spezifischer Widerstand und Leitfähigkeit verdünnter Amalgame bei verschiedenen Temperaturen.* Die Arbeit ist eine Fortsetzung der Unterss. von WILLIAMS (Philos. Magazine [6] **50**. 589; C. **1926**. I. 314). Vf. mißt den spezif. Widerstand von *Hg* zwischen 0 u. 300°, von verd. *Tl-*, *Ge-*, *Sb-*, *Y-* u. *Ce-Amalgamen* bei 300° u. außerdem den des Tl-Amalgams in wechselnden Konzz. bei 13,3 u. 100°. Vf. benutzt eine Brückenschaltung u. hält die Tempp. durch sd. Fll. ein. Der maximale Fehler jeder Messung ist $< 0,0002\ \Omega$. Die Abhängigkeit des spezif. Widerstandes ϱ des Hg von der Temp. t (in °C) ist durch die Formel

$$\varrho_t = \varrho_0\,(1 + 0{,}0_3 8877\,t + 0{,}0_6 977\,t^2 + 0{,}0_9 19\,t^3)$$

gegeben. Der Einfluß der gel. Stoffe auf das Leitvermögen des Hg ist proportional ihren Konzz. Bei Tl fällt der Temp.-Koeffizient der Widerstandserhöhung mit wachsender Konz. Eine Diskussion der Ergebnisse an Hand der Theorie von SKAUPY (Physikal. Ztschr. **21**. 597; C. **1921**. I. 721) deutet darauf hin, daß der Einfluß der gel. Metalle nur von der Zahl der gel. Atome, nicht von ihrer Natur abhängig ist. (Philos. Magazine [7] **2**. 1—21. Univ. Coll. of Swansea.) LESZYNSKI.

Kurt Arndt und **Georg Ploetz**, *Leitfähigkeit und Zähigkeit von geschmolzenem Natrium- und Kaliumhydroxyd.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **110**. 237; C. **1924**. II. 1318). Die Leitfähigkeitsmessungen von geschmolzenem *NaOH* u. *KOH* führen Vff. in einem Ag-Gefäß aus, welches durch einen elektr. Ofen geheizt wird. Als Thermometer diente ein Ag-Ni-Thermoelement. Gemessen wurde die *Leitfähigkeit* von Schmelzen mit verschieden großem Carbonatgehalt, desgl. mit wechselndem Chloridgehalt. Hieraus läßt sich die Leitfähigkeit für reines Alkali ableiten. (NaOH vgl. l. c.). KOH bei 400° 2,52; 450° 2,81; 500° 3,10; 550° 3,40; 600° 3,69. Für reines NaOH beim F. 218° ergibt sich $\varkappa = 2{,}10$; für KOH, F. 364, $\varkappa = 3{,}21$. MgO, Al_2O_3 u. Fe_2O_3 werden von den Schmelzen nicht merklich gelöst, wohl aber CaO u. SiO_2; ihr Einfluß auf die Leitfähigkeit wird tabellar. gebracht. — Die D.D. der Schmelzen bestimmen Vff. mit einem Ag-Senkkörper (NaOH vgl. l. c.): KOH bei 400° 1,717; 450° 1,695; 500° 1,673; 550° 1,651; 600° 1,629; u. berechnen mit ihrer Hilfe die Äquivalentkonzz. u. Äquivalentleitfähigkeiten. Die D. nimmt gradlinig mit der Temp. ab. Der Ausdehnungskoeffizient von geschmolzenem NaOH u. KOH ist auffällig klein. Tabellar. bringen Vff. die D.D. bei Ggw. verschiedener Beimengungen. — Zur Best. der *Zähigkeit* von geschmolzenem NaOH u. KOH verwenden Vff. einen Ag-App., welcher auf dem Capillardurchflußverf. beruht. Als Eichfl. diente geschmolzenes KNO_3. Bei z. B. 400° besitzt reines NaOH die Zähigkeit 0,028; KOH 0,023. Im Temperaturbereich von 350—600° fällt die Zähigkeit mit steigender Temp. erst rasch, dann langsamer. Die Fluidität des NaOH steigt gradlinig mit der Temp., die Kurve des KOH krümmt sich dagegen stark. Wie Verss. zeigen, wird die Zähigkeit der Schmelzen durch Zusätze von Chlorid, SiO_2 u. CaO nur wenig verändert.

— Vergleicht man die spezif. Leitfähigkeit verschiedener geschmolzener Na- u. K-Salze miteinander, so zeigt es sich, daß die Leitfähigkeit der Na-Salze ca. $1^1/_2$-mal so groß ist, wie die der entsprechenden K-Salze. Der Quotient der Leitfähigkeit Na : K beträgt im Mittel 1,6, nur die Fluoride u. Hydroxyde machen eine Ausnahme mit 1,1. Auch die Äquivalentleitfähigkeit der Na-Verbb. ist größer, als die der K-Verbb., die Fluoride u. Hydroxyde fallen auch hier aus der Reihe. Für geschmolzenes NaOH u. KOH gilt bei 400° die Waldensche Regel, daß das Prod. aus Äquivalentleitfähigkeit u. Zähigkeit konstant ist. — Vergleicht man die Leitfähigkeit der Schmelzen verschiedener Salze mit der Grenzleitfähigkeit ihrer wss. Lsgg., so zeigt es sich, daß die zueinander gehörigen Werte von derselben Größenordnung sind. Dieses steht im Einklang mit der Annahme, daß die geschmolzenen starken Elektrolyte vollkommen dissoziiert sind. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 439—55.) ULMANN.

Richard Lorenz und **J. Westenberger**, *Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 32. Grenzwertbestimmungen des Leitvermögens der Ionen von KCl, LiCl, NaCl, NaBr, KJ.* (31. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150**. 304; C. **1926**. I. 2542.) Vff. führen außer bei den früher behandelten Salzen *KCl* u. *LiCl* die Zerlegung des Leitvermögens auch bei *NaCl, KBr* u. *KJ* in das Ionenleitvermögen durch, obgleich die Überführungszahlen hier nicht ausführlich genug vorliegen, so daß die Zerlegung nicht „primär" ausführbar ist. Zusammenfassend bringen Vff. eine Tabelle der gefundenen Werte, als die angeglichendste gemäß dem Stande der besten Leitfähigkeitsbestst. u. der besten Überführungszahlen, wobei der Ausgleich unter Zugrundelegung der Theorie des Ionenleitvermögens von P. HERTZ u. der sich daraus ergebenden Theorie des Leitvermögens ausgedrückt durch die Beziehung der B-Konstanten nach R. LORENZ ausgeführt wurde. Bei S = 0 wird gefunden: μ_0 (KCl) 130,027; μ_0 (KBr) 132,175; μ_0 (NaCl) 109, 114; μ_0 (LiCl) 99, 113; μ_0 (KJ) 130, 818; u_0 (K) 65, 353; u_0 (Na) 44, 140; u_0 (Li) 34,439; v_0 (Cl) 64, 674; v_0 (Br) 66, 822 u. v_0 (J) 65, 464. Die für das Ionenleitvermögen berechneten Werte gehorchen der Formel von P. HERTZ, hierbei ist die universelle Konstante $A = 18{,}95$ gesetzt. Die Ionenleitvermögen folgen dem Additivitätsgesetz. Ein Vergleich der berechneten Leitfähigkeitswerte von KCl, KBr, NaCl u. LiCl mit den von KOHLRAUSCH gefundenen, ergibt befriedigende Übereinstimmung. Diese Werte haben weiter die Eigenschaft der der Formel von P. HERTZ nachgebildeten Formel für das Leitvermögen eines Salzes $\mu = \mu_0 - 1/B \cdot F(A \cdot S^{1/3})$ zu gehorchen. Hierbei ist wiederum die Konstante A als universell zugrundegelegt. Dies aber ergibt, wie R. LORENZ (Raumerfüllung u. Ionenbeweglichkeit [1922], S. 171) gezeigt hat, die Gültigkeit der Beziehung $B = B_1 \cdot B_2/(B_1 + B_2)$, weil diese Beziehung die Brücke schlägt zwischen der Anwendung der Formel von P. HERTZ über das Ionenleitvermögen auf das Leitvermögen eines Salzes unter der Voraussetzung, daß die A-Konstante universell ist. Aus ihren Unterss. schließen Vff., daß auf dem Gebiete des Ionenleitvermögens die Formel von P. HERTZ an Leistungsfähigkeit zur Zeit unübertroffen dasteht. [NaBr in der Überschrift u. auch nachher noch einmal muß wohl KBr heißen. Der Referent.] (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 144—59. Frankfurt a. M., Univ.) ULMANN.

L. F. Gilbert, *Bemerkungen über die Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten.* Zusammenstellung der gegenwärtigen Kenntnisse vom Wesen der DEE., von Temp.- u. Druckabhängigkeit u. von den Beziehungen zu anderen physikal. u. chem. Eigenschaften. (Science Progress **21**. 57—73. London, Univ. Coll.) LESZYNSKI.

Linus Pauling, *Zur Quantentheorie der Dielektrizitätskonstanten von Chlorwasserstoff und ähnlichen Gasen.* Im Anschluß an die von PAULI entwickelte Theorie behandelt Vf. den Temp.-Koeffizienten der DE. von Dipolgasen in größerer Allgemeinheit u. unter Benutzung halbzahliger Quantenzahlen. Die Übereinstimmung mit den Experimenten von ZAHN (Physical Review **1924**. 400; C. **1925**. I. 465) an HCl, HBr, HJ

ist besser als bei der klass. Theorie, aber noch nicht befriedigend. (Physical Review [2] **27**. 568—77.) CASSEL.

C. T. Zahn, *Das elektrische Moment von CO_2, NH_3 und SO_2.* Nach der angegebenen Methode (Physical Review **24**. 400; C. **1925**. I. 465) werden die DEE. von sorgfältig gereinigtem CO_2, NH_3 u. SO_2 bei Atmosphärendruck u. zwischen 300—400° u. dem Kp. bestimmt. Die Ergebnisse lassen sich ebenso wie die früheren nach der Gleichung von DEBYE (l. c.) darstellen. Von JONA (Physikal. Ztschr. **20**. 14; C. **1919**. I. 326) beobachtete Anomalien werden nicht gefunden. Die vom Vf. errechneten Werte für das elektr. Moment der Moll. zeigen gegenüber den Werten JONAS Abweichungen von 7% Die Anomalien JONAS dürften nicht auf Assoziation, sondern auf Oberflächeneffekte an den Kondensatorplatten zurückzuführen sein. Die Werte für das elektr. Moment sind in elektrostat. c.g.s.-Einheiten für CO_2, NH_3 u. SO_2 bezw. 0,06, 1,44 u. $1{,}611 \cdot 10^{-18}$. (Physical Review [2] **27**. 455—59. Princeton Univ.) LESZYNSKI.

W. Sucksmith, *Die magnetischen Suszeptibilitäten einiger Alkalien.* Vf. mißt nach der Methode von FARADAY die Suszeptibilitäten von festem u. fl. *Na, K, Rb* u. *Cs* bei Tempp. von 0—500°. Die Messung des ungleichförmigen Feldes wird durch Eichverss. mit W., dessen Suszeptibilität hinreichend genau bekannt ist, umgangen. Die Temp.-Kurven zeigen für die festen Körper einen Anstieg mit steigender Temp.; beim F. folgt ein plötzlicher Abfall u. danach wachsen die Suszeptibilitäten der fl. Körper wieder stetig mit steigender Temp. bis zu den Werten + 0,62, + 0,53 u. $+ 0{,}11 \cdot 10^{-6}$ bezw. für Na, K u. Rb bei 500°, u. bis zu dem Werte $- 0{,}02 \cdot 10^{-6}$ für Cs bei 300°. Wird jedem der Körper im Dampfzustand ein Bohrsches Magneton zugeschrieben, würde dies beim Kp. die Werte 14,2, 9,2, 4,2 u. $3{,}0 \cdot 10^{-6}$ ergeben, also zwischen 500° u. dem Kp. einen starken Anstieg verlangen. (Philos. Magazine [7] **2**. 21—29. Bristol, Univ.) LESZYNSKI.

Masuo Kawakami, *Die spezifische Wärme der Eisen-Nickellegierungen.* Vf. stellte die spezif. Wärme von Fe-Ni-Legierungen zwischen 30 u. 300° durch Messungen fest. Die Legierungen wurden verschiedener Wärmebehandlung unterzogen, u. zwar 1. ausgeglüht, 2. ausgeglüht u. in fl. Luft abgekühlt, 3. aus geglüht u. in W. abgeschreckt. Die erhaltenen Werte wichen bei den verschiedenen Strukturen stark voneinander ab; die Ergebnisse sind in Kurven zusammengestellt. (The Science Reports of the Tôhoku Imp. Univ. **15**. 251—62. Sendai, [Japan].) LÜDER.

E. Lange und **F. Dürr**, *Lösungs- und Verdünnungswärmen von Salzen von großer Verdünnung bis zur Sättigung.* II. *Lithiumchlorid.* (I. vgl. WÜST u. LANGE, Ztschr. f. physik. Ch. **116**. 161; C. **1925**. II. 1415.) Mit Hilfe des früher beschriebenen adiabat., elektr. Calorimeters, an welchem einige Verbesserungen vorgenommen sind, bestimmen Vff. die Lösungs- u. Verdünnungswärmen von *LiCl* im gesamten bei 25° zugänglichen Konz.-Gebiet. $L_s = +4624$; $\Lambda_s = +600$ u. $\Phi_s = +1441$ ($s = 35{,}85$). Die Resultate werden tabellar. u. graph. gebracht. Die Unsicherheit der zwischen +8765 u. +600 cal./Mol. liegenden Lösungswärmen beträgt ca. 15 cal., die der Verdünnungswärmen bis zu 10 cal. Aus den gleichzeitig auf ca. 2 Promille genau gemessenen spezif. Wärmen der LiCl-Lsgg. brechnen Vff. die zugehörigen Temperaturkoeffizienten der Wärmetönungen. Aus den gemessenen Werten ersieht man, daß die Abhängigkeit der Lösungswärmen des LiCl von der Konz., der des HCl erheblich ähnlicher ist, als der entsprechenden der Na- u. K-Salze. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 361—84. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) ULMANN.

Pieter Eduard Verkade und **Jan Coops**, *Die Verbrennungswärme von Salicylsäure Eine Erwiderung an E. Berner*). Die Vff. halten ihre Zahl für die *Verbrennungswärme von Salicylsäure* gegenüber BERNER (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2747; C. **1926**. I. 2023) aufrecht u. stützen sie durch neue Verss.; auch haben ROTH-LASSÉ (Ztschr. f. Elektrochem. **30**. 607; C. **1925**. I. 992) u. SWIETOSLAWSKI-PILLICH (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 84; C. **1925**. I. 2914) fast ident. Zahlen (5241—5242 cal/g)

gefunden. Weiteres Umkrystallisieren eines der früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas **43**. 54; C. **1924**. II. 1244) benutzten Präparate mit verschiedenen Lösungsmm. ändert die Verbrennungswärme nicht, Vff. finden mit Berners Präparaten ebenfalls 5241 bis 5242; sie verbrennen bei 19,5° Mitteltemp. in einer V_2A-Bombe mit O_2 von 35 Atm. u. einem Ag-Calorimeter von 2600 g W.-Beschickung. Die Eichungsresultate werden mitgeteilt. Der neue Mittelwert ist 5241,7 cal/g. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1437—43. Rotterdam, Handelshochsch.) W. A. Roth.

Shinroku Mitsukuri und **Kenji Hara**, *Die Schmelzwärme von Äther, Methyl- und Äthylalkohol.* Mittels eines in einer früheren Arbeit (vgl. S. 546) beschriebenen App. bestimmen Vff. die Gefrierpunktserniedrigung für A., Ä. u. CH_3OH u. berechnen daraus folgende Werte für die Schmelzwärme: Ä. 1400 cal., A. 650 cal., CH_3OH 600 cal. (The Science Reports of the Tôhoku Imp. Univ. **15**. 205—08. Lab. der Theoret. Chem.) Rakow.

Jean Barbaudy, *Der Joule-Thomsoneffekt bei der Ausdehnung der Gase.* Zusammenfassender histor. Bericht über den Joule-Thomsoneffekt u. seine Anwendungen zur Verflüssigung von Gasen unter Berücksichtigung auch der neueren Literatur. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **37**. 325—32.) Cassel.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

P. P. de Weimarn, *Einige fundamentale Prinzipien meiner Theorie des kolloidalen Zustandes.* Als Nachtrag zu Rev. gén. des Colloides **2**. 196; C. **1924**. II. 2453) wird der dort irrtümlich nicht abgedruckte Text zu den Kurven u. Bildern über Löslichkeit u. Krystallform von Ndd. wiedergegeben. (Rev. gén. des Colloides **4**. 108—11. Osaka, Dispersoidolog. Inst.) Lasch.

Felix Ehrenhaft und **Emanuel Wasser**, *Bestimmung von Größe und Gewicht einzelner submikroskopischer Kugelteilchen von der Größenordnung $r = 4 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-6}$ cm, sowie die Herstellung von reellen Bildern submikroskopischer Teilchen durch Verwendung von ultraviolettem Licht.* Messungen im Ehrenhaftkondensator (Plattendurchmesser 9 cm) mit der Beleuchtungsapertur 0,3 u. der Beobachtungsapertur 0,3 ergeben für K_2HgJ_4-Tröpfchen (Thouletsche Lsg.) ein reguläres Widerstandsgesetz u. für die Radien Größen von $4 \cdot 10^{-5}$ bis $1,2 \cdot 10^{-5}$ cm. Für die Messungen an kolloidalem *Au* erwies es sich notwendig, durch mikrophotograph. Aufnahmen die Kugelform der Teilchen zu beweisen. Au-Teilchen wurden nach Messung im Kondensator abgefangen u. mit der Köhlerschen Optik (Monochromatobjektiv, Brennweite 1,7 mm, Apertur 1,25, 1500-fache Vergrößerung) unter Verwendung der Cd-Linie 275 $\mu\mu$ aufgenommen. Es wurde für die Au-Teilchen ebenso wie für *Se*- u. *Hg*-Teilchen die Kugelform bestätigt. Die Radien der Au-Teilchen lagen zwischen $2 \cdot 10^{-5}$ u. $5 \cdot 10^{-6}$ cm. — Durch die Bestimmung des Widerstandsgesetzes auf rein mechan. Wege ergibt sich, wie Vf. an anderer Stelle ausführlicher ausführen wird, ein einwandfreier Beweis für die Existenz der Subelektronen. (Philos. Magazine [7] **2**. 30—51. Wien, Univ.) Leszynski.

M. A. van Herwerden, *Umkehrbare Gelbildung und Fixation.* An biolog. Objekten werden umkehrbare Gelbbildungen durch Einw. schwächerer Reagenzlsgg. (z. B. von Essigsäure, Formalin, $HgCl_2$) geschildert u. gezeigt, daß die Erscheinung als Zwischenstufe auf dem Wege zur nicht umkehrbaren Koagulation des Protoplasmas, nämlich der Fixation, liegt. In der Gelphase liegen die Micellen der Kolloide stark hydratisiert in Gruppen vereinigt, wobei das Dispersionsmittel in ultramkr. feinen Kanälchen zwischen die hydratisierten organ. verbundenen Micellen eindringt. Wenn die Grenze der Umkehrbarkeit noch nicht überschritten (Zeitfrage!), kann oft durch einfaches Schütteln die fl. Phase wiederhergestellt werden. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **70**. II. 245—54. Utrecht, Univ.) Groszfeld.

H. Freundlich und **A. Rosenthal**, *Über die Geschwindigkeit der Sol-Gel-Umwandlung von konzentrierten Eisenoxydsolen.* Konzentrierte Fe_2O_3-*Sole* erstarren bei

geeigneten Elektrolytkonzz. zu pastenartigen Gelen, die thixotrop sind, d. h. man kann sie durch bloßes Schütteln wieder zu einem Sol verflüssigen, dieses wandelt sich mit einer bestimmten Umwandlungsgeschwindigkeit in ein thixotropes Gel zurück. Vff. messen diese Umwandlungszeiten u. damit die Umwandlungsgeschwindigkeiten. (Vgl. PAINE u. EVANS, Trans. Faraday Soc. **19**. 649; C. **1924**. II. 2126.) Die Umwandlungsgeschwindigkeit wird durch die Ggw. von *Aminosäuren*, wie Glykokoll, Alanin u. a., stark herabgesetzt. (Vgl. FREUNDLICH u. ROSENTHAL, Kolloid-Ztschr. **37**. 129; C. **1925**. II. 2249). Die Wrkg. der Aminosäuren beruht nach Vff. wohl darauf, daß sie Komplexe an der Oberfläche der Fe_2O_3-Teilchen bilden. Die zur Komplexbildung stärker neigenden α-Aminosäuren wirken demgemäß stärker verflüssigend als die Säuren, bei denen NH_2- u. COOH-Gruppen weiter voneinander entfernt sind. Dieser Unterschied tritt deutlich beim Vergleich der α-Aminoisovaleriansäure u. der δ-Amino-n-valeriansäure hervor. Ein glykokollhaltiges Sol zeigt eine merklich höhere kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit als ein glykokollfreies. Vorausgesetzt, daß die Zähigkeit u. die DE. nicht eingreifend durch die Aminosäuren verändert werden, könnte man hieraus auf ein größeres ζ-Potential der Teilchen im glykokollhaltigen Sol schließen. Diese Umstände könnten die Ursache der verflüssigenden Wrkg. der Aminosäuren sein. Bei Ggw. von Aminosäuren in geeigneter Konz. läßt sich die Umwandlungsgeschwindigkeit des Fe_2O_3-Sols bis zu sehr hohen Elektrolytkonzz. verfolgen, bei denen sonst die Umwandlung unmeßbar rasch erfolgt. Vff. finden, daß auf ein Gebiet niedriger Elektrolytkonz., in dem die Umwandlungsgeschwindigkeit stark mit dem Elektrolytgehalt anwächst, ein Gebiet hoher Elektrolytkonz. folgt, in dem die Umwandlungsgeschwindigkeit einen konstanten maximalen Wert erreicht. Die Umwandlungsgeschwindigkeit gleicht also völlig der Koagulationsgeschwindigkeit, sie läßt sich auch durch ähnliche Formeln wiedergeben:

$$k_u = \Delta_u \left[v_k e^{-v^2_k} + \frac{1}{2}\sqrt{\pi} - \int_0^{v_k} e^{-v^2} d v \right] \text{ u. } v_k = \lambda_u - \gamma_u c$$

(k_u = Umwandlungsgeschwindigkeit; c = Elektrolytkonz.; v_k = eine bestimmte krit. Größe, die für das Eintreten der Verfestigung des Sols maßgebend ist; Δ_u, λ_u u. γ_u sind Konstanten). Kolloide, wie Stärke u. Dextrin, setzen gleichfalls die Umwandlungsgeschwindigkeit herab, aber nur um ca. 40% bei noch verwendbaren Konzz. Andere hydrophile Kolloide, wie Agar, Gelatine u. Saponin, wirken sensibilisierend, sie erhöhen die Umwandlungsgeschwindigkeit. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 463—83. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst.) ULMANN.

H. Freundlich und **Vera Birstein**, *Über das Gelten der Traubeschen Regel bei der Koagulation hydrophober Sole.* Bei der Koagulation von *As_2S_3-Sol* durch *NH_4Cl, Äthylamin-, Diäthylamin-, Triäthylaminchlorhydrat* u. *Tetraäthylammoniumchlorid* tritt beim Anstieg in der homologen Reihe starke Abnahme des Koagulationswertes γ ein; der Aktivitätsfaktor γ_n / γ_{n+1} ist ca. 3. Verss. an *Fe_2O_3-Sol* u. *Na-Formiat, -Acetat, -Propionat, n-Butyrat, -n-Valerianat, -n-Capronat* ergeben bis Na-Propionat nur unbedeutende, aber von Na-Propionat bis Na-Capronat deutliche, der Traubeschen Regel folgende Änderungen von γ; γ_n/γ_{n+1} = ca. 2. Die koagulierende Wrkg. von *Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, n-Valeriansäure, n-Capronsäure* auf *Au-Sol* nimmt mit wachsendem Mol.-Gew. zu, aber nicht so stark u. regelmäßig, wie der Traubeschen Regel entspricht. *Fumarsaures Na* hat gegenüber Fe_2O_3-Sol einen erheblich kleineren Koagulationswert als *maleinsaures Na*, Salze, deren hydrophile Gruppen zueinander in o-Stellung stehen, koagulieren vielfach schwächer, als solche, bei denen sich diese Gruppen in m- oder p-Stellung befinden (Beispiele: o-, m- u. p-*nitrobenzoesaures Na, phthalsaures, tere-* u. *isophthalsaures Na*). — Aus der

Gültigkeit der Traubeschen Regel für die Elektrolytkoagulation des As_2S_3- u. Fe_2O_3-Sols wird geschlossen, daß der Vorgang weitgehend von capillarchem. Einflüssen geregelt wird. (Kolloidchem. Beihefte **22**. 95—101. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm Inst. für physikal. Chemie u. Elektrochemie.) KRÜGER.

H. V. Tartar und **Carl Z. Draves**, *Ein Beitrag zur Fällung von Mastixsuspensionen.* Vf. untersucht den Einfluß, den die verschiedene Dispersität eines *Mastixsoles*, die Konz. u. die Art des Soles auf die Menge des zur Koagulation notwendigen KCl auszuüben imstande ist, u. zwar unter besonderer Berücksichtigung der $[H^{\cdot}]$. Die Darst. des Soles erfolgte in der üblichen Weise mit Hilfe alkoh. Lsgg. von pulverisiertem oder natürlichem Mastix, die zwecks Erzeugung verschiedener Dispersion mit verschiedener Geschwindigkeit in das W. einfließen gelassen wurden. Die so hergestellten Sole wurden erst 4 Wochen nach dem Ansetzen benutzt, u. zwar auch nur der oberste Teil des Soles. Die Koagulation mit KCl erfolgte nach dem Zusatz u. gutem Durchschütteln im Thermostaten bei 25°; nach 24 Stdn. wurde der Erfolg beobachtet. War es noch zweifelhaft, ob die Flockung vollständig war, so wurde die Probe zentrifugiert. Die Best. der $[H^{\cdot}]$ erfolgte sowohl in der Lsg., die noch das Koagulum enthielt, als auch in der bereits abgesetzten Lsg. mit Hilfe der üblichen Brückenschaltung. Es ergab sich, daß der p_H-Wert des unbehandelten Soles nicht wesentlich verschieden war von dem des behandelten Soles, zumal die Meßgenauigkeit nicht mehr als 0,03 p_H betrug. Es konnte aber festgestellt werden, daß die $[H^{\cdot}]$ bei der Flockung im umgekehrten Verhältnis zur anzuwendenden KCl-Menge steht, d. h. je saurer die Lsg., je weniger KCl ist erforderlich. Hierauf hat nur die Art des Soles einen gewissen Einfluß, nicht aber oder nur indirekt ist die Konz. u. die Dispersität von Bedeutung. Die Säure des Mastixsoles ist bedingt durch freie organ. Säure, was durch Dialyse, durch Ultrafiltration u. durch Verdünnung festgestellt wurde. Bei Flockungen mit HCl zeigten sich keine Unterschiede; es flockten die Sole gleicher Art bei demselben p_H-Wert aus. Die zur Flockung notwendigen KCl-Werte bei verschiedenem p_H liegen auf einer geraden Linie, u. zwar so weit wie die Kurve zwischen $p_H = 2,4$ u. 5,0 liegt. Da die verschiedenen Mastixsole auch verschiedene p_H-Werte aufweisen, so liegen die entsprechenden Kurven fast parallel zueinander. (Journ. Physical Chem. **30**. 763—76. Washington, Seattle, Univ.) HAASE.

Herman M. Burns und **John K. Wood**, *Die Absorption von Methylenblau durch Zinkoxyd.* Vff. untersuchen frischgefällte Zinkoxyde mit $p_H = 8,5$; 8,3; 7,8; 7,4; 7,2 u. 6,5 auf ihre Absorptionsfähigkeit von Methylenblau ohne Zusatz u. bei Ggw. von Phosphat u. vergleichen den Einfluß der Phosphat- u. H-Ionen auf die Absorption. (Journ. Soc. Dyers Colourists **42**. 210—12. Manchester, Univ.) BRAUNS.

William C. Bray und **Hal D. Draper**, *Kapillare Kondensation und Absorption.* Vff. untersuchen die Adsorption von W.-Dampf an feinkörnigen Pulvern von *CuO*, MnO_2 u. Gemischen dieser Oxyde. Die Messungen werden bei 25° ausgeführt. Während die von den Oxyden aufgenommenen W.-Mengen gering bleiben u. immer schwächer mit steigendem W.-Dampfdruck anwachsen, tritt eine jähe Zunahme der adsorbierten W.-Mengen ein, sobald der Dampfdruck etwa den halben Wert des für diese Temp. gegebenen Sättigungsdruckes überschreitet. Von diesem Schwellenwert ab werden 85—90% des überhaupt aufgenommenen W. noch adsorbiert. Dieser Effekt ist zweifellos einer Kondensation des Dampfes in den Kapillaren des Adsorbens zuzuschreiben, während bei den niedrigeren Drucken sich uni- oder multimolekulare Schichten bilden. Besonders augenfällig ist die Überlagerung dieser beiden Effekte, wenn man x/m ($x =$ adsorbierte Menge, $m =$ Gew. des Adsorbens) als Funktion von log $x/m/p$ aufträgt. Mittels Betrachtungen über die Oberflächenenergie wird der Radius der Kapillaren errechnet; er ergibt sich zwischen den Grenzen von 15 bis $150 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Kondensations-Druckkurve verläuft entsprechend der statist. Verteilung der Porendurchmesser. Vf. ist der Ansicht, daß eine Adsorption stets

notwendigerweise der Porenkondensation vorangehen muß. (Proc. National Acad. Sc. Washington. **12**. 295—99. California, Univ.) Frankenburger.

B. Anorganische Chemie.

Robert Schwarz, *Das Siliciumdioxyd und seine Hydrate.* Vf. stellte gut definierte *Kieselsäurehydrate* her, indem er nicht von gefällten Gelen, sondern von festen, krystallisierten Alkalisilicaten ausging, die durch starke Säuren zers. wurden. Es entstehen pulverförmige, wasserarme Prodd., die sich von den Gelen weitgehend unterscheiden. Ein Teil des W. läßt sich durch Alkohol oder Aceton entfernen. Das zurückbleibende W. steht zum SiO_2 in stöchiometr. Verhältnis. Entsprechend der Zus. des Silicats entstehen Metakieselsäure H_2SiO_3, Dikieselsäure $H_2Si_2O_5$, Granatsäure $H_4Si_3O_8$ oder Trisäure $H_2Si_3O_7$. Die Verss. wurden gestützt durch Messung des zu jeder Temp. gehörenden Wasserdampfdrucks u. durch isothermalen Abbau. Die Entwässerungskurven zeigen bei der Zus. der betreffenden Hydrate scharfe Knickpunkte. Die Zers. der Säuren geht nicht allmählich, sondern stufenweise vor sich. Die Metasäure geht bei 45° in die Disäure u. in Übereinstimmung mit der primär aus den Silicaten dargestellten Säure bei 80° in die Trisäure über. Alle Säuren sind Pulver, nur die aus Orthosilicaten dargestellte Orthosäure ist eine echte Gallerte mit 95% u. mehr W. Ihre Entwässerung gibt unscharfe Bilder, aber die Existenz eines Metasilicates ist wahrscheinlich. Durch Messung des Hydrolysengrades von Silicatlsgg. wurde erkannt, daß die Hydrolyse weitgehend, aber nicht vollständig ist. Die Ggw. von Kieselsäureionen in diesen Lsgg. wurde auch durch B. der betreffenden Ag-Silicate durch Fällung bewiesen. Auf das Orthosilicat ist diese Beobachtung nicht anwendbar. (Keram. Rdsch. **34**. 409—11. Freiburg i. B.) Salmang.

Gunnar Hägg, *Untersuchungen über Silicate.* III. *Die Hydrolyse der Natriumsilicate.* (II. vgl. K. A. Vesterberg, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **110**. 48; C. **1920**. III. 74.) Vf. zeigt durch Best. der Hydroxylionenkonz. von *Na-Silicatlsgg.*, sowie durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung solcher Lsgg., daß die einzigen Na-Silicate, die in wss. Lsg. existieren, das Metasilicat Na_2SiO_3 u. das Disilicat $NaHSiO_3$ sind. Alle anderen Lsgg. enthalten, in der Reihe ihrer Acidität aufgerechnet, Mischungen von $x\,Na_2SiO_3 + y\,NaOH$, $x\,Na_2SiO_3$ oder $NaHSiO_3$ + kolloidale Kieselsäure. Verss. zeigen, daß bei der Hydrolyse von Na_2SiO_3 nahezu ausschließlich $HSiO_3^-$-Ionen entstehen, die nicht kolloidal ausfallen. Die Hydrolyse von $NaHSiO_3$ ist gering; ob die dabei entstehende H_2SiO_3 kolloidal ist oder nicht, ließ sich nicht entscheiden. **Ist H_2SiO_3 nicht kolidal, so enthalten nur die Lsgg., welche saurer als 1 : 2 sind, Kolloide.** Ist H_2SiO_3 kolloidal, so enthalten die Lsgg., die mehr alkal. als 1 : 1 sind, nur sehr geringe Mengen von Kolloiden, die Lsgg. zwischen 1 : 1 u. 1 : 2 eine etwas größere Menge, die mit dem Kieselsäuregehalt ansteigt, u. die Lsgg., die saurer als 1 : 2 sind, große Mengen von Kolloiden. — Die erste Dissoziationskonstante ist bei nicht kolloidaler H_2SiO_3 von der Größenordnung 10^{-9}, die zweite von 10^{-13}. Bei kolloidaler H_2SiO_3 bedeuten diese Werte nur die scheinbaren Dissoziationskonstanten, die u. a. von der Löslichkeit der Metakieselsäure abhängig sind. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 21—41.) Stockholm, Univ.) Ulmann.

Charles A. Kraus und **Earle F. Whyte**, *Eine Untersuchung der Oxyde von Kalium und Natrium.* Vff. untersuchen die Oxydation von *K* u. *Na* in fl. HN_3, indem durch die Lsg. ein Strom von O_2 geleitet wurde. Das Vol. des absorbierten O_2 wurde gemessen u. das Gewicht der Reaktionsprodd. bestimmt. Der Endpunkt der Rk. wurde durch das Verschwinden der blauen Farbe der Lsg. angezeigt, welche charakterist. für die Lsg. der Metalle ist. Hinterher wurde noch O_2 in die Lsg. geleitet, bis keine Absorption mehr stattfand. Die Unters. ergab, daß bei langsamer Oxydation von K

in fl. NH_3 zuerst KOH u. KNH_2 gebildet wird. Bei weiterer Oxydation liefert KNH_2 KOH u. KNO_2. Bei der schnellen Oxydation von K in fl. NH_3 entsteht zuerst K_2O_2, das weiter zu K_2O_4 oxydiert wird. Das in der Literatur häufig angegebene K_2O_3 entstand in fl. NH_3 nicht. Die langsame Oxydation von Na in fl. NH_3 entspricht ganz der des K. Bei der schnellen Oxydation von Na entsteht Na_2O_2 u. auch kein Na_2O_3. — Vff. untersuchen ferner die *Dissoziation* von K_2O_4 bei höheren Tempp. Im Vakuum beginnt die Dissoziation bei 300°. Bei Berührung mit Glas wird als Endprod. der Dissoziation K_2O gefunden. Im Aluminiumgefäß entspricht das Endprod. dagegen der Formel K_2O_3. Die Dissoziation ist reversibel, aber die Drucke scheinen von dem O_2-Gehalt der festen Phase abzuhängen. — Bei Ggw. von Feuchtigkeit gibt K_2O_4 schon zwischen 100 u. 200° O_2 ab. Unter diesen Bedingungen ist die Zers. irreversibel. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1781—90. Providence [R. I.].) Josephy.

Peter P. Budnikow, *Eine mikrochemische Untersuchung des Gipses.* (Vgl. Tonind.-Ztg. **50**. 99. 123; C. **1926**. I. 2034.) Betrachtungen zu Mikrophotographien von *Gips* verschiedener B. u. unter verschiedenen Bedingungen. (Ztschr. f. anorg .u. allg. Ch. **155**. 141—43. Charkow, Technolog. Inst.) Ulmann.

Genské Takahashi, *Das Gleichgewicht zwischen Austenit und den Kohlenoxyden.* Vf. ließ bei verschiedenen Tempp. ein Gemenge von *CO* u. CO_2 auf *Austenit* wirken u. stellte bezüglich der entstehenden Gleichgewichte folgendes fest: Der C-Gehalt des Austenits vermindert sich in einem Gemisch von gegebener CO/CO_2-Konz. mit steigender Temp. Ebenso steigt mit zunehmender Temp. der CO-Gehalt der Gasmischung gegenüber einem Austenit mit konstantem C-Gehalt. Fügt man bei konstanter Temp. dem Gleichgewicht CO zu, so steigt der C-Gehalt des Austenits bis zur Ausscheidung von Fe_3C. Der CO-Gehalt des Gases im Gleichgewicht mit Austenit u. Cementit steigt mit zunehmender Temp. Befindet sich jedoch an Stelle des Fe_3C gewöhnliches α-Fe, so tritt naturgemäß eine Verringerung von CO ein. Besteht schließlich der feste Körper aus Austenit u. FeO, so tritt mit zunehmender Temp. eine Abnahme des Austenit-C-Gehaltes u. Zunahme an CO ein. (The Science Reports of the Tôhoku Imp. Univ. **15**. 157—75. Sendai [Japan].) Lüder.

Julius Meyer und **Walter Gulbins**, *Über die Autoxydation des Manganhydroxyds.* (Vgl. Meyer u. Nerlich, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **116**. 117; C. **1921**. III. 932.) Vff. untersuchen die Autoxydation der Lsgg. von *kolloidalem Manganohydroxyd*, $Mn(OH)_2$, die sich in Ggw. von Schutzkolloiden, z. B. Gelatine, von einiger Beständigkeit erhalten lassen. Bei der Autoxydation durch Luft in alkal. oder ammoniakal. Lsg. ließ sich nur *kolloidales* Mn_2O_3 als Oxydationsprod. feststellen. Oxydation in alkal. Lsg. mit H_2O_2 geht nicht einmal so weit, geschweige denn bis MnO_2. Zum Vergleich stellen Vff. ein kolloidale Lsg. durch Hydrolyse unter Gelatinezusatz von *Kaliummanganicyanid*, $K_3[Mn(CN)_6]$ her, hier ist von vornherein das Mn als Mn^{III} vorhanden. Wie zu erwarten, wurde fast absolut reines $Mn(OH)_3$ oder $Mn_2O_3 \cdot aq$ erhalten. Verss. über die Abhängigkeit der Autoxydation von der Zeit zeigten, daß nach ca. fünftägiger Oxydationszeit vollständige Oxydation u. zwar zu Mn_2O_3 erreicht ist, welcher Zustand sich weiterhin nicht merklich ändert. Auf Grund ihrer Befunde schließen Vff., daß öfters beschriebene kolloidale, angeblich MnO_2-Lsgg. gar nicht solche sind. Verss. zeigten auch, daß die *kolloidalen* MnO_2*-Lsgg.* nach E. J. Witzemann (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1079; C. **1915**. II. 312) kaum Anspruch auf diese Bezeichnung haben. Zur Annahme des Vorliegens von kolloidalem Mn_2O_3 bei ähnlichen Verss. wie die der Vff. kommt auch Anargyros (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 419; C. **1926**. I. 603). (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 66—72. Breslau, Univ.) Ulmann.

Julius Meyer und **Erich Kasper**, *Über Verbindungen der Uransäure mit Schwefel- und mit Selensäure.* Die Verss. der Vff. bezwecken die Verbb. zwischen Uran- u. Selensäure näher zu untersuchen u. ihren komplexen Charakter nachzuweisen. Weiter untersuchen Vff. die Verbb. zwischen Uran- u. Schwefelsäure u. stellen einige Salze

der Verbb. der drei Komponenten her. — *Selensäure-Uransäure,* $H_2[UO_3(SeO_4)] \cdot 2\,H_2O$. Durch Konzentrieren der wss. Lsg. von 32 g $UO_2(NO_3)_2$ u. 10 g H_2SeO_4 im Vakuum, Verd. mit W. u. Wiedereindampfen bis zur Entfernung der HNO_3. Erstarrt zu einer gelblich-grünlichen, mikrokrystallinen Masse. Ausbeute 60%. In W. u. A. ll., in Ä. unl. Bei 14-std. Elektrolyse einer konz. Lsg. in einem kleinen Überführungsapp. war nicht nur die H_2SeO_4, sondern auch die H_2UO_4 zur Anode gewandert. Beide Säuren müssen daher als komplexes Anion vorhanden sein. In verd. Lsgg. dagegen wandert das U zur Kathode; es ist in wss. Lsg. eine Umwandlung in Uranylselenat anzunehmen, weil die Annahme das Auftreten von freier H_2UO_4 die Wanderung des U zur Kathode nicht erklären könnte: $H_2[UO_3(SeO_4)] \cdot 2\,H_2O \rightleftharpoons UO_2 \cdot SeO_4 + 3\,H_2O$. Der untersuchten Verb. läßt sich auch die Formel $H_6[UO_5(SeO_4)]$ zuerteilen u. sie so von der Grenzsäure $H_6[UO_6]$ ableiten. — *2-Selensäure-Uransäure,* $H_6[UO_4(SeO_4)_2] \cdot 2\,H_2O$. Durch Einengen von 32 g $UO_2(NO_3)_2$ u. 15 g H_2SeO_4, in etwas W. gelöst, im Vakuum. Im Aussehen u. in den Eigenschaften entspricht die Verb. der vorigen Säure. Überführungsverss. zeigten, daß wiederum eine komplexe Säure vorlag; in der Anodenfl. schied sie sich in gelblichgrünen Krystallen mit 6 H_2O ab. — *3-Selensäure-2-Uransäure,* $H_6[UO_2(UO_4)(SeO_4)_3] \cdot 7\,H_2O$. Aus 32 g $UO_2(NO_3)_2$ u. 20 g H_2SeO_4 im Vakuum; lange feine Nadeln, von gleichen Eigenschaften wie die beiden anderen Säuren. Überführungsverss. wiesen wieder auf einen Komplex hin; die im Anodenraum sich bildenden Krystalle besaßen 18 H_2O. Für eine Verb. von H_2UO_4 u. H_2SeO_4 im Verhältnis 2 : 3 gibt SENDTER (LIEBIGS Ann. **195**. 329) 12 H_2O an, für eine Verb. 1 : 2 18 H_2O. Die drei von Vff. erhaltenen Säuren gleichen in ihrem Verh. den Heteropolysäuren; so können sie auch aus alkoh. Lsg. durch Ä. als Öl gefällt werden, das bei —10° zum Erstarren zu bringen ist.

Die den Selen-Uransäuren entsprechenden Schwefel-Uransäuren sind schon bekannt: $H_6[UO_5(SO_4)]$, $H_6[UO_4(SO_4)_2]$ u. $H_6[UO_2(UO_4)(SO_4)_3] \cdot 3\,H_2O$. (Vgl. SCHULTZ-SELLACK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **4**. 332 u. WYROUBOW, Bull. Soc. franç. Minéral **32**. 340; C. **1910**. I. 508.) Größere Komplexe gelang es Vff. nicht zu erhalten.

Eine wesentliche Stütze für die Annahme der komplexen Struktur der beschriebenen sauren Verbb. liefern die dazugehörigen Salze. — $KH[UO_3(SeO_4)] \cdot 1\,H_2O$. Durch Lösen von 1 g $H_2[UO_3(SeO_4)] \cdot 2\,H_2O$ u. 1,8 g K_2SeO_4 in wenig W. u. Erhitzen auf 100°. Ausbeute 20%. In W. wl. gelbbraunes Pulver. — $NH_4 \cdot H[UO_3(SeO_4)] \cdot 3\,H_2O$. Beim Behandeln von $H_2[UO_3(SeO_4)] \cdot 2\,H_2O$ unter Ä. mit trockenem NH_3 (Eiskühlung), tiefgelb, in W. wl. — $K_2H_4[UO_4(SeO_4)_2] \cdot 1\,H_2O$. Beim Eindunsten einer Lsg. von 2 g K_2SeO_4, 1,5 g H_2SeO_4, u. 4 g $UO_2(NO_3)_2$, gelbgrüne Krystalle, in W. u. A. l. Überführungsverss. erwiesen, daß ein Komplexsalz vorlag, doch ist die Komplexbindung nur schwach. — $K_2[UO_2(SeO_4)_2] \cdot 1\,H_2O$. Durch Ansäuern einer Lsg. von 1 g K_2SeO_4 u. 3 g $K_2H_4[UO_4(SeO_4)_2] \cdot 1\,H_2O$ oder 6-std. Erhitzen der Lsg. auf 80°, hellgelbe Krystalle, in W. ll. — $K_2H_4[UO_4(SeO_4)_2] \cdot 3\,H_2O$. Durch längeres Erhitzen auf 80—90° einer Lsg. von 3 g $H_2[UO_3(SeO_4)] \cdot 2\,H_2O$ u. 3,5 g K_2SeO_4, gelbe Krystalle u. Mk., in W. wl. — $K_2H_4[UO_2(UO_4)(SeO_4)_3] \cdot 1\,H_2O$. Durch Eindunsten im H_2SO_4-Exsiccator einer Lsg. von 3,2 g K_2UO_4 in 10 g H_2SeO_4, gelbe dicke Stäbchen. Ausbeute 30%. — $Na_4H_2[UO_3(SeO_4)_3 \cdot 1\,H_2O$. Beim Ansäuern mit H_2SeO_4 u. Einengen einer Lsg. von 5,5 g $H_2[UO_3(SeO_4)] \cdot 2\,H_2O$ u. 8 g Na_2SeO_4 in wenig W. Aus der sich bildenden öligen Fl. lassen sich lange gelbe Krystalle erhalten, in W. ll. Ausbeute 60%. — Wird dieses Salz unter Ä. mit NH_3-Gas behandelt, so geht es in ein orangegelbes Pulver über; in W. wl., hierbei zerfällt es unter Hydrolyse u. Abscheidung eines feinen Nd.: $Na_4(NH_4)_2[UO_3(SeO_4)_3] \cdot 10\,H_2O$. Ausbeute quantitativ. — $K_2H_4 \cdot [UO_4(SeO_4)_2] \cdot 2\,H_2O$. Beim Einengen einer Lsg. von 2,5 g K_2SO_4 u. 6,5 g H_2SO_4-Uransäure in wenig W., grünfluoreszierende Krystalle, in W. ll. Ausbeute 50%. — $KH_5[UO_4(SO_4)_2]$. Beim Lösen von 5 g K_2UO_4 in 7 g H_2SO_4 u. Eindunsten im Exsiccator, schwach grünlichgelbe Krystalle, in W. ll. Ausbeute 30%. — $(NH_4)_4$

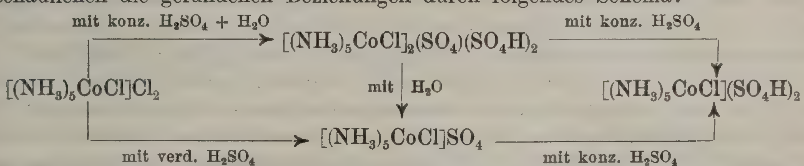
$H_2[UO_4(SO_4)_2]\cdot 3\,H_2O$. Beim Behandeln von 2 g $H_6[UO_4(SO_4)_2]\cdot 6\,H_2O$ unter trockenem Ä. mit NH_3-Gas, gelbe Krystalle u. Mk., in W. wl., jedoch scheidet sich aus der Lsg. allmählich ein feiner Nd. ab. Ausbeute quantitativ. Ein K-NH_4-Salz gelang es nicht zu erhalten. — *$K_4H_2[UO_3(SO_4)_3]\cdot 6\,H_2O$.* 10 g $UO_2(NO_3)_2$ werden mit konz. H_2SO_4 abgeraucht u. in einer wss. Lsg. von 10 g K_2SO_4 gelöst. Nach Ansäuern mit H_2SO_4 u. Einengen auf dem Wasserbade krystallisiert das Salz in Nadeln von grüner Fluorescenz, in W. ll. Ausbeute 40%. Überführungsverss. erwiesen die komplexe Struktur des Salzes. — Wird dieses Salz unter trockenem Ä. mit NH_3-Gas behandelt, so entsteht ein hellgelbes Pulver u. Mk., in W. wl., woraus sich ein feiner Nd. ausscheidet: *$(NH_4)_2K_4[UO_3(SO_4)_3]$.* Als Stammsäure aller dieser komplexen Verbb. darf wohl die hypothet. Uransäure: $H_6[UO_6]$ betrachtet werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 49—65.) ULMANN.

Julius Meyer und **Kurt Gröhler**, *Polyhydrosulfate und -selenate.* (Vgl. vorst. Ref. u. MEYER, DIRSKA u. CLEMENS, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **139**. 333; C. **1925**. I. 29.) Auf Grund komplexchem. Überlegungen gelingt es Vff. die Besetzung der Stellen außerhalb von umfangreichen Komplexkationen mit Hydrosulfat- oder Hydroselenatresten, durch Einwirkenlassen von konz. H_2SO_4 oder H_2SeO_4 auf z. B. die entsprechenden Chloride in der Kälte u. Fällen mit absol. A. bei sorgfältiger Fernhaltung von W., durchzuführen. Durch Festlegung der Bedingungen, unter denen die Sulfathydrosulfate oder gemischtsauren Salze u. die entsprechenden Selenate sich in n. oder saure, u. diese dann wieder zurück in gemischtsaure verwandeln lassen, je nachdem man Säure von geringerer oder stärkerer Konz. zur Anwendung brachte, war es möglich, die genetischen Beziehungen zwischen den n. u. sauren Salzen aufzudecken. Zu den ersten Verss. diente das Triäthylendiaminsalz des Co:

$$[\mathrm{Co\,en_3}](SO_4H)_3 \underset{\text{mit konz. } H_2SO_4}{\overset{\text{mit 20\%iger } H_2SO_4}{\rightleftarrows}} [\mathrm{Co\,en_3}](SO_4)(SO_4H)$$

$$[\mathrm{Co\,en_3}](SO_4)(SO_4H) \underset{\text{mit 25\%iger } H_2SO_4}{\overset{\text{mit } H_2O}{\rightleftarrows}} [\mathrm{Co\,en_3}](SO_4)_3$$

Die entsprechenden Selenate lassen sich durch das gleiche Schema zueinander in Beziehung setzen, wie auch ihre Darst. auf ähnliche Weise gelingt. Das Trienkobaltitrihydroselenat wurde durch mehrstündiges inniges Verreiben von Trienkobaltichlorid mit konz. H_2SeO_4 (Kältemischung) gewonnen. In ähnlicher Art wie bei den Hexaminsalzen, verlaufen die Umsetzungen bei den Monacidopentaminkobaltisalzen. Vf. veranschaulichen die gefundenen Beziehungen durch folgendes Schema:



Die Hydrosulfat- oder Hydroselenatreste lassen sich aber auch zur innerkomplexen Besetzung verwenden; so bildet sich aus Chlornitrotetramminkobaltichlorid u. konz. H_2SeO_4 ein Salz der Zus. $[(NH_3)_4Co(SeO_4H)_2]_2SeO_4\cdot H_2O$. — Auf Grund der Kenntnis der sauren u. gemischtsauren Sulfate u. Selenate ist es Vff. möglich nachzuweisen, daß die von S. M. JÖRGENSEN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **7**. 291) erhaltene Verb. $[(NH_3)_4Co(H_2O)(NO_2)]Cl_2$ diese Konstitution besitzt, entgegen der Annahme von A. WERNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4128; C. **1907**. II. 1898), daß ein Esohydrat $[(NH_3)_4CoCl(NO_2)]Cl\cdot H_2O$ vorläge. Es gelang unter bestimmten Bedingungen die Salze $[(NH_3)_4Co(H_2O)(NO_2)](SO_4H)_2$ u. $[(NH_3)_4Co(H_2O)(SO_4)]_2SO_4\cdot 2\,C_2H_5OH$ zu erhalten, deren Bildungsweise nur bei Annahme der Formulierung von JÖRGENSEN verständlich erscheint. — Was die räumliche Anordnung der untersuchten Komplexe

betrifft, so schließen Vff. aus dem Verh. der verschiedenen Verbb., daß mit großer Wahrscheinlichkeit NO_2 u. Cl im Chlornitrochlorid u. NO_2 u. H_2O im Aquonitrochlorid sich in trans-Stellung befinden. — Von den von Vff. erhaltenen Salzen stellen $[(NH_3)_4 \cdot Co(SO_4)(H_2O)]_2SeO_4 \cdot 4\,H_2O$ u. $[(NH_3)_4Co(H_2O)(SeO_4)]_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$ einen interessanten Fall von Ionisationsisomerie vor, der sich an einen analogen von J. Meyer u. H. Moldenhauer (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **118**. 24; C. **1921**. III. 1063) bei einem Pentamminsalz beobachteten Isomeriefall anschließt; das Sulfatoselenat u. Selenatosulfat ähneln sich weitgehend.

Versuchsteil. *Triäthylendiamminkobaltitrihydrosulfat,* $[Co\,en_3](SO_4H)_3$; aus Trienkobaltichlorid u. konz. H_2SO_4 oder aus dem Sulfathydrosulfat, feine hellgelbe Krystalle. — *Triäthylendiamminkobaltisulfathydrosulfat-Hemihydrat,* $[Co\,en_3](SO_4) \cdot (SO_4H) \cdot 0{,}5\,H_2O$; aus dem Trientrihydrosulfat durch Behandlung mit 20%$_0$ H_2SO_4, hellgelb. — *Triäthylenkobaltisulfat,* $[Co\,en_3]_3(SO_4)_3 \cdot 4\,H_2O$; durch Auflösen von Trienkobaltisulfathydrosulfat in W. u. Fällen mit A., gelbes Krystallpulver, in W. ll. — *Triäthylendiamminkobaltitrihydroselenat,* $[Co\,en_3](SeO_4H)_3$; aus Trienkobaltichlorid u. überschüssiger H_2SeO_4, gelb. — *Triäthylendiamminkobaltiselenathydroselenat,* $[Co\,en_3] \cdot (SeO_4)(SeO_4H) \cdot H_2O$; aus Trientrihydroselenat u. ca. 20%$_0$ig. H_2SeO_4, hellgelb. — *Triäthylendiamminkobaltiselenatmonohydrat,* $[Co\,en_3]_2(SeO_4)_3 \cdot H_2O$; durch Auflösen von Trientrihydroselenat in k. W., u. Fällen mit A., gelb. — *Chlorpentamminkobaltidihydrosulfat,* $[(NH_3)_5CoCl](SO_4H)_2$, aus Chlorpentamminkobaltichlorid u. konz. H_2SO_4, rotviolette Krystalle, in w. W. wl., beim Umkrystallisieren aus W. bildet sich das n. Sulfat $[(NH_3)_5CoCl]SO_4$. A. Benrath (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **151**. 343; C. **1926**. I. 2661) beschreibt ein saures Sulfat der Formel $[(NH_3)_5CoCl](SO_4 \cdot H_2SO_4)$, welches mit dem Dihydrosulfat der Vff. ident. sein dürfte. — *Nitroaquotetramminkobaltidihydrosulfat,* $[(NH_3)_4Co(H_2O)(NO_2)] \cdot (SO_4H)_2$; durch Lösen von Chlornitrotetramminkobaltichlorid in konz. H_2SO_4 in Kältemischung u. sofortiges Fällen mit wasserfreiem A., rot; geht in wss. Lsg. rasch in das n. Sulfat $[(NH_3)_4Co(H_2O)(NO_2)]SO_4$ über, welches, da es in W. wl. ist, ausfällt. Beim Behandeln mit konz. HCl bildet sich das Chlornitrochlorid zurück. — *Nitroaquotetramminkobaltidihydroselenat,* $[(NH_3)_4Co(H_2O)(NO_2)] \cdot (SeO_4H)_2$; aus Chlornitrotetramminkobaltichlorid u. konz. H_2SeO_4, rotgelb. — *Nitroaquotetramminkobaltiselenat,* $[(NH_3)_4Co(H_2O)(NO_2)]SeO_4$; durch Umkrystallisieren des Dihydroselenats aus h. W., gelb. — *Dihydroselenatotetramminkobaltiselenat,* $[(NH_3)_4 \cdot Co(SeO_4H)_2]SeO_4 \cdot 4\,H_2O$; aus Chloronitrotetramminkobaltichlorid u. konz. H_2SeO_4, violette Krystalle. Für die Konst. des Salzes spricht die Möglichkeit einer „fraktionierten Fällung“ der H_2SeO_4 durch $BaCl_2$. Aus der Lsg. wird erst ein Mol. H_2SeO_4 gefällt u. nach mäßigem Erwärmen, wodurch der Kern zerstört wird, zwei weitere. — *Selenatoaquotetramminkobaltiselenat,* $[(NH_3)_4Co(H_2O)(SeO_4)]_2SeO_4$; durch Einw. von halbkonz. H_2SeO_4 auf Chlornitrotetramminkobaltichlorid, dunkelkirschrot bis violett, in W. ll., beim Kochen Zers. — *Selenatoaquotetramminkobaltihydroselenat,* $[(NH_3)_4 \cdot Co(H_2O)(SeO_4)]SeO_4H$; beim Behandeln des n. Selenatoselenat mit konz. H_2SeO_4, wird durch Umkrystallisieren aus W. wieder zurückverwandelt. — *Selenatoaquotetramminkobaltichlorid,* $[(NH_3)_4Co(H_2O)(SeO_4)]Cl$; durch gelindes Erwärmen des Selenatoselenats mit halbkonz. HCl, violett, in W. ll. $BaCl_2$ gibt erst nach einiger Zeit einen Nd. von $BaSeO_4$, beim Erhitzen sofort. — *Selenatoaquotetramminkobaltisulfat,* $[(NH_3)_4 \cdot Co(H_2O)(SeO_4)]_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$; durch Umsetzung von Selenatochlorid mit Ag_2SO_4, kirschrote bis violette feine Krystallnadeln. $BaCl_2$ fällt erst nur $BaSO_4$, nach Aufkochen der Lsg. wird $BaSeO_4$ abgeschieden. — *Sulfatoaquotetramminkobaltisulfat,* $[(NH_3)_4Co(H_2O)(SO_4)]_2SO_4$; eine Lsg. des Chloronitrochlorides in konz. H_2SO_4 wurde gelinde erwärmt, wobei das Reaktionsgefäß zur Entfernung der NO_2-Dämpfe gut zu erwärmen ist, u. nach dem Abkühlen mit A. gefällt: $[(NH_3)_4Co(H_2O)(SO_4)]_2SO_4 \cdot 2\,C_2H_5OH$. Das Alkoholat verliert beim Erhitzen auf 80° den A. u. geht hernach beim längeren Liegen an der Luft in ein Salz mit $4\,H_2O$ über. Fällungsverss. mit

$BaCl_2$ ergaben, daß der ionogen u. der komplex gebundene SO_4-Rest nicht gleichzeitig reagieren. — *Sulfatoaquotetramminkobaltichlorid*, $[(NH_3)_4\cdot Co(H_2O)(SO_4)]Cl$; aus dem Sulfatosulfat u. halbkonz. HCl, rotviolett, in W. ll. — *Sulfatoaquotetramminkobaltiselenat*, $[(NH_3)_4Co(H_2O)(SO_4)]_2SeO_4\cdot 4\,H_2O$; durch Umsetzung von Sulfatochlorid mit Ag_2SeO_4, kirschrote bis violette Krystallnadeln. $BaCl_2$ fällt erst $BaSeO_4$ u. nach Aufkochen der Lsg. $BaSO_4$. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 91—114. Breslau, Univ.) ULMANN.

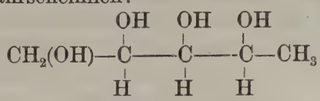
D. Organische Chemie.

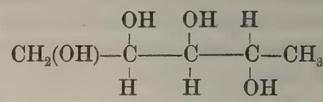
Walter Hückel, *Konfigurationsänderungen bei Substitutionsreaktionen.* Eine ausführliche stereochem. Studie unter Berücksichtigung besonders der neueren Literatur zeigt, daß Konfigurationsänderungen nicht nur bei Substitutionen am asymm. C-Atom, sondern auch bei solchen an anderer Stelle des Mol. in zahlreichen Fällen vorkommen. Die bisherigen Erfahrungen erstrecken sich besonders auf Verbb. mit der Gruppierung $\overset{*}{C}H\cdot C:O$. Hier ist wahrscheinlich intermediäre Enolisierung unter B. einer Doppelbindung am asymm. C-Atom die Ursache. Ferner erfolgt bei cis-trans-Isomeren mit Doppelbindung relativ leicht der Übergang von einer Atomgruppierung in die andere, u. zwar ist hier die Ggw. eines H nicht erforderlich. In solchen Fällen muß man die Rkk. sorgfältig auswählen, wenn die Konfiguration erhalten bleiben soll. Eine ganz andere Gruppe von Umlagerungen betrifft die Hydrolyse von Verbb. mit $\overset{*}{C}$—O-Bindung. Hierhin gehört die Verseifung von Estern opt.-akt. Alkohole u. die Spaltung der cycl. Halbacetale in der Zuckergruppe. Doch bleibt in letzteren Fällen das asymm. C-Atom nur scheinbar unberührt. Zahlreiche weitere Beispiele von Konfigurationsänderungen können bisher in keinen Zusammenhang gebracht werden. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 842—51. Göttingen, Univ.) LINDENBAUM.

Marcel Bouis, *Synthese von Allenkohlenwasserstoffen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 788; C. **1926**. I. 3393.) Nach dem l. c. angegebenen Verf. wurden einige weitere *Alkylallene* von den entsprechenden Vinylalkylcarbinolen, $R\cdot CH(OH)\cdot CH:CH_2$, aus dargestellt. Auch die als Zwischenprodd. auftretenden *β-Alkylallylalkohole*, $R\cdot CH:CH\cdot CH_2(OH)$, lassen sich so vorteilhaft gewinnen. Die Ausbeuten an Alkylallenen aus den Ausgangscarbinolen betragen mindestens $40^0/_0$. — *Propylallen* oder *Hexadien-(1,2)*, $C_3H_7\cdot CH:C:CH_2$, Kp. 78—79°, $D.^{17}$ 0,7198, $n_D^{17} = 1{,}4298$. — *Butylallen* oder *Heptadien-(1,2)*, $C_4H_9\cdot CH:C:CH_2$, Kp. 105—106°, $D.^{18}$ 0,7306, $n_D^{18} = 1{,}4322$. — Die Bromide $R\cdot CH:CH\cdot CH_2Br$ u. Allene $R\cdot CH:C:CH_2$ mit C_5, C_6 u. C_7 weisen folgende Exaltationen der Mol.-Refr. auf: 0,73, 0,86 u. 0,94 bezw. 0,38, 0,49 u. 0,56. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 133—34.) LINDENBAUM.

Charles Prévost, *Über ein neues Erythrit.* (Vgl. S. 876.) Vf. hat versucht, die l. c. beschriebenen cis- u. trans-Glykole $CH_2(OH)\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ in die entsprechenden *Erythrite*, $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, überzuführen. Er ist nur vom trans-Glykol aus zum Ziel gelangt, weil von dem Isomeren zu wenig Material zur Verfügung stand. — An die Glykole wird in Ä. Br addiert. Die *Bromhydrine*, $CH_2(OH)\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, welche sich weder dest. noch krystallisieren lassen, werden mit festem KOH in Ä. behandelt. Dabei resultieren die *α-Dioxyde* der Formel $\underbrace{CH_2\cdot CH}_{O}\cdot\underbrace{CH\cdot CH}_{O}\cdot CH_3$ mit mäßiger Ausbeute. Das aus dem cis-Glykol wurde nur unrein erhalten (Kp. gegen 150°). Das aus dem trans-Glykol ist eine angenehm riechende Fl., $Kp._{760}$ 146—147°, $D.^{17}{}_4$ 1,08125, $n_D^{17} = 1{,}4382$, l. in W., A., Ä. Es wird längere Zeit mit W. gekocht u. die Lsg. im Vakuum eingeengt. Das hinterbleibende, zunächst sirupöse *Erythrit* krystallisiert über H_2SO_4 im Vakuum teilweise nach einigen Tagen. Die abgesaugten Krystalle werden durch fraktionierte Krystalli-

sation aus verschiedenen Gemischen gereinigt. F. 109,5—110° (korr.) zu sehr viscoser Fl., stark süß, nicht bitter, l. in W., A., Pyridin, weniger in Eg., unl. in Ä., Toluol, CCl_4, nicht zerfließlich. Vf. hält eine der beiden folgenden Konfigurationsformeln für wahrscheinlich:





(C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 134—36.) Lindenbaum.

José Sevilla, *Alypinchlorhydrat.* (*Beitrag zum Studium desselben.*) Angaben über Konst. u. Darst. des Alypins u. seines Chlorhydrats sowie über dessen Eigenschaften. F. 168—169°, die schon vor dem F. auftretende leichte Gelbfärbung vertieft sich bei weiterem Erhitzen u. geht in Braun über unter Zers.; $D.^{15}$ 1,0687 (pyknometr. in Kerosin), $n = 1,5224$. Beschrieben werden Rkk. mit KJ, $K_2Cr_2O_7$, $HgCl_2$, Pikrinsäure, $AuCl_3$, $PtCl_4$, Sulfomolybdänsäurereagens von Sanchez, Br-W., Nesslers Reagens, $AgNO_3$, $KCrO_4$, $Na_2B_4O_7$ Bouchardats, Meyers, Dragendorffs Reagenzien, Alkalien, NH_3, $K_4Fe(CN)_6 + H_2SO_4$, NH_4-Salz der m-Diaminobenzoesäure, B. von Benzoesäureestern bei Erwärmen mit Alkoholen u. H_2SO_4, Verh. gegen $KMnO_4$. Die therapeut. Anwendung, Vorzüge gegenüber Cocain u. Stovain, Sterilisationsmöglichkeit werden besprochen. Bzgl. der Giftwrkg. an Hunden angestellte Verss. ergaben tödliche Dosis 0,07 g pro kg, tox. Dosis 0,01 g pro kg. Für die mikrochem. Prüfung werden das Chlorhydrat selbst, das Jodid, Pikrat, Dichromat, Pikrolonat beschrieben. — Ferner wird die Spaltung mit H_2SO_4 eingehend beschrieben u. erörtert. Die nach Zusatz von W. von der ausgeschiedenen Benzoesäure abfiltrierte Fl. gibt Nd. mit Phenylhydrazin, Liebensche u. Legalsche Rk., Fällungen mit Molybdänsäurereagens, Br-W. u. Bouchardatschem Reagens. Zur Erklärung der ersten Rkk. scheint Vf. am wahrscheinlichsten die Annahme, daß das primär gebildete *Tetramethyldiaminoisopentanol*, $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$, in *Tetramethyldiaminopropanon*, $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ u. C_2H_6 zerfällt. — Für die Dosierung ist vorheriges Trocknen im Trockenschrank erforderlich. Da die ursprünglich neutralen Lsgg. mit der Zeit sauer werden, sollen sie frisch bereitet sein. Zur Unterscheidung von anderen lokalanästhet. Mitteln dienen zweckmäßig die Rkk. mit KJ u. $K_2Cr_2O_7$, von Cocain u. Stovain auch Br-W., von jenem auch das Fehlen des Benzoesäureestergeruches bei Erwärmen mit H_2SO_4, von Novocain die Diazotierbarkeit des letzten, von Stovain auch der bei Erwärmen von diesem mit NaOH auftretende Geruch. Zur quantitativen Best. ist außer Best. des N die Rk. mit Br-W. am geeignetsten. (Anales Asoc. Quim. Argentina **13**. 282—91. 357—74. 1925. **14**. 5—38. 1926. Buenos Aires, Cátedra de Quim. analyt. de medicamentos.) Spiegel.

F. Raschig und **W. Prahl**, *Die Konstitution der Aldehyd- und Ketonbisulfite.* Bis vor ca. 25 Jahren faßte man das *Formaldehydbisulfit* (I) als Salz der *Oxymethansulfonsäure* (II.) auf, bis Glimm (Diss., Freiburg [1902]) darauf hinwies, daß das von Müller (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **6**. 1031 [1873]) zuerst erhaltene u. von ihm nachgeprüfte Sulfurierungsprod. des CH_3OH Salze bildet, welche im Gegensatz zu I höchst beständig sind. Daraufhin schlug Knoevenagel (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4059 [1904]) für dieses Sulfurierungsprod. Formel II. u. für die Säure von I die Esterformel III. vor. Überdies wurden die Angaben von Glimm durch Reinking, Dehnel u. Labhardt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1069 [1905]) bestätigt u. dem durch Red. von I entstehenden, techn. wichtigen *Formaldehydsulfoxylat* (*Rongalit*) die Formel IV. erteilt. Gegen diese Formulierungen erhoben sich gewisse Bedenken: Rongalit riecht stets nach $CH_3\cdot SH$ (C—S-Bindung!). III. sollte zur Esterschwefelsäure V. oxydierbar sein, nachdem die analoge *Methylschwefelsäure* (VI.) wohlbekannt ist. Statt dessen ist I nicht nur gegen Oxydationsmittel (z. B. J) beständig, sondern geht sogar leicht unter

O-Verlust in Rongalit über. Mit Phenol liefert **I** die echte Sulfonsäure VII. Diese Erscheinungen veranlaßten RASCHIG (Schwefel- u. Stickstoffstudien **1924**. 242; C. **1924**. II. 1093) zur Aufstellung der um H_2O ärmeren Formel VIII. unter der Annahme, daß bei der Salzbildung das Metall an den C treten würde. Diese Formel schien gestützt durch eine bereits bekannte Verb. aus je 1 Mol. *Aceton* u. *SO_2*. Aber diese Theorie hat sich als unrichtig erwiesen. Die Verb. Aceton-SO_2 ist nicht die Säure des Acetonbisulfits. Während Aldehyd- u. Ketonbisulfite in wss. Lsg. nur wenige Tropfen J verbrauchen (infolge eines geringen Gleichgewichtes zwischen den Komponenten u. ihrer Verb.), wird in der Verb. Aceton-SO_2 bei sofortigem Titrieren fast das gesamte SO_2 durch J oxydiert. Beim Stehen der Lsg. nimmt allerdings das titrierbare SO_2 ab, indem nun die anfänglich vorhandene einfache Molekülverb. durch W. in die Säure des Acetonbisulfits übergeht, zu deren B. demnach 1 H_2O nötig ist. Auch liefert die Molekülverb. mit Na keine Na-Verb., sondern zers. sich in anderer Richtung.

Formel VIII. wurde nun durch die um H_2O reichere Formel IX. ersetzt. Um deren Richtigkeit zu erweisen, wurden die zum Teil bekannten Kondensationsprodd. untersucht, welche **I** mit NH_3, NH_2OH usw. unter Austritt von H_2O liefert: *aminomethylschweflige Säure* (X.), *iminomethylschweflige Säure* (XI.), *hydroxylaminomethylschweflige Säure* (XIII.) u. *hydroxyliminomethylschweflige Säure* (XV.). War Formel IX. richtig, so mußte in diesen Verbb. eine N—S-Bindung vorliegen. Die Frage ließ sich jedoch nicht durch Spaltungsverss. entscheiden, da diese sämtlich in komplizierter Weise verlaufen. — XI. u. XIII. liefern recht beständige *Nitrosoverbb.* Um die Lage der NO-Gruppen festzustellen, wurden auch die *hydrazomethylschweflige Säure* (XVI.) u. die *dimethylhydrazomethylschweflige Säure* (XIX.) dargestellt. Erstere gibt eine *Dinitrosoverb.*, letztere reagiert nicht mit HNO_2. Daraus folgt, daß in allen Nitrosoverbb. der H der NH-Gruppen durch NO ersetzt ist. Sie besitzen die Formeln XII., XIV. u. XVII. — XVI. ist wie alle Derivv. von **I** in mineralsaurer Lsg. gegen J beständig, wird aber von diesem in essigsaurer Lsg. zu einer um 2 H ärmeren Verb. oxydiert. Noch glatter bildet sich diese durch Erwärmen von XVII. unter NO-Abspaltung, muß demnach *azomethylschweflige Säure* (XVIII.) sein. An dieser Verb. ließ sich endlich die Frage entscheiden, ob N—S- oder N—C-Bindung vorliegt. Im letzteren Falle mußte sie als Deriv. des Azomethans wie folgt zerfallen:

$$\text{XVIII.} \longrightarrow SO_3H\cdot CH_2\cdot NH\cdot N\!:\!CH\cdot SO_3H \xrightarrow{+H_2O} SO_3H\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH_2 + OCH\cdot SO_3H \longrightarrow SO_2 + H\cdot CHO + NH_2\cdot NH_2 + H\cdot CO_2H + SO_2.$$

Diese Spaltprodd. wurden tatsächlich in fast theoret. Menge gefunden. — Bestätigt wird die N—C-Bindung durch das Verh. von X. gegen Acetanhydrid. Dabei wird sämtlicher S als SO_2 abgespalten, u. es resultieren zwei Verbb. Die eine ist leicht isolierbar, besitzt sehr wahrscheinlich Formel XX. + $3H_2O$, wurde aber auch wasserfrei erhalten. Die andere konnte nicht isoliert werden, wurde aber an ihren Rkk. als *Acetaminomethanolacetat* (XXI.) erkannt. — Aus diesen Verss. folgt, daß Formel IX. unhaltbar ist, daß **I** vielmehr die Gruppe $CH_2(OH)$, direkt u. einfach an S gebunden, enthält. Zu demselben Resultat führt eine einfache Überlegung, wenn man von der Formel XXII. der schwefligen Säure ausgeht. In dieser ist der am O haftende H stark, der am S haftende H fast gar nicht ionisierbar, dagegen sehr oxydabel. Je nachdem nun der Formaldehyd als $CH_2(OH)_2$ mit ersterem oder letzterem H in XXII. reagiert, entsteht Formel III. oder II. Eine Verb. III. müßte also eine schwache, durch J zu V. oxydierbare, II. dagegen eine starke, nicht oxydierbare Säure sein. In Wirklichkeit wird die Säure von **I** von J nicht angegriffen u. ist annähernd so stark wie HCl. XXII. reagiert also mit dem am S haftenden H. Daraus wäre weiter zu folgern, daß alle Säuren mit direkt an S gebundenem H — u. nur solche — mit HCHO unter Ersatz dieses H durch $CH_2(OH)$ reagieren müssen, also H_2S, Sulfoxylsäure, hydroschweflige Säure u. Thioschwefelsäure. Diese Verbb. sind auch sämtlich bekannt. Zweifel an

der Existenz der *Formaldehydthioschwefelsäure* haben Vff. durch Darst. ihres Na-Salzes (XXIII.) behoben, welches durchaus die erwarteten Eigenschaften zeigt. Aus allem Gesagten ergibt sich, daß die Säure von I ebenfalls durch Formel II. auszudrücken ist, d. h. Oxymethansulfonsäure sein muß. — Der endgültige Beweis wurde durch Kondensation von I mit Acetessigester erbracht, welche zum Salz des *Sulfomethylacetessigesters* (XXIV.) führt. Bei der Säurespaltung desselben entsteht die wohlbekannte *β-Sulfopropionsäure* (XXV.), bei der Ketonspaltung die *Methyläthylketonsulfonsäure* (XXVI.). Der Einwand, daß I erst in seine Komponenten zerfalle, dann Methylenacetessigester entstehe u. dieser Bisulfit addiere, ist gegenstandslos, da Methylenacetessigester zu dieser Kondensation nicht fähig ist.

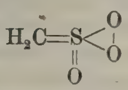
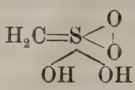
Der anscheinend unlösbare Widerspruch mit den Ergebnissen der eingangs genannten Autoren wird dadurch beseitigt, daß nach der Vorschrift von MÜLLER bezw. GLIMM überhaupt keine Oxymethansulfonsäure entsteht, auch wenn man CH_3OH bezw. $(CH_3)_2SO_4$ mit SO_3 auf 100° erhitzt. Kocht man das Rk.-Prod. genügend lange mit W., so findet man nur CH_3OH u. H_2SO_4; kocht man weniger lange, so findet man Methylschwefelsäure. Auch das Verf., nach welchem GLIMM aus der *Chlormethansulfonsäure*, $CH_2Cl\cdot SO_3H$, zu II. gelangt sein will, konnte nach der angegebenen Arbeitsweise nur methylschwefelsaures K liefern. Überdies haben Vff. festgestellt, daß, wenn man im $CH_2Cl\cdot SO_3Na$ durch Erhitzen mit NH_4OH im Rohr das Cl durch OH ersetzt, gleichzeitig die Sulfogruppe als SO_2 abspaltbar wird, daß aber letzteres zunächst in einer durch J nicht oxydierbaren Form vorliegt, d. h. daß man I bezw. seine Spaltprodd. erhält. Schließlich gelangten Vff. noch in den Besitz der Originalpräparate von GLIMM bezw. REINKING u. Mitarbeitern u. konnten dieselben als methylschwefelsaures K bezw. Na identifizieren. — SCHRÖTER (LIEBIGS Ann. **418**. 161; C. **1919**. III. 215) will aus Dimethylmethionid, einem Deriv. der Dimethylmethionsäure, $(CH_3)_2C(SO_3H)_2$, u. $NaOCH_3$ eine mit Acetonbisulfit isomere *Oxyisopropylsulfonsäure* als Na-Salz erhalten haben. Vff. fanden jedoch, daß die fragliche Substanz ein CH_2 mehr, u. zwar in Form eines OCH_3, enthält, demnach das Salz der *Methoxyisopropylsulfonsäure* (XXVII.) ist. In der Tat konnte mit HCl unter Druck bei 200—230° das CH_3 abgespalten u. die Oxyisopropylsulfonsäure (ident. mit der Säure des Acetonbisulfits) in Form ihrer Spaltprodd., Aceton u. SO_2, nachgewiesen werden. — Die Aldehyd- u. Ketonbisulfite enthalten die charakterist. Gruppe $>C<^{SO_3H}_{OH}$. Das OH vermindert die Haftfestigkeit des SO_3H ebenso wie die eines zweiten OH, eines Cl oder NH_2. Umgekehrt wird das OH durch das SO_3H beeinflußt, indem es, was sonst nicht der Fall ist, leicht gegen NH_2 austauschbar wird. Auch das NH_2 macht das SO_3H labil. — Nun wird auch die Rk. von BUCHERER, Austausch eines Phenol-OH gegen NH_2 durch NH_4-Bisulfit, leicht verständlich: Rk. des Phenols in der Ketoform, Addition von Bisulfit, Austausch des OH gegen NH_2, Abspaltung von H_2SO_3.

Versuche. Best. der SO_2 in allen Verbb. durch Kochen mit konz. HCl im BUNSEN-App. u. Auffangen in titrierter, schwach saurer J-Lsg. — Aceton nimmt genau 1 Mol. SO_2 auf. Acetaldehyd (als Paraldehyd) absorbiert SO_2 viel langsamer. — *Aminomethansulfonsäure* (X.) ist infolge innerer Salzbildung eine schwache Säure (das Na-Salz verbraucht gegen Methylorange 1 Äquiv. HCl), während XI. eine starke Säure ist u. daher bei gleichzeitiger B. den Säuretiter herabdrückt. Daraus ergibt sich folgendes Verf.: Lsg. von oxymethansulfonsaurem Na (nach II., aus 5-n. Bisulfit u. 40%ig. HCHO) bei 0° mit 1 Mol. NH_4OH versetzen; wenn nach 3—4 Stdn. bei 10—15° der Titer um ca. 5% gesunken ist, mit 10-n. H_2SO_4 eben ansäuern. Ausbeute 85—90%.— *Iminomethansulfonsaures Kalium* (nach XI.). Man bereitet eine konz. Lsg. des K-Salzes von II. durch Sättigen von ca. 13-n. KOH mit SO_2 u. Lösen des Krystallkuchens in 1 Mol. 40%ig. HCHO. Dazu gibt man $^1/_2$ Mol. konz. NH_4OH. — *Nitrosoderiv.*, $C_2H_4O_7N_2S_2K_2$ (nach XII.). Aus dem vorigen mit KNO_2 u. Essigsäure. Gibt mit sd.

verd. H_2SO_4 im Vakuum N u. N_2O. — *Hydroxylaminomethansulfonsaures Kalium*, $CH_4O_4NSK + H_2O$ (nach XIII.). Aus K-Salz von II. (vgl. oben), je 1 Mol. NH_2OH, HCl u. konz. KOH. Krystalle aus W. von höchstens 60°, Zers. unscharf bei 102°, zl. in W. (neutral). Reagiert in verd. Lsg. nicht mit KCN. Zerfällt mit sd. HCl in SO_2, NH_2OH u. HCHO, spaltet mit J in essigsaurer Lsg. langsam NH_2OH ab. — *Nitrosoderiv.*, $CH_2O_5N_2SK_2 + H_2O$ (nach XIV.). Darst. wie bei XII., gegen Ende noch 1 Mol. KOH zugeben, da das OH durch die NO-Gruppe sauer geworden ist. Glasglänzende Krystalle,

II. $CH_2(OH) \cdot SO_3H$ III. $CH_2(OH) \cdot O \cdot SO_2H$ IV. $CH_2(OH) \cdot O \cdot SONa$

V. $CH_2(OH) \cdot O \cdot SO_3H$ VI. $CH_3 \cdot O \cdot SO_3H$ VII. $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$

VIII.  IX. 

X. $NH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$

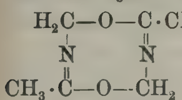
XI. $NH(CH_2 \cdot SO_3H)_2$

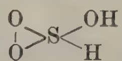
XII. $N(NO)(CH_2 \cdot SO_3H)_2$

XIII. $NH(OH) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ XIV. $N(NO)(OH) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ XV. $N(OH)(CH_2 \cdot SO_3H)_2$

XVI. $SO_3H \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ XVII. $SO_3H \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$

XVIII. $SO_3H \cdot CH_2 \cdot N : N \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ XIX. $SO_3H \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$

 XX.

XXII. 

XXI. $CH_2(O \cdot COCH_3) \cdot NH \cdot COCH_3$

XXIII. $CH_2(OH) \cdot S \cdot SO_3Na$

XXIV. $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot SO_3H) \cdot CO_2C_2H_5$

XXV. $SO_3H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ XXVI. $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ XXVII. $(CH_3)_2C(OCH_3) \cdot SO_3H$

neutral gegen Phenolphthalein. Methylorange wird vor Zusatz von 1 Mol. HCl gerötet. Zers. sich kompliziert in saurer Lsg. — *Oximinomethansulfonsaures Kalium*, $C_2H_5O_7NS_2K_2$ (nach XV.). Aus K-Salz von II. mit $^1/_2$ Mol. NH_2OH, HCl u. KOH. Krystalle aus W. von höchstens 60°. Verbraucht in wss. Lsg. + Na-Acetat langsam J, reagiert nicht mit HNO_2 u. KCN. — *Hydrazomethansulfonsaures Kalium*, $C_2H_6O_6N_2S_2K_2$ (nach XVI.). Aus K-Salz von II. (auf 0° gekühlt) mit $^1/_2$ Mol. N_2H_4-Hydrat u. K-Acetat. Aus W. von höchstens 50°, bläht sich bei ca. 220° auf, zl. in W. (neutral). Gibt mit konz. KOH ein *bas. Salz*, $[SO_3K \cdot CH_2 \cdot NK—]_2$, mit H_2SO_4 bei 0° ein *saures Salz*, $C_2H_7O_6N_2S_2K + H_2O$. — *Mononitrosoderiv.*, $C_2H_5O_7N_3S_2K_2 + H_2O$. Mit 1 Mol. KNO_2 u. Eg. in wenig W. bei —5°. Schwefelgelbe Krystalle aus W. von höchstens 70°, beständig. — *Dinitrosoderiv.*, $C_2H_4O_8N_4S_2K_2$ (nach XVII.). Mit KNO_2 u. H_2SO_4 bei —10°. Sehr unbeständig, spaltet mit w. W. NO ab. — *Azomethansulfonsaures Kalium*, $C_2H_4O_6N_2S_2K_2$ (nach XVIII.). 1. Aus K-Salz von XVI. in wenig W. + K-Acetat mit J. 2. Besser durch Erwärmen des vorigen mit W. Schm. nicht bei 300°. Die Spaltung wurde durch Dest. mit verd. H_2SO_4 ausgeführt. — *Dimethylhydrazomethansulfonsaures Kalium*, $C_4H_{10}O_6 \cdot N_2S_2K_2$ (nach XIX.). Aus K-Salz von II. u. Dimethylhydrazin in wenig W. bei 50°. Amorph. Reagiert nicht mit J u. HNO_2. — *Verb.* $C_6H_{10}O_2N_2 + 3H_2O$ (XX.). Aus X. u. 3 Moll. sd. Acetanhydrid (8 Stdn.), dann im Vakuum dest., bis die Fl. 100° zeigt, mit W. durchschütteln. Große Krystalle, wl. in k. W. Wird von sd. Säuren quantitativ in NH_3, Essigsäure u. HCHO gespalten. Verliert im Vakuum über $CaCl_2$ oder durch Vakuumdest. (Kp.$_8$ 214°) das Krystallwasser, besitzt dann die Konsistenz von weichem Pech, wird aus Bzl. in Krystallen erhalten, F. unscharf bei 90° nach Sinterung bei ca. 60°. Liefert mit W. wieder das Hydrat.

Formaldehydthioschwefelsaures Natrium, $CH_3O_4S_2Na$ (XXIII.). 1 Mol. krystallisiertes Na-Thiosulfat + 1 Mol. HCHO-Lsg. bei —10° mit konz. HCl versetzen, NaCl absaugen, A. zugeben, mit Krystallen (durch Fällung einer Probe mit Ä. bereitet) impfen. Krystallpulver, trocken beständig. Zerfällt in wss. Lsg. weitgehend in die Komponenten (Oxydation durch J zu Tetrathionat), mit k. konz. HCl in Trithioformaldehyd u. H_2SO_4. Die auffallende Erscheinung, daß sich die Thioschwefelsäure in stark saurer Lsg. eher

mit HCHO verbindet als in schwach saurer, ist wohl damit zu erklären, daß Na-Thiosulfat die Formel $Na \cdot SO_2(:S) \cdot ONa$, das saure Salz dagegen die Formel $HS \cdot SO_2 \cdot ONa$ besitzt. — *Sulfoaminomethansulfonsaures Kalium*, $SO_3K \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_3K$. Aus K-Salz von XIII. u. n. $KHSO_3$ bei Zimmertemp. Krystalle aus schwach alkal. W. von höchstens 50°, wl. in W. Mit h. HCl spaltet die am N gebundene Sulfogruppe als H_2SO_4 ab. — *Sulfohydrazomethansulfonsaures Kalium*, $SO_3K \cdot CH_2 \cdot N(SO_3K) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3K + H_2O$ (?). Aus K-Salz von XIV. mit 4 Moll. n. $KHSO_3$ bei Zimmertemp. in noch unaufgeklärter Rk. Aus W. von 60°, wl. in W. Wird von h. HCl in 2 HCHO, 2 SO_2, H_2SO_4 u. N_2H_4 gespalten. — Die anderen obigen NO-Verbb. spalten mit $KHSO_3$ das NO als $N(SO_3K)_3$ ab, indem NO durch H ersetzt wird. Letztere Rk. tritt auch mit Al-Amalgam ein. — *Sulfomethylacetessigester* (XXIV.). Durch 17-std. Schütteln des K-Salzes von II. in wenig W. mit Acetessigester u. 0,1 Mol. KOH, wss. Lsg. nach Trennung von Öl mit viel A. verdünnen, Salze nach Verrühren mit Speckstein abfiltrieren, Filtrat einengen. *K-Salz*, $C_7H_{11}O_6SK$, krystallisiert aus. — *β-Sulfopropionsaures Barium*, $C_3H_4O_5SBa + 5\,H_2O$ (nach XXV.). Aus dem vorigen mit h. gesätt. alkoh. KOH (Wasserbad, 12 Stdn.), nach Zusatz von W. neutralisieren, einengen, alkal. machen, mit $BaCl_2$ fällen. Krystalle aus W. — *Methyläthylketonsulfonsaures Kalium*, $C_4H_7O_4SK$ (nach XXVI.). Aus K-Salz von XXIV. mit h. verd. H_2SO_4, neutralisieren, eindampfen. Krystalle aus A. — *K-Salz* $C_8H_{14}O_6N_2S_2K_2 + H_2O$. Aus dem vorigen mit N_2H_4-Hydrat. Amorph. — *Acetoxymethansulfonsaures Kalium*, $CH_2(O \cdot COCH_3) \cdot SO_3K$. Aus K-Salz von II. mit sd. Acetanhydrid. Seidige Nadeln aus viel A., F. 225—230° (Zers.), sll. in W. Die Haftfestigkeit der Sulfogruppe ist durch das Acetyl erheblich gestiegen, so daß die freie Säure annähernd rein darstellbar ist. — Im Original sind die Leitfähigkeiten des methylschwefelsauren K u. des K-Salzes von II. bei 25° angegeben. Sie weichen nur wenig voneinander ab. — *Methoxyisopropylsulfonsaures Natrium*, $C_4H_9O_4SNa$ (nach XXVII.). Darst. nach Schröter (l. c.). Sternförmige Nadeln oder Blättchen aus Aceton. (Liebigs Ann. **448**. 265—312. Ludwigshafen a. Rh.) Li.

—, *Über Umesterung beim Erhitzen von Fettsäureglyceriden mit Harzsäuren.* Bei der Einw. von Harzsäuren auf Fettsäureglyceride tritt Umesterung ein, wobei sich ein Gleichgewicht der verschiedenen Säuren u. Ester einstellt. (Farben-Ztg. **31**. 1746.) Bra.

Marthe Montagne, *Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf einige fette Dialkylamide.* Blaise u. Montagne (C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1345; C. **1925**. II. 393) hatten beim Glutarsäuretetraäthyldiamid gefunden, daß sich die eine Säureamidgruppe mit C_2H_5MgBr wie folgt umsetzt: $—CO \cdot N(C_2H_5)_2 \longrightarrow —C(C_2H_5)_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, u. daß diese Rk. von starker Gasentw. begleitet ist. Vf. hat daraufhin C_2H_5MgBr u. CH_3MgJ auf *N-Diäthylacetamid*, *N-Dimethyl-* u. *N-Diäthylbutyramid* einwirken lassen. Auch in diesen Fällen treten bedeutende Mengen Gas auf. Die Ausbeute an Keton (n. Rk.-Prod.) wechselt mit der Natur der Komponenten, ist aber schwach. Als Hauptprodd. entstehen aus den beiden Dialkylbutyramiden — das Diäthylacetamid reagiert andersartig — tertiäre Basen der Formel $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CR_2 \cdot NR'_2$ (R = Alkyl des Grignardreagens). Diese werden von Acetanhydrid nicht angegriffen. Erhitzt man aber ihre Hydrochloride auf 160—200°, so erfolgt Zers. in Dialkylaminhydrochlorid u. ein Olefin, z. B.:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(C_2H_5)_2,\ HCl \longrightarrow$$
$$NH(C_2H_5)_2,\ HCl + CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2.$$

Die Konst. dieser KW-stoffe wurde durch $KMnO_4$-Oxydation u. Synthese bewiesen. Schließlich gelang auch die Synthese des *2-Methyl-2-diäthylaminopentans* durch Hofmannschen Abbau des *α,α-Dimethylvaleramids*, $C_3H_7 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CONH_2$, über den entsprechenden Harnstoff u. nachfolgende Äthylierung. — *3-Äthyl-3-diäthylaminohexan*, $C_3H_7 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, $Kp._{18}$ 98°. *Pikrat*, F. 97°. *Chloroaurat*, F. 124°. *Chloroplatinat*, F. 175°. — *2-Methyl-2-diäthylaminopentan*, $C_3H_7 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, $Kp._{760}$ 170°, $Kp._{14}$ 60°. *Pikrat*, F. 124°. *Chloroaurat*, F. 82°. *Chloroplatinat*, F. 207°.

— *2-Methyl-2-dimethylaminopentan*, $C_3H_7 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2$, Kp.$_{760}$ 140—142°. *Pikrat*, F. 214°. *Chloroaurat*, F. 103°. *Chloroplatinat*, Zers. oberhalb 230°. — Mit CH_3J entstehen neben obigen Basen noch Basen, die 1 C mehr enthalten, u. aus ihren Hydrochloriden erhält man Olefine mit C_7. Ihre B. scheint durch die Ggw. von CH_3J verursacht zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 216—18.) LINDENBAUM.

Bardon und **Ramart**, *Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Glycidsäureester.* Aus *Glycidsäureestern* u. RMgX können sehr verschiedene Prodd. entstehen: Glykole, wenn sowohl die Äthylenoxydgruppe wie die Estergruppe in Rk. tritt, Äthylenoxydalkohole oder Esteralkohole, wenn nur eine der beiden Gruppen reagiert. Außerdem können aus der Äthylenoxydgruppe zwei stellungsisomere Alkohole hervorgehen. — Vff. haben auf den *Diphenylglycidsäureester* 4 Moll. CH_3MgJ zur Einw. gebracht. Die Rk. verläuft heftig, u. man erhält, gleich ob man nur unter Kühlung arbeitet oder nach Zugabe des Reagens erhitzt, ein Prod. vom Kp.$_{23}$ 210°, Kryställchen aus A., F. 73°, der Analyse nach ein Esteralkohol, dem Formel I. oder II. zukommen

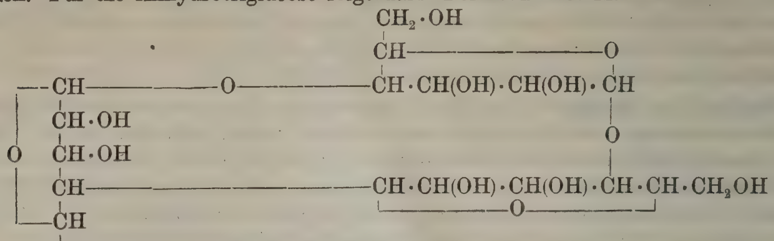
I. $(C_6H_5)_2C(OH)—CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$ II. $(C_6H_5)_2C(CH_3)—CH(OH) \cdot CO_2C_2H_5$

kann. Reagiert weder mit C_6H_5NCO noch mit HBr in Eg. Gibt bei der Verseifung mit konz. alkoh. KOH eine Säure vom F. 167°. Da die α-Methyl-β-phenyl-β-oxyhydrozimtsäure (nach I.) schon auf anderem Wege erhalten worden ist u. bei 101° schm., so handelt es sich hier um die *α-Oxy-β,β-diphenylbuttersäure* (nach II.). — Mit C_6H_5MgBr wurde ebenfalls ein Esteralkohol vom F. 130° erhalten, daneben jedoch in ziemlicher Menge ein Prod. vom F. 203—205°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 214—16.) LINDENBAUM.

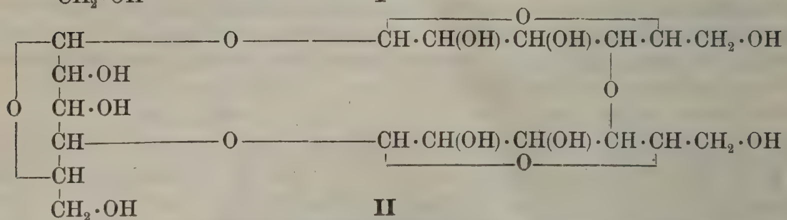
John G. William Maltby, *Die Klassifikation der Zucker.* Vf. schlägt vor, daß bei den n. Formen der Aldosen die Konfiguration der mittleren Gruppe innerhalb des O-Ringes (Gruppe 3) ausschlaggebend für die Einteilung in d- u. l-Reihen sei. Natürlich vorkommende Arabinose würde somit zur d-Reihe gehören. Aus der angegebenen Tabelle ist die Konfiguration an den einzelnen C-Atomen der Zucker, die spezif. Drehung der α- u. β-Formen u. die Konfiguration an den C-Atomen des bei der Cyanhydrinrk. resultierenden Hauptprod. ersichtlich. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1629—30. Kenmare, Derby Park, Rock Ferry.) BEREND.

James Colquhoun Irvine und **George James Robertson**, *Die Konstitution der Polysaccharide. IX. Der Abbau der Cellulose zu einem Anhydrotrisaccharid.* (VIII. vgl. Journ. Chem. Soc. London **125**. 942; C. **1924**. II. 622.) Wird die Acetolyse der Cellulose unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln ausgeführt, so kann sie vor der B. von Cellobioseoctacetat unterbrochen werden. Neben sehr wenig unl. Dextrinen resultiert ein weißes, amorphes Pulver mit vom n. Acetat der Cellulose verschiedenen Eigenschaften. Die Rechtsdrehung des Prod. spricht für weitgehende Depolymerisation. Die Verseifung mit wss. Dimethylamin führte zu Dextrinen u., in der Hauptsache, zu einem Gemisch, aus dem ein amorphes Disaccharid zu 20% isoliert werden konnte. Die Methylierung des Depolymerisationsprod. verlief glatt u. lieferte als Hauptprod. 50% eines weißen, amorphen Pulvers, ll. in organ. Lösungsmm. Die Hydrolyse dieses Prod. ergab, daß 70% als Tri-(trimethylanhydroglucose) vorlagen, während der Rest aus dem entsprechenden, methylierten Trisaccharid bestand, denn beim Erhitzen mit säurehaltigem CH_3OH resultierte ein Gemisch von 90% Trimethylmethylglucosid u. 10% Tetramethylmethylglucosid. Hieraus konnte 2,3,6-Trimethylglucose u. 2,3,5,6-Tetramethylglucose isoliert werden. — Cellulose liefert also unter bestimmten Bedingungen ein Gemisch von Acetaten von Dextrinen (6%), Anhydrotriglucose (35%), Triglucose (15%) u. Diglucose (20%). Hieraus folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß Anhydrotriglucose am Aufbau der Cellulose beteiligt ist. Die Möglichkeit, daß Anhydrodiglucose an der Polymerisation teilnimmt, bleibt daneben bestehen. — Nimmt man für Glucose

die 1,5-Sauerstoffbrücke an, so muß Cellulose als Poly-(1,4-anhydroglucose) formuliert werden. Für die Anhydrotriglucose folgt dann Formel **I** oder **II**.



I

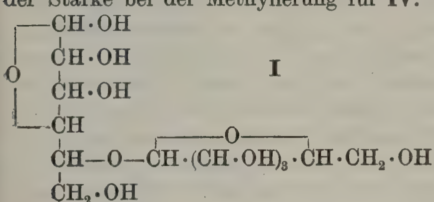


II

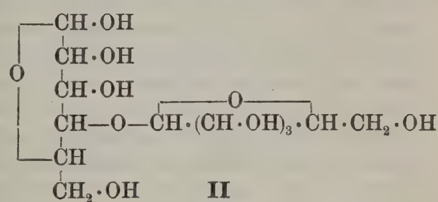
V e r s u c h e. 40 g bei 110° getrockneter Cellulose wurden allmählich zu einem Gemisch von 400 ccm Acetanhydrid u. 40 ccm H_2SO_4 hinzugefügt u. bei 15° 5 Stdn. gerührt. Nach 24 Stdn. war die Cellulose gel. Nach 72 Stdn. war die gelbliche Färbung der Lsg. orange geworden, ohne daß Trübung auftrat. Die ultramkr. Unters. zeigte das Ende der Rk. an. In 4 l W. erstarrte die Fl. zu einem flockigen Pulver Aus h. A. mit W. umgefällt. Ausbeute 50 g. F. für verschiedene Präparate schwankend zwischen 120 u. 160°; $[\alpha]_D = +20,3°$ (Chlf.; c = 1,75). Fehlingsche Lsg. wurde vor u. nach der Hydrolyse im Verhältnis 1 : 2,2 red. Das Prod. war von wenig Dextrin verunreinigt. — Die entsprechend häufig wiederholte Methylierung mit Methylsulfat in alkal. Lsg. ergab als Gemisch in der Hauptsache Tri-(trimethyl-1,5-anhydroglucose) u. das entsprechende, methylierte Trisaccharid als glasige M. vom F. 40°. $[\alpha]_D = +7,0°$. (Chlf.; c = 3,564). — Die Hydrolyse u. folgende Kondensation mit CH_3OH ergab 90% Trimethylmethylglucosid u. 10% Tetramethylmethylglucosid, wenn das methylierte Gemisch als zu 70% aus Tri-(trimethylanhydroglucose) u. zu 30% aus einem vollständig methylierten Trisaccharid bestehend angenommen wird. Die Analyse bestätigte diese Annahme. — Die Hydrolyse der Glucosidgemische ergab 2,3,6-Trimethylglucose vom F. 105° u. $[\alpha]_D = +71,8°$ (W.; c = 1,058) u. 2,3,5,6-Tetramethylglucose. — Die Behandlung des abgebauten Celluloseacetats mit Dimethylamin bei 15° ergab nach 9 Tagen ein von Cellobiose verschiedenes Disaccharid als weißes amorphes Pulver, Sintern bei 170°; F. 180° (Zers.). $[\alpha]_D^{20} = +14,04°$ (c = 4,2735). Innerhalb 24 Stdn. keine Mutarotation. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1488—1501. United College of St. Salvator u. St. Leonard, St. Andrews Univ.) Berend.

James Colquhoun Irvine und **John Macdonald**, *Die Konstitution der Polysaccharide. X. Die molekulare Einheit der Stärke.* (IX. vgl. vorst. Ref.) Die Methylierung der Stärke mit Methylsulfat u. Alkali gelingt ziemlich glatt bis zu einem Methoxylgehalt von 36—37%. Von den 9 freien Hydroxylgruppen sind also nur 7 alkyliert worden. Das hierbei resultierende Prod. **II** zeigt $[\alpha]_D = +169,5°$ ($CHCl_3$). Dagegen gelang die Acetylierung der restlichen Hydroxylgruppen ohne Schwierigkeit. — Verwendet man Ag_2O u. CH_3J als Methylierungsmittel, so werden nur 6 der vorhandenen OH-Gruppen methyliert, u. man erhält eine *Dimethylstärke* **I** von $[\alpha]_D = +135,7°$ ($CHCl_3$). — Bei der Methylierung verhält sich die Stärke also ähnlich wie die Polyamylosen u. Maltose. Erst wenn Stärke 24-mal mit Methylsulfat u. Alkali behandelt wurde,

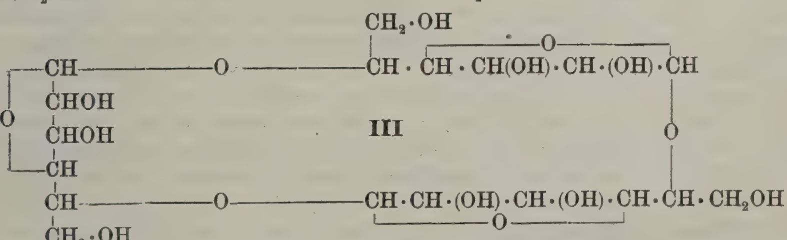
konnte ein völlig methyliertes Prod. *Trimethylstärke* **III** erhalten werden; hierfür ist $[\alpha]_D = +216,5^0$ ($CHCl_3$). — Die Hydrolyse der einzelnen Methylierungsprodd. mit HCl-haltigem CH_3OH lieferte aus **I** ein Dimethylmethylglucosid, aus **II** ein Gemisch, bestehend aus 1 Mol. 2,3,6-Trimethylmethylglucosid u. 2 Moll. Dimethylmethylglucosid, aus **III** in ausgezeichneter Ausbeute 2,3,6-Trimethylmethylglucosid vom F. 57,5°. Die isomere 2,3,4-Form konnte nicht nachgewiesen werden. Ein Vergleich der Konstanten des isomeren 2,3,6- u. 2,3,4-Trimethyl-β-methylglucosids zeigt, daß eine Unterscheidung der beiden Formen hierdurch nur in reinstem Zustande der Verbb. möglich ist u. daher hierin die Erklärung für Fehlschlüsse zu suchen ist. (Vgl. Charlton, Haworth u. Peat, Journ. Chem. Soc. London **1926**. 99; C. **1926**. I. 3025; Haworth, Hirst u. Ruell, Journ. Chem. Soc. London **123**. 3131; C. **1924**. I. 1509.) — Vff. schließen, daß *Stärke* im wesentlichen aus verschiedenen Polymerisationsprodd. einer Grundsubstanz, die alle in 2,3,6-Trimethylglucose umgewandelt werden können, aufgebaut ist. Für *Maltose* wird Formel **I**, für *Cellobiose* **II** als wahrscheinlich angenommen. Aus **I** würde sich erst die γ-Form der 2,3,6-Trimethylglucose bilden, u. diese sich in die stabile Form umlagern, während **II** sofort die stabile Form liefert. — Aus der B. von 2 Moll. Dimethylglucose u. 1 Mol. Trimethylglucose bei der Hydrolyse von Prod. **II** folgt, daß der einfachste Baustein ein Trihexosan oder ein Multiplum davon sein muß. Das Vorhandensein von Polyamylosen mit einer geraden Anzahl von C_6-Ketten fordert die Annahme von Hexahexosan als Grundbaustein. Die unter **III** u. **IV** für Stärke angegebenen Formeln müssen daher verdoppelt werden. Eine Entscheidung zwischen beiden Formulierungen konnte bisher nicht getroffen werden, doch spricht das Verh. der Stärke bei der Methylierung für **IV**.



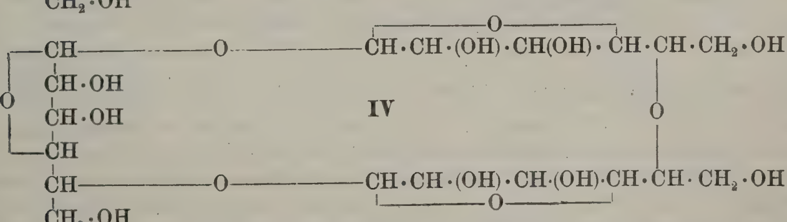
I



II



III



IV

Versuche. *Dimethylstärke* wurde mit geringen Abänderungen nach dem Verf. von Irvine u. Steele (vgl. Journ. Chem. Soc. London **117**. 1474; C. **1921**. I. 728) dargestellt. Die Zugabe von NaOH muß langsam unter Rühren erfolgen. Dimethylstärke ist ein weißes Pulver, l. in W. $[\alpha]_D = +135,7^0$ ($CHCl_3$; c = 1,916). — Die

Hydrolyse ergab geringe Mengen einer noch Methoxylgruppen enthaltenden Substanz, in der Hauptsache jedoch 2,3-Dimethylglucose, $[\alpha]_D = +50,3^0$ (Aceton; c = 1). — Die Darst. „*methylierter Stärke*", wobei 7 der vorhandenen 9 OH-Gruppen methyliert wurden, geschah analog der Darst. von Dimethylstärke. Die Einw. von Ag_2O u. CH_3J erhöhte den Methoxylgehalt nicht. $[\alpha]_D = +186,3^0$ (CH_3OH; c = 1,934). Die Acetylierung dieses Prod. führte zu einer Verb. von $[\alpha]_D = +191,7^0$ ($CHCl_3$). — Die Hydrolyse mit HCl-haltigem CH_3OH ergab ein Gemisch von Trimethyl- u. Dimethylmethylglucosid. Daraus 2,3,6-Trimethylglucose u. amorphe Dimethylglucose von $[\alpha]_D = +56,6^0$ (Aceton). Das Ausbleiben der Phenylosazonrk. u. eines Kondensationsprod. mit Aceton läßt auf 2,3-Dimethylglucose schließen. — Wird die Einw. von Methylsulfat auf Stärke entsprechend oft (24-mal) wiederholt, so resultiert *Trimethylstärke* als weißes, amorphes Pulver. F. 143—146°, $[\alpha]_D = +216,5^0$ ($CHCl_3$; c = 1,7). In h. W. weniger l. als in k., unl. in Ä. — Die Hydrolyse mit HCl-haltigem CH_3OH ergab in der Hauptsache Trimethylmethylglucosid u. daraus nur 2,3,6-Trimethylglucose. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1502—18. United College of St. Salvator u. St. Leonard, St. Andrews, Univ.) Berend.

Harold Hibbert und **John L. Parsons**, *Die Oxydation der Cellulose.* (Cellulosechemie **7**. 97—110. Beilage zu Papierfabr. **24**. — C. **1926**. I. 883.) Brauns.

G. Kita, **T. Mazume**, **J. Sakrada** und **T. Nakashima**, *Untersuchungen über die Celluloseester der höheren Fettsäuren.* I. Mitt. *Über die Esterbildung aus ursprünglicher Cellulose und über die Eigenschaften der erzielten Ester.* II. Mitt. *Über die Esterbildung aus Alkalicellulose und Fettsäurechlorid und über die Zusammensetzung der Alkalicellulose.* Bei Ggw. von Pyridin werden aus Cellulose u. Stearin- oder Palmitinsäureanhydrid Ester gebildet, deren Fettsäuregehalt jedoch gering ist. Im Gegensatz zu Grün u. Wittka (Ztschr. f. angew. Ch. **34**. 145) konnten Bzl.- u. Ä.-l. Ester erhalten werden. Abweichend von den Angaben von Gault (Bull. Soc. Chim. **1923**. 1235) lassen sich selbst unter gewöhnlichem Druck aus Cellulose Ester erhalten. Der F. ist höher als der früher angenommene, der höchste der homologen Ester ist höchstwahrscheinlich Triester. Völlig getrocknete Alkalicellulose wirkt in Bzl.-Lsg. nicht auf Säurechlorid ein, ebenso, wenn Alkalicellulose einmal getrocknet war u. ihr vor der Behandlung mit Säurechlorid wieder W. zugesetzt wird. Ist Säurechlorid in genügender Menge vorhanden, so hängt die in der Esterbildung verbrauchte Säuremenge von der Konz. der Alkalilauge ab u. wird nicht von der im Überschuß vorhandenen Alkalilauge beeinflußt. Ist aber die Menge des Fettsäurechlorids ungenügend, so verbraucht das im Überschuß vorhandene Alkali Säurechlorid, u. dem entsprechend wird die zur Esterbildung verbrauchte Säurechloridmenge geringer. Die in der Esterbildung verbrauchte Säuremenge wird nicht von der des Säurechlorids beeinflußt, sondern nur von der Konz. der Alkalilauge. (Kunststoffe **16**. 41—43. 69—70.) Süvern.

E. E. Blaise und **Jean Miliotis**, *Über die Umlagerung funktioneller Gruppen.* Vff. beschäftigen sich mit der Wanderung der Gruppe $CH_2\cdot OH$ in Form der Gruppe $CH_2\cdot OR$. Hofmann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 2734 [1885]) erhielt aus Äthoxyacetamid mit Br u. NaOH kein Äthoxymethylamin, sondern das Ureid $CO{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CH_2\cdot OC_2H_5}{NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot OC_2H_5}}$. Hier liegt eine solche Wanderung vor. Um diese Rk., welche bei höhermolekularen Säureamiden zur Hauptrk. wird, zu vermeiden, ließ Jeffreys (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 898 [1897]) das Br in Na-Alkoholatlsg. auf die Säureamide einwirken u. erhielt Urethane, welche bei der Verseifung die gewünschten Amine lieferten. Als Vff. dieses Verf. auf das *Äthoxyacetamid* übertrugen, erhielten sie sehr glatt *Äthoxyurethane.* Auch hier liegt Wanderung der Gruppe $CH_2\cdot OC_2H_5$ vor:

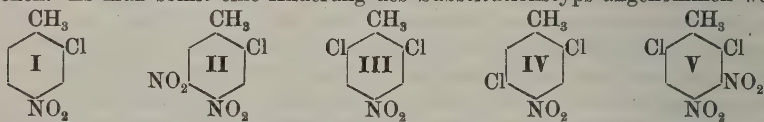
$$C_2H_5O\cdot CH_2\cdot CONH_2 \longrightarrow C_2H_5O\cdot CH_2\cdot CON{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{Br}{Na}} \longrightarrow C_2H_5O\cdot CH_2\cdot CON{<} \longrightarrow$$
$$O:C:N\cdot CH_2\cdot OC_2H_5 \longrightarrow CO_2R\cdot NH\cdot CH_2\cdot OC_2H_5.$$

Es wurden dargestellt: $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2CH_3$, Kp.$_{16}$ 97°, u. $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$, Kp.$_{16}$ 105°, bewegliche Fll. Von h. 1%ig. HCl werden sie quantitativ in C_2H_5OH, $HCHO$ u. $NH_2 \cdot CO_2R$ gespalten. Die beiden letzteren Spaltprodd. kondensieren sich jedoch gleich weiter zu *Methylendiurethan*, $CH_2(NH \cdot CO_2R)_2$, so daß nur ein Teil des HCHO frei wird. Es entsteht keine Spur NH_4Cl u. CO_2. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 218—20.) LINDENBAUM.

Rudolf Klingner, *Über den Abbau substituierter Guanidine bei erhöhter Temperatur.* Beim Erhitzen von substituiertem Guanidin mit einem Überschuß von Aminen findet Umaminierung statt. Aus *a. Triphenylguanidin* entsteht mit Anilin *s. Triphenylguanidin*, ebenso aus *s. Diphenylguanidin* s. Triphenylguanidin. Aus *N,N'-α-Naphthylbenzylguanidin* bildet sich beim Erhitzen mit Benzylamin *s. α-Naphthyldibenzylguanidin.* Die Umaminierung ist aber nicht als eine direkte Umaminierung unter B. eines intermediären Tetraaminomethanderiv. aufzufassen (vgl. SCHENCK, Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 150; C. **1926**. II. 191), sondern es findet ein lediglich durch die Temp. bedingter Abbau der Guanidine in Cyanamide u. Amine bezw. in Cyanamide, Amine u. Carbodiimide u. Amine statt, wie das Erhitzen der Guanidine für sich allein auf analoge Tempp. zeigte. Bestehen 2 Möglichkeiten des Abbaues, so daß substituiertes Cyanamid u. disubstituiertes Carbodiimid entstehen können, so treten beide Kompp. zu einem bei der entsprechenden Temp. beständigen trisubstituierten Dicarbimid zusammen: s. Diphenylguanidin u. N,N'-α-Naphthylbenzylguanidin. Durch den Überschuß von Amin findet nur eine Gleichgewichtsverschiebung statt; es tritt das Amin mit einem Cyanamid oder mit einem Carbodiimid zu einem neuen Guanidin zusammen. Durch Erhöhung des Aminüberschusses wird auch die B.-Geschwindigkeit des neu entstehenden Guanidins erhöht u. in größerer Ausbeute erhalten. Wenn andere sekundäre Rk.-Prodd., z. B. trisubstituierte Dicarbimide, auftreten können, so wird deren B.-Geschwindigkeit durch den Aminüberschuß verringert. Die Ausbeute daran sinkt mit steigendem Aminüberschuß oder verschwindet fast ganz. Tritt das im Überschuß vorhandene Amin aber als Prod. des Temp.-Abbaues des angewandten substituierten Guanidins auf, so wird durch genügenden Überschuß des Amins der Abbau verhindert. Es können dann 2 Fälle eintreten. 1. Das angewandte Guanidin erleidet bei der entsprechenden Temp. nur Abbau in einer Richtung, so daß überschüssiges Amin gebildet wird. Dann findet keine Umaminierung statt: a. Triphenylguanidin u. Diphenylamin im Überschuß. 2. Das angewandte Guanidin erleidet bei der entsprechenden Temp. Abbau nach 2 Richtungen. Dabei wird der Abbau, der das überschüssige Amin liefern würde, zurückgedrängt. Der Abbau in der anderen Richtung aber findet ungehindert statt u. das überschüssige Amin tritt mit einem Prod. dieses Abbaues zu einem neuen Guanidin zusammen. Es findet eine Umaminierung statt: s. Diphenylguanidin + Anilin im Überschuß, N,N'-α-Naphthylbenzylguanidin + Benzylamin im Überschuß. Die Umaminierung substituierter Guanidine bei erhöhter Temp. durch einen Überschuß von Amin ist also so zu erklären, daß in erster Phase ein Temp.-Abbau der substituierten Guanidine stattfindet. In zweiter Phase tritt eine Gleichgewichtsverschiebung durch den Einfluß des überschüssigen Amins unter B. eines neuen Guanidins ein. Entsteht durch diese beiden Rk.-Phasen, also durch Aufbau ein neues Guanidin, das bei der entsprechenden Temp. noch eine Abbaumöglichkeit besitzt, bei der das überschüssige Amin nicht als Prod. auftritt, so findet ein Abbau in dieser Richtung statt. Das überschüssige Amin beeinflußt dann ebenfalls wieder das Gleichgewicht unter B. eines neuen Guanidins, d. h. es bestehen 4 Rk.-Phasen: a. Triphenylguanidin mit Anilin im Überschuß. Durch eine Umaminierung mit 6 analogen Rk.-Phasen erklärt sich möglicherweise die B. des von SCHENCK (l. c.) aus Guanidin u. Methylamin im Überschuß erhaltenen s. Trimethylguanidins. Aus BrCN u. Alkylguanidin wurden einige substituierte Alkylcyanamide u. daraus substituierte Guanidine dargestellt (KLINGNER, Dissertation Leipzig).

α-Naphthylcyanamid. F. 135°, Ausbeute 65°/₀. *Benzylcyanamid,* F. 43°, Ausbeute 86°/₀. *α-Naphthylguanidin,* $C(NH)(NH_2)NHC_{10}O_7$. Freie Base, Blättchen aus W., F. 129—130°. L. in A., PAe. *Nitrat,* $C_{11}H_{12}N_4O_3$, l. in A., wl. in k. W. Aus h. W. in langen Prismen, F. 196—197°, Ausbeute 71°/₀. *N,N'-α-Naphthylbenzylguanidin,* $C_{18}H_{17}N_3$, B. aus Benzylcyanamid u. Naphthylamin wie aus Naphthylcyanamid u. Benzylaminbromhydrat mit NH_3 bereitet. Ausbeute 77 bezw. 88°/₀, farblose dünne Blättchen, F. 121°. Unl. in W. u. PAe., ll. in A. u. Ä. Chlorhydrat, $C_{18}H_{17}N_3 \cdot HCl$, l. in A., unl. in Ä., F. 197—198°. *a. Diäthylguanidin,* $C(NH)(NH_2)N(C_2H_5)_2$. Bromhydrat, $C_5H_{24} \cdot N_3Br + 2H_2O$. Aus W., F. 50°. Das W.-freie Salz krystallisiert in Sphärolythen. Sintert bei 46°. F. unscharf zwischen 75—80°. Sll. in W. u. A. Sulfat, $(C_5H_{13}N_3)_2$. sll. in W., wl. in A., sintert bei 280°, Zers. bei 287°. Pikrat, F. 224—25°, aus W., wl. in k. W., swl. in A. *N,N'-p-Methoxyphenylphenylguanidin,* $C(NH)NH(C_7H_7O)NHC_6H_5$, aus A. 6-eckige Platten. Aus W. Nadeln, F. 132—33°, Ausbeute 54°/₀, ll. in h. W. u. A., l. in Ä. *s. α-Naphthylphenyl-o-methoxyphenylguanidin,* $C(NC_7H_7O)(NHC_6H_5)NHC_{10}H_7$, B. aus s. Phenyl-α-naphthylthioharnstoff u. o-Anisidin bei Ggw. von HgO. Sulfat, $C_{48}H_{44}N_6O_6S + 1C_2H_5OH$, F. 184—185°, l. in W., A., unl. in Ä., PAe. Die freie Base fällt aus der wss. Lsg. der Salze mit NH_3. Sll. in A., Bzl., Ä., PAe. u. Essigester. *s. Allylmethyläthylguanidin,* $C(NCH_3)(NHC_2H_5) \cdot NHC_3H_7$. Aus s. Methylallylthioharnstoff u. Äthylamin bei Ggw. von HgO. Sulfat, $C_{14}H_{30}N_6 \cdot H_2SO_4$, F. 190°, ll. in W., l. in A., unl. in Ä. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 206—39. Leipzig, Univ.) Guggenheim.

William Davies und **Geoffrey Winthrop Leeper**, *Eine Untersuchung zur Regel der Erhaltung des Substitutionstyps in aromatischen Substanzen.* I. *Chlorierung des 2-Chlor-4-nitrotoluols.* Die Monochlorierung des 2-Chlor-4-nitrotoluols (**I**) bei Ggw. von $SbCl_3$, hatte früher (Journ. Chem. Soc. London **121**. 806; C. **1922**. III. 1255) ein Resultat von über 30°/₀ an *2,6-Dichlor-4-nitrotoluol* (**III**) geliefert. Morgan u. Drew (Journ. Chem. Soc. London **117**. 793; C. **1920**. III. 512) hingegen haben gezeigt, daß bei der Nitrierung von **I** 85°/₀ des 5-Nitroderiv. (**II**) entstehen. Eine Nachprüfung ihrer eigenen Verss. seitens der Vff. ergab, daß außer bedeutenden Mengen nicht im Kern substituierter Verbb. 47,9°/₀ an **III**, als *2,6-Dichlor-3,4-dinitrotoluol* (**V**) bestimmt, entstehen. Es muß somit eine Änderung des Substitutionstyps angenommen werden.



Versuche. *2,6-Dichlor-4-nitrotoluol* (**III**) liefert mit H_2SO_4 u. HNO_3 (D. 1,52) bei 65° nitriert *2,6-Dichlor-3,4-dinitrotoluol* (**V**), F. 129—130°. Das bei der Red. mit Zn u. NH_4Cl entstehende oxydable o-Diamin läßt sich als *1,3-Dichlor-2-methylbenzophenanthrazin,* $C_{21}H_{12}N_2Cl_2$, aus Anisol F. 279—286° (korr.) identifizieren. **V** gibt mit alkoh. NH_3 ¹/₂ Stde. auf 90—98° (10 Atm.) u. nach dem Wiederherstellen von Atmosphärendruck 2 Stdn. auf 127° (7,3 Atm.) erhitzt *2,6-Dichlor-4-nitro-m-toluidin,* $C_7H_6 \cdot O_2N_2Cl_2$, aus Bzl. oder A. F. 136°. Mit Acetylchlorid *2,6-Dichlor-4-nitraceto-m-toluidid,* aus A. oder Bzl. F. 185° *Benzoylderiv.,* $C_{14}H_{10}O_3N_2Cl_2$, F. 215°, *2,6-Dichlor-4-nitrochloraceto-m-toluidid,* $C_9H_7O_3N_2Cl_3$, aus A. F. 170°. **III** gibt bei Ggw. von $FeCl_3$ bei 65—80° monochloriert u. das Reaktionsprod. nitriert, reduziert u. mit Phenanthrachinon in Eg. kondensiert *1,3,4-Trichlor-2-methylbenzophenanthrazin,* $C_{21}H_{11}N_2Cl_3$, aus Anisol F. 343° (korr.). (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1413—19. Melbourne, Univ.) Tau.

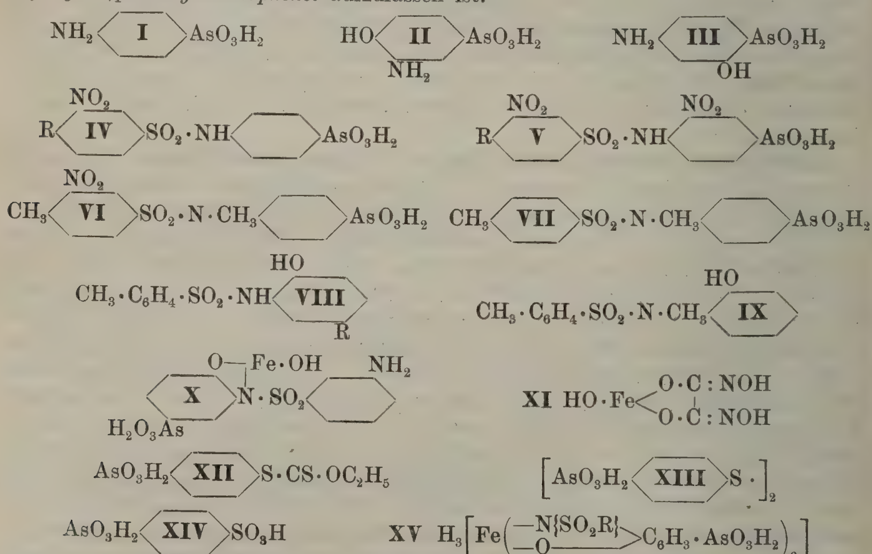
Wilhelm Steinkopf, **Johannes Roch** und **Karl Schultz**, *Über Verbindungen von Jodoform mit quartären Salzen.* III. (II. vgl. Steinkopf u. Bessaritsch, Journ. f. prakt. Ch. [2] **109**. 230; C. **1925**. I. 1871.) Nachdem sich gezeigt hatte, daß beim Ersatz von wenigstens zwei Alkylen in aliphat. quartären Salzen durch Benzyl oder C_6H_5 das molekulare Verhältnis 1 : 1 der CHJ_3-Verbb. in 2 : 3 verändert wird, haben

Vff. 2—4 Benzyle eingeführt, soweit dies präparativ angängig war. Tetrabenzylammoniumjodid u. Dibenzyldialkylarsoniumsalze konnten nicht erhalten werden. Auch *Diphenyljodoniumjodid* addiert CHJ_3. Es hat sich ergeben, daß die Häufung von Benzylen an sich durchaus nicht zu Verbb. 2 : 3 zu führen braucht. Es wurden mehrere Verbb. 1 : 1 erhalten. Die Prüfung der Frage, ob Homologe vom gleichen Typus immer die gleiche Art von Verbb. liefern, scheiterte an der Zersetzlichkeit dieser Verbb. Immerhin ließ sich zeigen, daß *Propyltribenzylammoniumjodid* sich wie die Methylverb. mit CHJ_3 im Verhältnis 2 : 3 verbindet.

Versuche. *Diäthylbenzylphenylammoniumjodid*, $C_{17}H_{22}NJ$. Aus $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$ u. C_7H_7J. Aus Aceton, F. 111°, l. in Eg., Aceton, wl. in A., unl. in Ä., Bzl., Bzn. — *Jodoformverb.*, $2C_{17}H_{22}NJ,3CHJ_3$. In h. Aceton. Citronengelbe Tafeln aus A., F. 123°. An der Luft Braunfärbung. — *Dimethyldibenzylammoniumjodid-Jodoform*, $C_{16}H_{20}NJ$, CHJ_3. In sd. A. (2 Min.), Öl in Ä. aufnehmen. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 128°, l. in A., Eg., unl. in W., Aceton, Lg. — *Propyltribenzylammoniumjodid*, $C_{24}H_{28}NJ$. Aus $N(C_7H_7)_3$ u. C_3H_7J (165°, 16 Stdn.). Honiggelbe Krystalle aus A., F. 194—195°. — *Jodoformverb.*, $2C_{24}H_{28}NJ,3CHJ_3$. In k. A. Gelbe Krystalle, F. 101—102°, nicht umkrystallisierbar. — *Trimethylbenzylarsoniumjodid*, $C_{10}H_{16}AsJ$. Aus $As(C_7H_7)(CH_3)_2$ u. CH_3J unter Eiskühlung. Blättchen aus A., F. 191°, l. in A., Aceton, Eg., wl. in W. — *Jodoformverb.*, $C_{10}H_{16}AsJ,CHJ_3$. In A. bei 40—50°. Chromgelbe Blättchen aus A., F. 99°, l. in A., Aceton, Chlf., Eg., wl. in Bzl., CCl_4, unl. in Ä. — *Dimethyldibenzylarsoniumtrijodid*, $C_{16}H_{20}AsJ_3$. Aus 1 Mol. $As(CH_3)_2J$ u. 3 Moll. C_7H_7J. Rotbraun, F. 78—82°, nicht umkrystallisierbar. Das Monojodid ließ sich wegen Zers. daraus nicht erhalten. — *Methyltribenzylarsoniumjodid-Jodoform*, $2C_{22}H_{24}AsJ,3CHJ_3$. In A. bei 40—50°. Orangegelbe, rhomb. Krystalle aus A., F. 91°, wl. in k. A., Aceton, Eg., Chlf. — *Tetrabenzylarsoniumjodid-Jodoform*, $C_{28}H_{28}AsJ,CHJ_3$. Ebenso. Weinrote Prismen durch Verdunsten der Acetonlsg., F. 137°, zl. in Aceton, wl. in A., h. Bzl., unl. in Ä. — *Tribenzylsulfoniumjodid-Jodoform*, $C_{21}H_{21}SJ,CHJ_3$. In k. Aceton. Honiggelbe Würfel aus A. (dabei leicht Zers.), F. 95°. — *Diphenyljodoniumjodid-Jodoform*, $C_{12}H_{10}J_2,CHJ_3$. In CH_3OH bei 50—60°. Orangegelbe, rhomb. Krystalle aus CH_3OH, F. 156°, swl. oder unl. — Die swl. o- u. p-Ditolyljodoniumjodide liefern nur die entsprechenden Trijodide (blauschwarze Nädelchen, FF. 146 bezw. 140°), weil in den verd. Lsgg. die Addition langsamer verläuft als die CHJ_3-Zers. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 159—65. Dresden, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

Leslie Frank Hewitt, Harold King und **William Owen Murch**, *Trypanocide Wirkung und chemische Konstitution. V. Arylsulfonamide einiger Phenylarsinsäuren.* (IV. vgl. S. 395.) Vff. untersuchen Arylarsinsäuren, welche an Stelle des Amidgliedes —CO·NH (vgl. I.—IV. Mitt.) die Sulfonamidgruppe $—SO_2 \cdot NH$ tragen. m-Nitrobenzolsulfonyl- u. m-Nitro-p-toluolsulfonylreste lassen sich nach der Methode von Fischer u. Bergell (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3779 [1902]) in die Aminogruppe der 4-Aminophenylarsinsäure (**I**), der erstere in die 3-Amino-4-oxy (**II**)- u. 4-Amino-2-oxyphenylarsinsäuren (**III**) einführen. *3'-Nitrobenzolsulfonyl-* (**IV**; R = H) u. *3'-Nitro-4'-toluolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäuren* (**IV**; R = CH_3) geben nitriert ausschließlich die Dinitrosäuren **V**, deren Konst. aus der Hydrolyse folgt. *3'-Nitro-4'-toluolsulfonyl-4-methylaminophenylarsinsäure* (**VI**) entsteht aus **IV** durch Methylieren mit Dimethylsulfat u. Alkali bei 100°, während *4'-Toluolsulfonyl-4-methylaminophenylarsinsäure* (**VII**) sich auch durch Methylierung bei Zimmertemp. gewinnen läßt. Die genannten sieben Nitro- u. Dinitrosäuren geben bei der Red. mit $FeCl_2$ leicht u. in guter Ausbeute die Aminoderivv., welche jedoch ausnahmslos auf Trypanosoma equiperdum ohne Wrkg. sind. Auch von den *3'-Amino-4'-toluolsulfonyl-* u. *3,3'-Diamino-4'-toluolsulfonyl-4-aminophenylarsenoxyden* erweist sich das erstere 20-mal so tox. wie seine Muttersubstanz u. vollkommen wirkungslos am infizierten Versuchstier. Bei Verdünnung 1 : 10000 u. 30 Min. Einw. in vitro werden Trypanosomen ihrer Infektionsfähigkeit

beraubt. Die Arsenoderivv. der *3'-Aminobenzolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure* u. *3'-Amino-4'-toluolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure* sind farblos, während die Arsenoverbb. der analogen Benzamide gelb bis gelbrot gefärbt sind. Diese Farbe wird häufig auf die R·As=As·R-Bindung, analog der Azobindung —N=N— zurückgeführt. Das Fehlen der Farbe bei den oben erwähnten Verbb. könnte durch B. eines As-Vierringes erklärt werden, doch konnten Vff. eine Lsg. mit kryoskop. Mitteln nicht erreichen. Die Verbb., welche neben der Sulfonamidgruppe ein o-ständiges Hydroxyl tragen, geben mit Fe, Ni, Co u. Cu charakterist. Farbrkk. Die dunkelrote, alkal. Lsg. der Fe-Verb. der *3'-Aminobenzolsulfonyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure* gibt beim Neutralisieren einen grau-schwarzen Nd., welcher das Anion der fällenden Säure nicht enthält, ein Verhältnis von Fe: S von nahezu 1: 1 aufweist u. teilweise in Na-Bicarbonat unter Regenerierung der roten Farbe l. ist. Vff. formulieren die in Lsg. befindliche Verb. nach Weinland u. Binder (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 148; C. **1912**. I. 574) (**XV**), welche Forscher ähnliche Komplexverbb. des Brenzcatechins hergestellt haben. Eine Stütze findet diese Annahme in der Tatsache, daß die analogen Benzamide die Rk. nicht, *N,p-Toluolsulfonyl-o-aminophenol* (**VIII**; R = H) u. *Toluolsulfonyl-3-amino-4-oxybenzoesäure* (**VIII**; R = COOH) wohl u. *N,p-Toluolsulfonyl-o-methylaminophenol* (**IX**) nicht geben. Der oben erwähnten Fällung geben Vff. Konst. **X**, ähnlich wie Hantzsch u. Desch (Liebigs Ann. **323**. 24 [1902]) das oxaldihydroxamsaure Eisen formulieren. **III** u. seine *3'-Nitrobenzolsulfonyl-* u. *3'-Aminobenzolsulfonylderivv.* geben ebenfalls in Bicarbonat mit Fe u. Cu Färbungen, welche vielleicht auf Koordinationsverbb., umfassend die Arsinsäure u. das angrenzende Hydroxyl, zurückzuführen sind. Resultatlose Verss., das Thiolanalogon des Salvarsans herzustellen, führten zur Synthese der *p-Xanthylphenylarsinsäure* (**XII**) u. diese gibt mit 3-n. HNO_3 ein Gemisch von *Diphenyldisulfid-p,p'-diarsinsäure* (**XIII**) u. *p-Sulfophenylarsinsäure* (**XIV**), welch letztere ein unreines Arsenoderiv. liefert. Ferner stellten Vff. fest, daß Reverdins o-Toluolsulfonyl-N,p-methylaminophenol (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1523 [1909]) als *N-Toluolsulfonyl-N,p-methylaminophenol* aufzufassen ist.



V e r s u c h e. Toluolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure (aus Na-p-Aminophenylarsinat u. p-Toluolsulfochlorid) liefert mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. bei 100° methyliert *4'-Toluolsulfonyl-4-methylaminophenylarsinsäure*, $C_{14}H_{16}O_5NSAs$ (**VII**), aus A. Nadeln,

aus 90% HCOOH rechteckige Platten, ll. in h. W. Die Verseifung mit konz. H_2SO_4 führt zu *4-Methylaminophenylarsinsäure.* p-Toluolsulfosäure gibt mit HNO_3 (D. 1,42) 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, die HNO_3 durch Verdampfen im Vakuum entfernt u. der Rückstand mit Na_2CO_3 neutralisiert *Na-3-Nitro-4-toluolsulfonat,* $C_7H_6O_5 \cdot NSNa \cdot H_2O$, *Ba-Salz.* Na-p-aminophenylarsinat gibt mit m-Nitro-p-toluolsulfochlorid *3'-Nitro-4'-toluolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure,* $C_{13}H_{13}O_7N_2SAs$ (**IV**; R = CH_3) aus W. rechteckige Platten. Durch Methylieren wie oben *3'-Nitro-4'-toluolsulfonyl-4-methylaminophenylarsinsäure,* $C_{14}H_{15}O_7N_2SAs$ (**VI**) aus A. sechseckige Platten. Die Red. der Nitrosäure mit $FeCl_2$ u. Alkali liefert *3'-Amino-4'-toluolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure,* $C_{13}H_{15}O_5N_2SAs$, *Hydrochlorid, Mg-Salz.* Die Säure bildet in konz. HCl u. KJ u. nachfolgender Behandlung mit SO_2 *3'-Amino-4'-toluolsulfonyl-4-aminophenylarsenoxyd,* $C_{13}H_{13}O_3N_2SAs$. Das Oxyd red. ammoniakal. Ag in der Wärme, ist ll. in n. HCl, $^1/_2$-n. Na_2CO_3 u. 2-n. NH_4OH u. ist diazotierbar. Das Oxyd gibt bei der Behandlung mit Hypophosphorsäure u. einer Spur KJ *3'-Aminotoluolsulfonyl-4-aminoarsenobenzol,* $C_{26}H_{26}O_4N_4S_2As_2$, mkr. Nadeln. Aus der entsprechenden Nitrosäure durch Red. mit $FeCl_2$ u. Alkali *3'-Amino-4'-toluolsulfonyl-4-methylaminophenylarsinsäure,* $C_{14}H_{17}O_5N_2SAs$ aus W. dünne Platten, *Hydrochlorid, Sulfat* u. *Nitrat.* 3'-Nitrotoluolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure gibt mit HNO_3 (D. 1,42) u. H_2SO_4 nitriert *3,3'-Dinitro-4'-toluolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure,* $C_{13}H_{12}O_9N_3SAs$ (**V**; R = CH_3), aus W. oder Eg. Nadeln. Durch Red. mit $FeCl_2$ u. Alkali *3,3'-Diamino-4'-toluolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure,* $C_{13}H_{16}O_5N_3SAs$, aus saurer Lsg. mit Na-Acetat gefällt rhomb. Platten, *Mg-Salz.* Die Säure gibt wie oben mit KJ u. SO_2 *3,3'-Diamino-4'-toluolsulfonyl-4-aminophenylarsenoxyd,* $C_{13}H_{14}O_3N_3SAs$. Aus Na-p-Aminophenylarsinat u. Nitrobenzolsulfochlorid *3'-Nitrobenzolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure,* $C_{12}H_{11}O_7N_2SAs$ (**IV**; R = H) aus 90% HCOOH kurze Prismen. Durch Red. mit $FeCl_2$ u. Alkali *3'-Aminobenzolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure,* $C_{12}H_{13}O_5N_2SAs$, *Hydrochlorid.* Durch Red. mit Hypophosphorsäure *3'-Aminobenzolsulfonyl-4-aminoarsenobenzol,* $C_{24}H_{22}O_4N_4S_2As_2$. 3'-Nitrobenzolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure gibt mit H_2SO_4 u. HNO_3 (D. 1,42) bei 0° nitriert *3,3'-Dinitrobenzolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure,* $C_{12}H_{10}O_9N_3SAs$ (**V**; R = H), aus W. kurze Nadeln. Durch Red. mit $FeCl_2$ u. Alkali *3,3'-Diaminobenzolsulfonyl-4-aminophenylarsinsäure,* $C_{12}H_{14}O_5N_3SAs$. 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure gibt mit Nitrobenzolsulfochlorid bei geeigneter Aufarbeitung *3'-Nitrobenzolsulfonyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure,* $C_{12}H_{11}O_8N_2SAs$, aus W. ein Dihydrat. Mit $FeCl_3$ in Na-Bicarbonat eine grau-schwarze Fällung (s. im theoret. Teil). Die Red. mit $FeCl_2$ u. Alkali liefert *3'-Aminobenzolsulfonyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure,* $C_{12}H_{13}O_6N_2SAs$, aus W. glitzernde Prismen, *Hydrochlorid, Sulfat* u. *Nitrat.* Mit $FeCl_3$ in Bicarbonat grau-schwarze Fällung. 4-Amino-2-oxyphenylarsinsäure gibt mit Nitrobenzolsulfochlorid *3'-Nitrobenzolsulfonyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure,* $C_{12}H_{11}O_8N_2SAs$, aus W. als Dihydrat. Mit $FeCl_2$ u. Alkali *3'-Aminobenzolsulfonyl-4-amino-2-oxyphenylarsinsäure,* $C_{12}H_{13}O_6N_2SAs$, in Bicarbonat mit $FeCl_3$ eine dunkelgelbe, mit $CuSO_4$ eine blaugrüne Färbung. Nach der Methode von REVERDIN u. DE LUC (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1537; C. **1914**. II. 25) *N,p-Toluolsulfonyl-o-aminophenol* (**VIII**; R = H) u. *N,p-Toluolsulfonyl-o-methylaminophenol,* $C_{14}H_{15}O_3NS$ (**IX**) aus Eg. F. 127—128°. Aminooxybenzoesäure gibt in Pyridin mit Toluolsulfochlorid *N,4-Toluolsulfonyl-3-amino-4-oxybenzoesäure,* $C_{14}H_{13}O_5NS$ (**VIII**; R = COOH), aus 50% Eg. in keilförmigen Prismen vom F. 250° (Zers.). In Bicarbonat mit $FeCl_3$ dunkelrote Färbung. Ferner nach REVERDIN (l. c.) *N,p-Toluolsulfonyl-p-methylaminophenol* vom F. 136—137°. Na-p-aminophenylarsinatpentahydrat liefert bei 0° diazotiert u. die Diazolsg. mit K-Xanthat umgesetzt *p-Xanthylphenylarsinsäure,* $C_9H_{11}O_4S_2As$ (**XII**), die Verb. ist nicht krystallin. Die Oxydation mit HNO_3 führt zu *Diphenyldisulfid-p,p'-diarsinsäure,* $C_{12}H_{12}O_6S_2As_2$ (**XIII**) aus viel W. oder 2-n. HNO_3 Krystalle, *Ba-Salz* u. *p-Sulfophenylarsinsäure,* $C_6H_7O_6SAs$ (**XIV**), aus W. mit $1 \cdot H_2O$. Das Disulfid gibt mit Hypophosphorsäure reduziert *Thiolarsenobenzol,* **XIV** analog

p-Sulfophenylarsenobenzol. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1355—70. Hampstead, Nat. Inst. f. Med. Unterss.) Taube.

E. J. van der Kam, *Über die Austauschbarkeit des Halogenatoms im 2-Chlor- und 2-Brom-1,6,8-trinitronaphthalin.* Da bei der Nitrierung von 2-Chlor (Brom)- u. 2-Methoxy (Äthoxy)-naphthalin die NO_2-Gruppen vorzugsweise die Stellungen 1, 6 u. 8 aufsuchen, war zu erwarten, daß bei gleichzeitiger Einführung von 3 NO_2-Gruppen die 1,6,8-Trinitroderivv. mit guter Ausbeute entstehen würden. Das ist in der Tat der Fall. — Bzgl. der Austauschbarkeit der in Stellung 2 befindlichen Substituenten läßt die Einw. von alkoh. NH_3 auf die verschiedenen Nitroderivv. obiger 2-substituierter Napthaline (Tabelle im Original) erkennen, daß sie mit der Anzahl der NO_2-Gruppen steigt, aber auch von deren Stellung abhängt. Vf. hat die Reaktionsfähigkeit der Halogene im *2-Chlor-* (**I**) u. *2-Brom-1,6,8-trinitronaphthalin* (**II**) eingehend untersucht, indem er die Geschwindigkeitskonstanten der Rkk. mit $NaOCH_3$ u. $NaOC_2H_5$ bei 25, 15 u. 0° festgestellt hat. Er hat sich dazu des von Lulof (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 292 [1901]) zuerst angegebenen, von Mattaar (Rec. trav. chim. Pays-Bas **41**. 103; C. **1922**. III. 961) u. Baudet (Rec. trav. chim. Pay-Bas **43**. 707; C. **1924**. II. 2646) verbesserten Verf. bedient. Äquimolekulare Mengen der Komponenten wurden in CH_3OH bezw. A. bei obigen Tempp. konstant gehalten, nach bestimmten Zeitabständen 50 ccm herauspipettiert, in CO_2-freies, eine bekannte Menge HCl enthaltendes W. übergeführt u. die nicht verbrauchte HCl zurückgemessen. Wegen der geringen Löslichkeit von **I** u. **II** in CH_3OH u. besonders in A. kamen nur relativ geringe Konzz. in Betracht. Zusammengefaßt hat sich folgendes ergeben: 1. Das Cl in **I** ist beweglicher als das Br in **II**. Verhältnis der Konstanten für die Rk. mit $NaOCH_3$: $K^{25} = 37:10$, $K^{15} = 8{,}7:3{,}2$, $K^0 = 2{,}2:1{,}2$. — 2. Die Rk. mit $NaOC_2H_5$ verläuft schneller als die mit $NaOCH_3$, so daß die Konstanten für 25° u. bei **I** auch für 15° nicht meßbar sind. **II** besitzt $K^{15} = 5{,}7$. **I** besitzt $K^0 = 3{,}1$. **II** ist bei 0° in A. zu wenig l. — 3. Das Cl in **I** ist reaktionsfähiger als im *2,4-Dinitrochlorbenzol.* Verhältnis der Konstanten: $K^{25} = 37:1{,}50$, $K^{15} = 8{,}7:1{,}1$, $K^0 = 2{,}2:0{,}11$. — 4. Das Cl in **I** ist weniger reaktionsfähig als im *2,4,6-Trinitrochlorbenzol* (Pikrylchlorid), dessen Konstanten nicht meßbar sind.

Versuche. *2-Chlornaphthalin.* β-Naphthylamin in konz. HCl diazotieren u. vorsichtig zu Lsg. von CuCl in konz. HCl bei 60—70° geben. Trennung von β-Naphthol durch Dampfdest. aus alkal. Lsg., F. 55°. — *2-Chlor-1,6,8-trinitronaphthalin*, $C_{10}H_4O_6N_3Cl$ (**I**). Aus dem vorigen mit $HNO_3 + H_2SO_4$, erst bei 0°, dann bei 50—70°, schließlich kurz im sd. Wasserbad. Weiße Nadeln aus Eg., dann Bzl., F. 194°, ll. in Eg., Aceton, l. in Bzl., Chlf., wl. in A., swl. in Ä., PAe. — *2-Bromnaphthalin.* β-Naphthylamin in HBr (D. 1,48) + wenig W. diazotieren, dann in Lsg. von CuBr in HBr bei 70—80°. Weiter wie oben. Platten aus A., F. 57°. — *2-Brom-1,6,8-trinitronaphthalin*, $C_{10}H_4O_6N_3Br$ (**II**). Das vorige in konz. HNO_3 bei 0° lösen, ganz kurz im Wasserbad erhitzen. Aus Eg., dann Bzl., F. 205°. — *2-Methoxy-1,6,8-trinitronaphthalin*, $C_{11}H_7O_7N_3$. 2-Methoxynaphthalin in konz. HNO_3 + etwas Eg. bei 0° lösen, dann auf Eis gießen. Nach Extraktion mit wenig Ä. Nadeln aus Eg., dann Aceton, F. 215°, ll. in Eg., zl. in A., Ä., Bzl., Chlf., Lg. — *2-Äthoxy-1,6,8-trinitronaphthalin*, $C_{12}H_9O_7N_3$. Darst. analog. Goldgelbe Nadeln aus Eg., F. 186°, sll. in Aceton, ll. in Eg., zl. in A., Ä., Chlf., Lg. — Daß in allen Nitroderivv. die NO_2-Gruppen dieselben Stellen einnehmen, folgt daraus, daß sie bei der Umsetzung mit alkoh. NH_3 bezw. NH_2CH_3 (Rohr, 100°) dieselben Prodd. liefern. Diese Rkk. sind bei **I** u. **II** in 2—3, bei den Alkoxyderivv. in 5 Stdn. beendet. — *2-Amino-1,6,8-trinitronaphthalin*, $C_{10}H_6O_6N_4$, gelbe Krystalle aus Aceton mit 1 Mol. Krystallaceton, welches teilweise schon an der Luft abgegeben wird, F. 300° (Zers.), ll. in Eg., Aceton, sonst zl. — *2-Methylamino-1,6,8-trinitronaphthalin*, $C_{11}H_8O_6N_4$, rotbraune Krystalle aus Acetanhydrid, F. 257°, ll. in Acetanhydrid, sonst zl. — Die beiden Alkoxytrinitronaphthaline wurden auch aus **I** u. **II** mit $NaOCH_3$- bezw. $NaOC_2H_5$-Lsgg.

dargestellt. — Der endgültige Konst.-Beweis für sämtliche Verbb. wurde erbracht durch Oxydation des 2-Aminotrinitronaphthalins mittels $KMnO_4$ in alkal., schließlich saurer Lsg. zur bekannten *4,6-Dinitro-o-phthalsäure*, $C_8H_4O_8N_2$, aus Ä. + PAe., F. 225 bis 226°, ll. in W., A., Ä., unl. in Bzl., PAe., CS_2. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 564 bis 81. Leiden, Univ.) LINDENBAUM.

Yoshihito Sakurada, *Über Thioncarbonsäuren und ihre Ester.* I. Diese Verbb. wurden nach dem Verf. von MATSUI (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto **1**. 286 [1908]. **3**. 247 [1912]) dargestellt. — *Thionbenzoesäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot CS \cdot OC_2H_5$ Aus Benziminoäthylester u. trockenem H_2S in Ä. Gelbliche Fl., $Kp._{3-5}$ 124—127°, Kp. ca. 240° (teilweise Zers.), $D.^{20}{}_4$ 1,0452, spezif. Refr. $[(n-1)/d]_D = 0{,}5570$, Viscosität bei 27° = 1,8169. Gibt mit NH_3 in A. hauptsächlich den Iminoester, in Ä. das entsprechende Säureamid. — *Freie Säure*, C_7H_6OS. Aus dem vorigen mit k. alkoh. KOH über das K-Salz. Gelb, krystallin., meist l. (gelblich grün), äußerst unbeständig wegen Zerfalls in Benzoesäure u. H_2S. *Ag-Salz*, C_7H_5OSAg, durch Schütteln der äth. Lsg. mit $AgNO_3$-Lsg., weißer Nd. Pb- u. Ba-Salz, gelb, krystallin. — *Thionessigsäureäthylester*, $CH_3 \cdot CSOC_2H_5$. Aus Acetiminoäthylester. Hellgelbe, bewegliche Fl., Kp. 105 bis 107°, $D.^{17}{}_4$ 0,8980, spezif. Refr. = 0,5002, Viscosität bei 17° = 0,7167, leicht verseifbar. Freie Säure äußerst zersetzlich. — *Amylester*, $C_7H_{14}OS$, $Kp._{55}$ 72—74°, $D.^{23}{}_4$ 0,8639, spezif. Refr. = 0,4977, Viscosität bei 23° = 0,8592. — *Phenylester*, C_8H_8OS, $Kp._{38}$ 90—94°, $D.^{20}{}_4$ 0,9914, spezif. Refr. = 0,5008. — *Thionphenylessigsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CSOC_2H_5$, $Kp._{99}$ 170°, $D.^{12}{}_4$ 1,0142, spezif. Refr. = 0,5317, Viscosität bei 12° = 1,9276. — *Thionpropionsäureäthylester*, $C_5H_{10}OS$, Kp. 125—129°, $D.^{20}{}_4$ 0,8912, spezif. Refr. = 0,4844, Viscosität bei 20° = 0,6519. Freie Säure sehr zersetzlich. — *Amylester*, $C_8H_{16}OS$, $Kp._{30}$ 84—86°, $D.^{22}{}_4$ 0,8595, spezif. Refr. = 0,5050, Viscosität bei 22° = 0,8784. — *Thion-p-toluylsäureäthylester*, $C_7H_7 \cdot CSOC_2H_5$, $Kp._{70}$ 140—145°, $D.^{20}{}_4$ 0,9992, spezif. Refr. = 0,5527, Viscosität bei 20° = 2,1141. — *Thion-β-naphthoesäureäthylester*, $C_{10}H_7 \cdot CSOC_2H_5$, fest, gelb, $Kp._{30}$ 188—194°. Reagiert mit konz. HNO_3 weniger heftig als die anderen Thionsäureester. (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto. Serie A. **9**. 237—41. Kyoto, Univ.) LINDENBAUM.

E. de Barry Barnett, **M. A. Matthews** und **J. L. Wiltshire**, *Über den Mechanismus von Substitutionsreaktionen im aromatischen Kern.* VII. (VI. vgl. BARNETT, COOK u. MATTHEWS, S. 571.) Vorliegende Arbeit handelt über das recht stabile *1,4-Dichloranthracendibromid* (**I**), welches sich in allen Rkk. so verhält, als ob ihm die cis-Konfiguration zukommt. Von sd. Toluol wird es glatt in *1,4-Dichloranthracen* zurückgeführt. Beide Br-Atome werden leicht gegen Aminreste ausgetauscht. Mit Dimethylanilin entsteht hauptsächlich 1,4-Dichloranthracen, zum Teil werden die Br-Atome durch den Rest-$C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ ersetzt. In keinem Fall wird HBr unter Wiederherstellung der Brückenbindung abgespalten, selbst nicht durch sd. alkoh. KOH. Nur das leicht erhältliche *Dipyridiniumsalz* verliert beim Kochen mit W. 1 Mol. C_5H_5N,HBr, aber diese Rk. ist allen bisher untersuchten Dihydroanthrachinyldipyridiniumsalzen gemeinsam. Während 1,5-Dichloranthracendibromid von wss. Aceton zu zwei stereoisomeren *Dihydroanthrachinolen* hydrolysiert wird (3. Mitt.), liefert **I** nur e i n e Verb. dieser Art. — Anschließend werden Verss. mit *2,3-Dichloranthracen* beschrieben. Dasselbe gibt kein Dibromid, da den Cl-Atomen in β die stabilisierende Wrkg. fehlt. Nur bei der Nitrierung in Eg. wird unter gewissen Bedingungen Addition von $CH_3 \cdot CO_2H$ an das *9-Nitroderiv.* erzielt.

V e r s u c h e. *1,4-Dichloranthracen*, $C_{14}H_8Cl_2$. Aus 1,4-Dichloranthrachinon (ULLMANN u. CONZETTI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 831; C. **1920**. III. 253), Zn-Staub u. NH_4OH (Wasserbad). Gelbe Krystalle aus Eg., dann Methyläthylketon, F. 180°. — *Dibromid*, $C_{14}H_8Cl_2Br_2$ (**I**). In CS_2-Suspension (Zimmertemp.). Aus Bzl., krystallin., F. 169° (Zers.) nach Sinterung bei 155°. — *1,4-Dichlor-9,10-dianilino-9,10-dihydroanthracen*, $C_{26}H_{20}N_2Cl_2$. Aus **I** u. Anilin (Zimmertemp.), mit A. fällen. Aus A., krystallin.,

F. 141°. — *1,4-Dichlor-9,10-di-[methylanilino]-9,10-dihydroanthracen*, $C_{28}H_{24}N_2Cl_2$, aus Pyridin, dann Bzl., mikrokrystallin., F. 214°. — *1,4-Dichlor-9,10-di-[dimethylaminophenyl]-9,10-dihydroanthracen*, $C_{30}H_{28}N_2Cl_2$. Trennung von 1,4-Dichloranthracen mit h. konz. HCl, Lsg. mit NaOH fällen. Aus Pyridin, F. 297°. — *1,4-Dichlor-9,10-dipiperidino-9,10-dihydroanthracen*, $C_{24}H_{28}N_2Cl_2$, nach Umfällen aus verd. HCl mit NH_4OH krystallin. Pulver aus A., F. 198°. — *1,4-Dichlor-9,10-dihydroanthrachinyl-9,10-dipyridiniumdibromid*, $C_{24}H_{18}N_2Cl_2Br_2$. Mit Pyridin (Zimmertemp.). Aus A.-Ä. — *1,4-Dichloranthranylpyridiniumbromid*, $C_{19}H_{12}NCl_2Br + H_2O$, gelbe Krystalle aus W., F. 315° (Zers.). — *1,4-Dichlor-9,10-dihydroanthrachinol*, $C_{14}H_{10}O_2Cl_2$. Aus **I** mit sd. wss. Aceton + $CaCO_3$ (6 Stdn.) neben wenig 1,4-Dichloranthracen. Trennung mit A. Aus Toluol, F. 204° (Zers.) nach Sinterung bei 193°. Zers. KJ in h. Eg. — *2,3-Dichloranthracen*. Man erhitzt 9,10-Dichloranthracentetrachlorid (F. 205—207°) 4 Stdn. mit Pyridin (Wasserbad), wäscht das gebildete 2,3,9,10-Tetrachloranthracen (F. 245°) mit sd. W., krystallisiert es aus Toluol um, oxydiert es zu 2,3-Dichloranthrachinon (F. 264°) u. reduziert dieses mit Zn-Staub u. verd. NH_4OH (Wasserbad, ca. 5 Tage), F. 261°. — *9,10-Dibromderiv.*, $C_{14}H_6Cl_2Br_2$. In CS_2. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 244°. — *9-Nitroderiv.*, $C_{14}H_7O_2NCl_2$. Mit HNO_3 (D. 1,42) in sd. Eg. Gelbe Nadeln aus Pyridin, dann Eg., F. 232°. — *2,3-Dichlor-9-nitro-9,10-dihydroanthranylacetat*, $C_{16}H_{11}O_4NCl_2$. Mit HNO_3 (D. 1,50) in sd. Eg. Beim Abkühlen fällt erst vorige, später bei Kratzen der Gefäßwand genannte Verb. aus. Aus Bzl.-PAe., F. 181° (Zers.). — *2,3-Dichloranthron*, $C_{14}H_8OCl_2$. Aus 2,3-Dichloranthrachinon: 1. Mit Sn u. konz. HCl in sd. Eg. 2. Besser mit Al-Pulver in konz. H_2SO_4 unter Kühlung bis zur Hellgelbfärbung, dann in W. Gelbe Krystalle aus Eg., F. 202°. Gibt mit Zn-Staub u. HCl in sd. Eg. ein Prod. vom F. 210° (Pinakon ?). — *2,3-Dichloranthranylacetat*, $C_{16}H_{10}O_2Cl_2$. Aus dem vorigen mit Acetanhydrid in Pyridin (Wasserbad). Gelbe Prismen aus Eg., F. 168°. — Obiges 1,4-Dichloranthrachinon wurde auch aus Chinizarin u. PCl_5 in sd. Nitrobenzol darzustellen versucht. Es entstand wenig *1,4-Dichloranthrachinontetrachlorid*, $C_{14}H_6Cl_6$, Nadeln aus Toluol, F. 255—257° (Zers.). Oxydation desselben mit CrO_3 lieferte das Chinon mit schlechter Ausbeute. Kondensation von Phthalsäureanhydrid, p-Dichlorbenzol u. $AlCl_3$ war erfolglos. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 558—63. London, Sir John Cass Techn. Inst.) Lindenbaum.

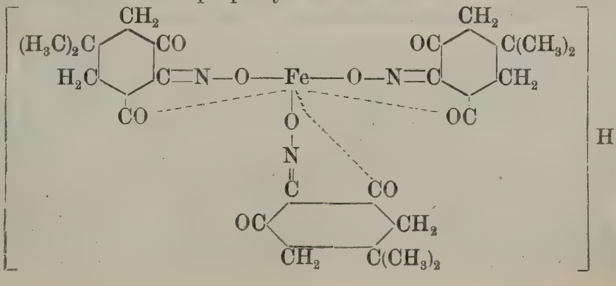
Charles Moureu, **Charles Dufraisse** und **C. L. Butler**, *Über Rubrenperoxyd: neue Versuche.* (Vgl. Moureu, Dufraisse u. Dean, S. 1145.) Für die Darst. des *Rubrenperoxyds* braucht das Rubren nicht völlig gel., sondern nur suspendiert zu sein, vorausgesetzt, daß sich stets eine gewisse, selbst sehr geringe Menge in der Lsg. befindet. Suspensionen in W. oder Eg., in denen Rubren völlig unl. ist, werden auch bei starker Belichtung nicht verändert, ebensowenig wie trockenes Rubren. Von antioxygener Wrkg., etwa des Eg., kann nicht die Rede sein, da die Lsg. in Bzl. auch in Ggw. von Eg. oxydiert wird. In Lsgg. von Benzaldehyd oder Propionaldehyd, die selbst sehr oxydabel sind, wird Rubren zuerst oxydiert. — Das Ende der Oxydation kann außer an der Entfärbung noch schärfer am Verschwinden der grünlichgelben Fluorescenz erkannt werden. Doch muß das Rubren völlig rein sein, da sonst bei der Oxydation ein swl. Prod. vom F. 477° (korr.) entsteht, welches in Lsg. intensiv violett fluoresciert. — Als künstliche Lichtquelle kann eine Bogen- oder Glühlampe benutzt werden. Im Dunkeln tritt auch innerhalb eines Monats keine Oxydation ein. — Antioxygen wirkende Katalysatoren wie Hydrochinon, Brenzcatechin, ihre Monomethyläther u. J wirken verzögernd auf die Oxydation des Rubrens. Der Einwand, daß der Katalysator vielleicht die wirksamen Lichtstrahlen absorbiere, ist hinfällig, denn wenn man das Licht nur durch eine Lsg. des Katalysators hindurchgehen läßt, ohne diesen der Rubrenlsg. zuzusetzen, so macht sich eine verzögernde Wrkg. nicht bemerkbar. Letztere ist also rein chem. Art. — CO u. NO werden von Rubren in Bzl. auch bei Belichtung nicht absorbiert. — Weiter wurde gefunden, daß bei der Dissoziation des

Rubrenperoxyds Licht entwickelt wird. Taucht man ein Rohr mit wenig Substanz in ein auf 180° erhitztes Bad, so tritt im Dunkeln eine lebhafte grünlichgelbe Luminescenz auf, welche allmählich schwächer wird u. nach einigen Min. verschwindet. Im Rohr befindet sich jetzt Rubren. Diese Erscheinung ist unabhängig vom krystallisierten Zustand, denn auch eine Lsg. in Vaselinöl zeigt dieselbe. Daß sie auch nicht von einer Autoxydation des organ. Lösungsm. herrührt, folgt schon daraus, daß sie in Benzaldehyd nicht stärker ist als in anderen Fll. Wenn man unter sonst gleichen Bedingungen durch Benzaldehyd allein O leitet, so tritt zwar sehr schwache Luminescenz auf, aber nicht in der Fl. selbst, sondern in dem aus dem Bad herausragenden Rohrteil, während es bei der Peroxydlsg. umgekehrt ist. Auch in dem sicher nicht oxydablen Pentachloräthan tritt die Luminescenz des Peroxyds auf. Diese ist demnach mit der Dissoziation des Rubrenperoxyds eng verknüpft im Sinne der Gleichung:

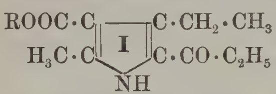
$$\text{Rubrenperoxyd} = \text{Rubren} + \text{Lösungsm.} + O_2 + \text{Licht.}$$

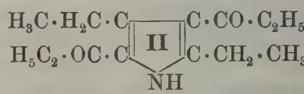
Andererseits wäre die B. des Peroxyds, falls das Licht hierbei keine rein katalyt. Rolle spielt, im umgekehrten Sinne zu formulieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 101 bis 105.) LINDENBAUM.

William Küster, *Über komplexe Ferrosalze.* Nach Versuchen von **E. Erfle**, **E. v. Roll** und **K. Schiller**. Die blaugefärbten $Fe^{\cdot\cdot}$-Salze von Nitrosoverbb. u. Dioximen (vgl. z. B. WHITELEY, Journ. Chem. Soc. London **83**. 24; C. **1903**. I. 440; TSCHUGAJEW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1681; C. **1908**. II. 65) entsprechen in ihrer Konst. wahrscheinlich dem Wasserstoff[trinitrosopropionylacetonferroat] (KÜSTER u. KURTZ, Chemie der Zellen u. Gewebe **12**. 16; C. **1925**. I. 2079). Sie enthalten alle die im Nitrosopropionylaceton vorhandene Gruppierung, R·CO-C(:NOH)CO·R. Die Ferroate waren jedoch nur in wenigen Fällen genügend beständig, um sich in krystallisierter Form isolieren zu lassen. Die Isolierung gelang beim Nitrosodipropionylmethan u. beim Nitrosoacetessigester. Isolierbar erwies sich auch ein Wasserstoff(trinitrosoacetessigesterkobaltoat), $H[(H_3C\cdot CO\cdot C(:NOH)COOC_2H_5)_3Co]$. Nitrosomalonester gibt mit $Fe^{\cdot\cdot}$-Salzen nur vorübergehende Blaufärbung. Mit Nitrosomalonsäure entsteht ein blaues $Fe^{\cdot\cdot}$-Salz von der wahrscheinlichen Zus. $(C_3O_5NFe)_2Fe + H_2O + {}^1/_2C_2H_5OH$, mit Violursäure $(C_4H_2O_4N_3)_2Fe$. Auch Nitrosophenylmethylpyrazolon gibt kein Ferroat, sondern ein dunkelgrünes, in W. u. fast allen organ. Solventien unl. Salz, $(C_{10}H_8O_2N_3)_2Fe$. Das Ferroat des Nitrosoäthylmethylketons ist vorübergehend haltbar, das Ferroat des Nitrosobenzylmethylketons nur sekundenlang. Vom Monoxim des Benzils konnte kein Ferroat erhalten werden, auch nicht die Ferroate des Nitrosoacetons u. des Nitrosoacetophenons. Es wird geschlossen, daß erst die Existenz zweier β-ständiger Carbonyle imstande ist, eine Koordinationsstelle am $Fe^{\cdot\cdot}$ fest zu besetzen, so daß das schwere Phenyl die Haftfestigkeit des Fe herabdrückt. Oxalylaceton u. das Oxalylmethyläthylketon geben komplexe Fe-Salze, die auf 2 Moll. des organ. Restes ein Fe enthalten. Auch in den Nitrosoderivv. von β-Diketonen beeinflußt die Carboxyäthylgruppe die Zus. der Fe-Salze. Das Nitrosoäthoxalylacet(methyl)anilid, $C_{13}H_{14}O_5N_2$, gibt ein hellrotes, in Chlf. l. Salz, $C_{26}H_{26}O_{10}N_4Fe$. Das Fe-Salz des Nitrosodimedons, $C_{24}H_{31}O_9N_3Fe$, entspricht der Zus. des Nitrosopropionylacetonferroates



Für die von BLAU (Monatshefte f. Chemie **19**. 670) beschriebenen komplexen *Ferrosalze des α-Dipyridins* u. des *Phenanthrolins*, welche das Fe im Kation enthalten, werden Formelbilder in Vorschlag gebracht, die den leichten Übergang von $Fe^{\cdots}$- in $Fe^{\cdot\cdot}$-Salze, d. h. den Übergang einer Wertigkeit in eine koordinative Bindung veranschaulicht. Die von CAMBI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma **23**. 812; C. **1914**. II. 1099) studierte *Rk. zwischen Acetophenon u. Nitroprussidnatrium* ließ sich auf verschiedene β-Dicarbonylverbb. übertragen u. im Sinne CAMBIs bestätigen. Nach der Zerlegung des gebildeten komplexen Salzes durch W. in das Hofmannsche Salz $Na_3\left[\begin{matrix}Fe(CN)_5\\H_2O\end{matrix}\right]$ u. das Nitrosoketon-Na, RCO·C(:NONa)·COR, ließ sich ersteres isolieren, letzteres nur beim Acetessigester. Aus Nitrosodipropionylmethan entsteht mit Acetessigester *2-Propionyl-3-äthyl-5-methyl-4-carboxäthylpyrrol* (I), mit Dipropionylmethan *2,4-Diäthyl-3,5-dipropionylpyrrol* (II).





Mit **K. Schiller**. *Ferroverb. des Nitrosoacetylacetons.* B. aus 1 Mol Mohrschem Salz u. 3 Moll. Nitrosoacetylaceton. Bei Zugabe von einigen Tropfen NH_3 oder CH_3CO_2Na tiefblaue Färbung, noch positiv bei einer 0,0075%ig. $FeSO_4$-Lsg. Aus dem in Chlf. unl. NH_4- oder Na-Salz läßt sich die komplexe Säure nach vorsichtigem Ansäuern mit Chlf. ausschütteln, aber wegen Zersetzlichkeit nicht rein darstellen. *Kobaltsalz des Nitrosoacetylacetons*, $(C_5H_6O_3N)_2Co$, rote Nadeln vom F. 158°. Ll. in A., Ä. u. Chlf. *Isonitrosodipropionylmethan*, $C_7H_{11}O_3N$. B. aus Dipropionylmethan u. Amylnitrit bei Ggw. von etwas HCl. Man entzieht die Verb. der Amylalkohollsg. mit NaOH u. bringt sie dann bei saurer Rk. in Ä. Blättchen vom F. 49°, ll. in W., A. u. Ä., Ausbeute 43%. *Ferroat des Nitrosodipropionylmethans*, $C_{21}H_{31}O_9N_3Fe$. Blauvioletter Nd. vom F. 142°, wl. in W., ll. in organ. Lösungsmm., ausgenommen PAe. Zersetzlich durch Säuren u. Basen. *Co-Salz des Isonitrosodipropionylmethans*, $(C_7H_{10}O_3N)_2Co$. Gelbbraunes Pulver, unl. in W., ll. in A., Ä. u. Chlf. — Entwässertes $Na_2[Fe(CN_5)NO]$ bildet mit $CH_3CH_2COCH_2$·$COCH_2CH_3$ in methylalkoh. Lsg. bei Ggw. von CH_3ONa *Ferroisonitrosodipropionylmethanprussidnatrium*, $C_{12}H_{10}O_3N_6Na_4Fe$. Zerfließlich, ll. in A. u. W., unl. in absol. A. *2-Propionyl-3-äthyl-5-methyl-4-carboxäthylpyrrol*, $C_{13}H_{19}O_3N$. B. bei der Einw. von Zn auf Nitrosodipropionylmethan u. Acetessigester in Eg. Farblose Nadeln aus A., Ausbeute 96%, F. 148°, l. in organ. Mitteln außer PAe. Beim Erhitzen mit 25%ig. KOH entsteht das *K-Salz der 2-Propionyl-3-äthyl-5-methylpyrrol-4-carbonsäure*, $C_{11}H_{15}O_3N$. Die Säure krystallisiert aus Eg. Nadeln, F. 252°. *2,4-Diäthyl-3,5-dipropionylpyrrol*, $C_{14}H_{21}O_2N$. B. aus Nitrosodipropionylmethan u. Dipropionylmethan, Ausbeute 60%, Nadeln aus wss. A., F. 128°, unl. in W., ll. in organ. Mitteln außer PAe. Fichtenspanrk. nach dem Erhitzen mit Zn-Staub. Beim Erwärmen mit $(CH_3)_2N·C_6H_4·CHO + HCl$ schwache Rotfärbung. Kein Nd. mit Pikrinsäure u. äth. Sublimatlsg.

Mit **E. Erfle**. *Ferroat des Nitrosoacetessigesters*, $C_{18}H_{25}O_{12}N_3Fe$. Die aus dem Mohrschen Salz u. Isonitrosoacetessigester bei Ggw. von NH_3 entstandene Verb. wird bei essigsaurer Rk. mit Chlf. ausgeschüttelt. NH_4-Salz, blauer Nd. Zersetzlich. Mit Pb-Acetat u. $AgNO_3$ schmutzig graue bezw. schwarze Fällungen. *Ammoniumkobaltoat des Nitrosoacetessigesters*, $C_{18}H_{28}O_{12}N_4Co$. Zuerst braungelb, dann karminrot. Wl. in W., swl. in A. In Essigsäure löst sich die freie Säure, $C_{18}H_{25}O_{12}N_3Co$, in Chlf. mit karminroter Farbe. Dunkelroter Sirup, l. in Ä., A. u. Bzl. *Ferronitrosoacetessigesterprussidnatrium*, $C_{11}H_8O_4FeNa_4$. Gelbes hygroskop. Pulver, zu einer roten M. zerfließlich. Unl. in organ. Mitteln. Säuren zersetzen. *Dioxim des Diketobuttersäureesters* (vgl. NUSSBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 2142), F. 142°. Sintern bei 140°. Mit Fe^{II}-Salz blauvioletter Nd., zersetzlich. Mit $FeCl_3$ rote Färbung. Mit $CuSO_4$ oliv-

grüner, mit $Co(NO_3)_2$ schmutziggrüner, mit $Ni(NO_3)_2$ rotvioletter Nd. $C_{12}H_{18}O_8N_4Ni$, feine Nädelchen, F. 201°, l. in Alkalien u. A., unl. in Ä., Chlf., Bzl. u. verd. Eg. *Nitrosoaceton.* 5,8 g Aceton u. 30 g Eg. werden bei 0° mit einer konz. Lsg. von 15 g $NaNO_2$ versetzt. Das Nitrosoaceton wird mit Ä. extrahiert. Blättchen aus Ä., F. 65°, Ausbeute 6 g. Mit Cu-, Ni-, Co- u. Fe^{III}-Salzen keine Farbrk. Mit Mohrschem Salz Blaufärbung. *Nitrosoacetophenon.* Mit Fe^{II}-Salzen Blaufärbung. Mit Ä., Chlf. oder Bzl. nicht extrahierbar. Mit Säuren Zers. *Nitrosomethyläthylketonammoniumferroat,* $(C_{12}H_{18}O_6N_3Fe)NH_4 + H_2O$. Tiefblaue Fällung. In W., A. u. Pyridin mit grünblauer Farbe etwas l., Chlf. mit blauer Farbe. *Cu-Salz des Nitrosomethyläthylketons,* $C_8H_{12}\cdot O_4N_2Cu$. Grün. Swl. in W., A., unl. in Chlf. u. Ä. In Pyridin l. Kein F. Sintert bei 175°. *Nitrosomethyläthylketon,* $C_9H_9O_2N$ (KOLB, LIEBIGS Ann. **291**. 280), F. 165°. Das blaue Ferroat ist zersetzlich. Unl. in Chlf. u. Ä. Mit $CuCl_2 + NH_3$ dunkelgrün, mit Co-Salzen braunrot. *Nitrosodimethyldihydroresorcin* (Nitrosodimedon), $C_8H_{11}O_3N$. B. durch Einleiten von CH_3NO_2 in absol. alkoh., mit $NaOC_2H_5$ versetzte Lsg. des Dimedons. Abscheidung des Nitrosoderiv. mit 10%ig. HCl. Krystalle aus Ä. Ferroat $C_{24}H_{31}O_9N_3Fe$. Blau. Lsg. in Chlf. *Ferroat der Violursäure,* $(C_4H_2O_4N_3)_2Fe$, blaues Pulver, l. in W. Zersetzlich durch Säuren u. Lauge. $K_3Fe(CN)_6$ entfärbt die blaue Lsg. u. bildet einen blauen Nd. Mit Pyridin erfolgt Lsg. unter B. eines Additionsprod. Violursäure gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung. *Fe-Salz der Nitrosomalonsäure,* $(C_3O_5NFe)_2Fe + H_2O + {}^1/_2C_2H_5OH$. Blauvioletter Nd. Verpufft bei 170°. Unl., auch in Eg. Wird durch NH_3, Basen u. Säuren zerlegt. *Nitrosomalonesterprussidnatrium,* $C_{12}H_{10}O_5N_6Na_4Fe$. Braunrotes Pulver. *Ferrosalz des Nitrosophenylmethylpyrazolons,* $(C_{10}H_8O_2N_3)_2Fe$. Grüne Nadeln aus A., F. 231° (Zers.). Etwas l. in Chlf., ll. in Anilin u. Pyridin.

Mit **E. v. Roll**. *Fe-Salz des Oxalylacetons,* $(C_7H_9O_4)_2Fe$. Blauvioletter Nd. In A. u. Pyridin mit blauer, mit Chlf. in gelbbrauner Farbe l., F. 158°. *Nitrosooxalylacetonprussidnatrium,* $C_{12}H_8O_5N_6Na_4Fe$. Rötlichbraunes Pulver. In W. mit gelber Farbe l. *Nitrosooxalylmethylketonprussidnatrium,* $(C_{13}H_{10}O_5N_6Fe)Na_4$. Braungelbes, in absol. A. unl. Pulver. In W. l. In der wss. Lsg. bildet sich mit $FeCl_3$ ein grüner Nd. von $(C_{13}H_{10}O_5N_6Fe)Fe_2$. Mit Mohrschem Salz entsteht $(C_{13}H_{10}O_5N_6Fe)Fe(NH_4)_2$. *Nitrosooxalessigesterprussidnatrium,* $(C_{13}H_{10}O_6N_6Fe)Na_4$. Gelbe Nadeln. *Methylschwefelsaures Methylanilin,* $H_5C_6N(CH_3)H\cdot SO_2(OH)(OCH_3)$. B. bei der Einw. von $(CH_3)_2SO_4$ auf $C_6H_5NH_2$, F. 146—147°. *Nitrosooxalylacetylmethylanilid,* $C_{13}H_{14}O_5N_2$. B. aus Äthoxalacetmethylanilid u. Amylnitrit in A. bei Ggw. von Na-Äthylat. Das abgeschiedene Na-Salz liefert beim Ansäuern die Nitrosoverb., Nadeln aus A., F. 143°, Ausbeute 1,8 g, l. in A., Ä., Chlf., Bzl. u. Alkalien. Mit Fe^{II}-Salzen in alkoh. Lsg. hellrote Fällung, $C_{26}H_{26}O_{10}N_4Fe$, l. in Ä., Chlf. u. Bzl., F. über 280°. *o-Phenanthrolinsäure.* B. aus 20 g 8-Aminochinolin, 20 g H_3AsO_4, 56 g Glycerin u. 48 g konz. H_2SO_4 bei 140°. Beim Eintropfen in die berechnete Menge KOH erfolgt Abscheidung einer harzigen M. Diese wird in A. gel., das o-Phenanthrolin mit Ä. ausgeschüttelt u. der äth. Lsg. mit verd. HCl entzogen. Ausbeute 6 g Chlorhydrat. Das freie o-Phenanthrolin bildet mit $FeSO_4$ in wss. Lsg. ein Komplexsalz, das mit KCNS ein Rhodanat abscheidet. Zackige hygroskop. Nadeln. Pikrinsäure fällt einen amorphen roten Nd., $(C_{12}H_8N_2)_3Fe\cdot[C_6H_2(NO_2)_3O]_2$. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 157—85. Stuttgart, Techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Edward C. Kendall und **John M. Ort**, *Die Oxydationsreduktionspotentiale von 2-Oxydihydroindol-3-propionsäure und einiger ihrer Halogenderivate.* Die Darst. der untersuchten Verbb. ist an anderer Stelle (KENDALL, OSTERBERG u. MAC KENZIE, S. 757) beschrieben. *2-Oxydihydroindol-3-propionsäure* verliert leicht, schon durch den atmosphär. O_2, 2H-Atome unter Übergang in *2,3-Iminophenyl-α-glutarsäure.* Ein Gemisch dieser beiden Formen, der reduzierten u. der oxydierten, erzeugt in auf $p_H = 7,4$ gepufferter Phosphatlsg. kein Potential, das nach der üblichen Gleichung auf die Konz. beider zurückgeführt werden könnte. Die Potentiale geben sich nur durch Schwankungen

u. Strömungen zu erkennen, die durch Veränderungen in Temp. u. Licht oder Ggw. von Verunreinigungen erklärt werden können. Werden mild oxydierende Mittel, wie *Indophenole*, der Lsg. zugesetzt, so tritt langsame Oxydation des Lactams ein, wodurch das Reduktionspotential weit höher als das durch die reduzierende Form allein bedingte steigt. Weitere Zusätze des oxydierenden Mittels setzen es zeitweise herab, worauf aber eine Rückkehr bis zu dem Werte folgt, der der völlig reduzierten Form des Oxydationsmittels entspricht. Das aktuelle Potential wird zu jeder Zeit durch das Verhältnis von reduziertem zum oxydierten Indophenol bestimmt oder bei dessen vollständiger Red. durch die Konz. seiner reduzierten Form. Bei Anwendung von *2,6-Dibromindophenol* verschwinden die vorher erwähnten Schwankungen u. Strömungen, u. werden reproduzierbare Werte von quantitativem Werte erhalten. — Bei Einfügung von Halogenatomen in die 2-Oxydihydroindol-3-propionsäure wird die Oxydationsgeschwindigkeit des Lactams gesteigert, ohne daß sich das Potential der Lsg. nach Erreichung des Gleichgewichtes erheblich ändert.

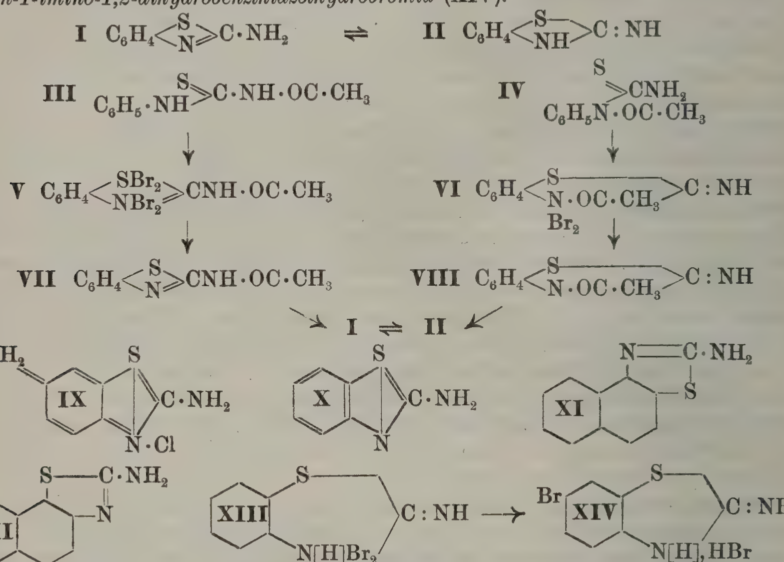
Zu keiner Zeit während der Oxydation des Lactams zeigt sich eine autokatalyt. Wrkg., das oxydierende Agens scheint in stöchiometr. Verhältnis mit dem Lactam zu reagieren. Doch kann die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch eine mono- oder dimolekulare Gleichung ausgedrückt werden; anscheinend wird ein Additionsprod. zwischen Lactam u. Oxydationsmittel gebildet, das bei der Entfernung von 2H-Atomen leicht zerfällt. — Zunahme der Reduktionspotentiale nach Erhitzen der Lsg. u. Abnahme nach Zusatz von H_2O_2 weisen darauf hin, daß das Lactam in einem hochakt. Zustande auftreten kann, da diese Veränderungen Änderungen des Lactams durch die Aktivität der NH_2-Gruppe bei offenem Pyrrolidonring anzeigen. Der Zusatz von wenig H_2O_2 unterdrückt die Reaktionsgeschwindigkeit des Lactams mit Dibromindophenol, führt aber nicht zu einer Oxydation des Lactams ähnlich derjenigen durch das Dibromindophenol. — Obwohl 2-Oxy-2,3-dihydroindol-3-propionsäure u. α-(2,3-Iminophenyl)-glutarsäure die völlig reduzierte bezw. oxydierte Form dieses Indolinonderiv. sind, bildet nach allem das Gemisch beider kein umkehrbares Oxydations-Reduktionssystem. Es wurde keine Substanz gefunden, die beide Verbb. in ein Gleichgewicht zueinander zu bringen vermag. (Journ. Biol. Chem. **68**. 611—30. Rochester [Minnesota], Mayo Fundation.) Spiegel.

A. Wahl und **Th. Faivret**, *Über Methylisoindigotine und Methylindirubine.* Das Ziel vorliegender Arbeit u. ein Teil des experimentellen Materials wurden schon kurz nach C. r. d. l'Acad. des sciences referiert (vgl. C. **1925**. I. 1870. **1926**. I. 1646). Experimentell ist folgendes nachzutragen: *7-Methylisatin.* Darst. nach dem Verf. von Sandmeyer (Helv. chim. Acta **2**. 234; C. **1919**. III. 491) aus o-Toluidin, Chloralhydrat u. NH_2OH über das Isonitrosoacet-o-toluidid, welches mit konz. H_2SO_4 15—20 Min. auf 60—75° erhitzt wird. Goldgelbe Blätter aus A., F. 266°. *Phenylhydrazon*, aus A.-Eg., F. 242°. — *5-Methylisatin.* Ebenso mit p-Toluidin. Dunkelrote Krystalle aus A. oder W., F. 187°. — Mit m-Toluidin entsteht ein Gemisch von 4- u. 6-Methylisatin. — *7-Methyldioxindol*, $C_9H_9O_2N$. Aus 7-Methylisatin mit Na-Hydrosulfit in sd. W. Gelbliche Krystalle aus A. oder verd. A., F. 212°, wl. in k. W., zl. in A., Eg., swl. in Ä., Bzl. — *5-Methyldioxindol*, gelbliche Nadeln aus W., F. 210°. — Red. der beiden letzten Verbb. mit Na-Amalgam unter verschiedensten Bedingungen gab schlechte Resultate. Eine kleine Menge reines *5-Methyloxindol*, gelbliche Nadeln aus W., F. 168°, konnte isoliert werden. — *Isatyd*, $C_{16}H_{12}O_4N_2$. Durch Hydrierung von Isatin in A. (+ Pt). *Tetraacetylderiv.*, aus A., F. 221°. — *5,5'-Dimethylisatyd*, $C_{18}H_{16}O_4N_2$. Ebenso aus 5-Methylisatin. Hellgelbes, swl. Prod., F. 230—232°. — *5-Methylisatyd*, $C_{17}H_{14}O_4N_2$. Aus 5-Methylisatin u. Dioxindol in h. A. + einigen Tropfen Piperidin (vgl. Hansen, Ann. de Chemie [10] **1**. 94; C. **1924**. I. 2697). Gelbliches Pulver, F. 229—230°, meist unl., l. in Laugen. — 7-Methylisatyd konnte analog nicht erhalten werden. Ebensowenig gelang die Kondensation von Isatin mit 5-Methyldioxindol. — *5-Methylisatan*,

$C_{17}H_{14}O_3N_2$. Aus 5-Methylisatin u. Oxindol in sd. A. + Piperidin. Tafeln aus Eg., Zers. bei 195—200°. H_2SO_4-Lsg. blutrot infolge Dehydratisierung zur folgenden Verb. — *5-Methylisoindigotin*, $C_{17}H_{12}O_2N_2$. Aus 5-Methylisatin u. Oxindol in Eg. + einigen Tropfen konz. HCl (Wasserbad). Dunkelrote Krystalle aus Eg., wl. in A., unl. in Bzn., l. in Eg., Pyridin. — *Leukoderiv.*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$. Mit Zn-Staub in h. Eg., dann in W. Krystalle aus CH_3OH, Zers. beim Erhitzen, l. in Alkalien. — *Na-Salz der 5-Methylisoindigotinsulfonsäure*, $C_{17}H_{11}O_5N_2SNa + 3H_2O$. Aus 5-Methylisoindigotin in konz. H_2SO_4 (Zimmertemp., 2 Tage), dann in W., Filtrat mit gesätt. NaCl-Lsg. versetzen. Braune Nadeln aus wss. A. Die Säure färbt Wolle rot. — Da Indigo die 5,5'-Disulfonsäure liefert, so enthält die im kurzen Ref. beschriebene 7-Methylisoindigotindisulfonsäure wahrscheinlich die Sulfogruppen auch in 5,5', u. die B. einer Monosulfonsäure (5') aus 5-Methylisoindigotin erscheint dann erklärlich. — *5,5'-Dimethylisoindigotin* wurde aus *5,5'-Dimethyldisulfisatyd* durch Erhitzen der alkoh. Lsg. mit 10%ig. Sodalsg. (Wasserbad) u. Umkrystallisieren aus Pyridin oder Chinolin rein erhalten, nicht dagegen das *7,7'-Isomere*. Letzteres wurde als Rohprod. mit konz. H_2SO_4 (Wasserbad) zur *Disulfonsäure* sulfiert, dessen Salze im kurzen Ref. schon beschrieben sind. Aus obigen sodaalkal. Mutterlaugen können die beiden Methylisatine isoliert werden. — Die *Leukodimethylisoindigotine* werden aus den Dimethylisoindigotinen mit Zn-Staub in sd. Eg. dargestellt. Ihre Lsgg. in verd. Laugen reoxydieren sich an der Luft. — *7-Methylbisindol-(2,3')-indigo* (*7-Methylindirubin*) vgl. kurzes Ref. — *7-Methylbisindol-(3,2')-indigo*, $C_{17}H_{12}O_2N_2$. Aus 7-Methylisatin u. Indoxylsäure in sd. A. + einigen Tropfen Sodalsg. in Leuchtgas-at. Braunrot glänzende Nadeln aus Eg. Aus der gelben Hydrosulfitküpe wird Baumwolle schwach violett gefärbt. — *5-Methylbisindol-(2,3')-indigo*, $C_{17}H_{12}O_2N_2$. 5-Methylisatin wird mit PCl_5 in Bzn. in das Chlorid übergeführt, Oxindol zugefügt u. gekocht. Violette Nadeln aus Eg., dem vorigen ähnlich. — *5-Methylbisindol-(3,2')-indigo*, $C_{17}H_{12}O_2N_2$. Aus 5-Methylisatin u. Indoxylsäure. Dunkle Nadeln aus Eg. H_2SO_4-Lsg. violett. — Von sämtlichen Farbstoffen wurden die Absorptionsspektren (teils in Eg., teils in konz. H_2SO_4) festgestellt u. mit denen des Isoindigotins u. des Indirubins verglichen. Bei den Isoindigotinen bewirken die CH_3-Gruppen eine schwache Verschiebung in das Bereich längerer Wellen. Die Spektren der Methylindirubine unterscheiden sich wenig von dem des Indirubins. (Ann. de Chimie [10] **5**. 314—62.) LINDENBAUM.

Robert Fergus Hunter, *Aminobenzthiazole*. III. *Die Tautomerie und Ungesättigtheit des Aminothiazolsystems.* (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 2270; C. **1926**. I. 932.) *1-Aminobenzthiazol* kann als solches I oder als das tautomere *1-Imino-1,2-dihydrobenzthiazol* (**II**) reagieren. Die stabile u. labile Formen des Acetylphenylthiocarbamids (HUGERSHOFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 3649 [1899] u. WHEELER, Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 270 [1902]) geben bromiert die Bromide **V** u. **VI** u. diese *1-Acetylaminobenzthiazol* (**VII**) u. *1-Imino-2-acetyl-1,2-dihydrobenzthiazol* (**VIII**), wodurch beide oben erwähnten Formen als Derivv. festgelegt sind. Die Verseifung der Acetylkörper liefert ein u. dasselbe 1-Aminobenzthiazol. Die Verb. wird fast ausschließlich in der Iminoform **II** methyliert, es entsteht *1-Imino-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol*, welche Verb. auch aus as-Methylphenylthiocarbamid über das Dibromid synthetisiert werden kann. Als Nebenprod. entsteht *1-Methylaminobenzthiazol* in unreinem Zustande, welches ebenfalls aus s-Methylphenylthiocarbamid über das Tetrabromid zugänglich ist. Die Äthylierung verläuft weniger glatt, es entsteht als Hauptprod. *1-Imino-2-äthyl-1,2-dihydrobenzthiazol*, dessen Konst. aus der Synthese aus as-Äthylphenylthiocarbamid über das *Tetrabromid* folgt. Die Acetylierung der Base verläuft fast quantitativ in der Aminoform **I**. Die Base liefert ferner ein instabiles Diazoniumchlorid, welches beim Vers. zum 1-Oxybenzthiazol zu gelangen *1-Aminoazobenzthiazolhydrochlorid* bildet. Die Benzoylierung führt zu *1-Benzoylaminobenzthiazol*, dieses gibt mit Br ein *Tetrabromid*, welches in verd. A. *5-Brom-1-benzoylaminobenzthiazol* liefert. Mit Hypochlorit ent-

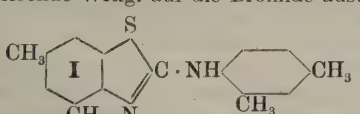
steht ein dunkelroter Farbstoff des Rosanilintyps. Mit alkoh. Äthylnitrit entsteht gegen Erwarten das *Hydrochlorid* einer neuen *Base*, welchen vielleicht Formeln IX u. X zukommen. Das Hexabromid des 1-Acetylaminobenzthiazols läßt sich in das *5-Brom-1-acetylaminobenzthiazol* überführen, analog das Dibromid des 1-Imino-2-acetyl-1,2-dihydrobenzthiazols in das *5-Brom-1-imino-2-acetyl-1,2-dihydrobenzthiazol.* Durch Verseifung entsteht aus beiden dasselbe 5-Brom-1-aminobenzthiazol. o-Tolylthiocarbamid gibt leicht das *Dibromid* des *1-Amino-3-methyl-*, m-Tolylthiocarbamid das *Tetrabromid* des *1-Amino-4-methyl-* u. p-Tolylthiocarbamid das *Tribromid* des *1-Amino-5-methylbenzthiazols.* Bromierung des m-Xylylthiocarbamids führt zum *Tetrabromid* des *1-Amino-3,5-dimethylbenzthiazols,* ebenso aus α- u. β-Naphthylthiocarbamid die *Tetrabromide* von **XI** u. **XII**. Ferner aus 1-Imino-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol durch Bromierung ein *Tribromid.* Das Dibromid des 1-Aminobenzthiazols (XIII) (HUGERSHOFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3130 [1901] u. **36**. 3121 [1903]) gibt mit w. W. unter p-Wanderung *5-Brom-1-imino-1,2-dihydrobenzthiazolhydrobromid* (**XIV**).

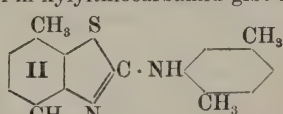


V e r s u c h e. 1-Aminobenzthiazol gibt mit CH_3J 5 Stdn. auf 100° erhitzt 1-Imino-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol vom F. 115°, die Äthylierung analog 1-Imino-2-äthyl-1,2-dihydrobenzthiazol vom F. 85°. Die Acetylierung der Base in sd. Essigsäureanhydrid liefert 1-Acetylaminobenzthiazol vom F. 186°. as-Methylphenylthiocarbamid gibt in Chlf. mit Br *1-Imino-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazoldibromid,* $C_8H_8N_2Br_2S$, Sintern u. Erweichen der gelbroten Nadeln bei 125°. Mit SO_2 *1-Imino-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol,* $C_8H_8N_2S$, F. 123°. Hieraus in Chlf. mit Br *1-Imino-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazoltribromid,* $(C_8H_8N_2Br_3S)_2$, gelbrote Prismen, Aufhellung bei 230—245°, farblos bei 245°. *s-Methylphenylthiocarbamid* gibt in Chlf. mit Br *1-Methylaminobenzthiazoltetrabromid,* $C_8H_8N_2Br_4S$, scharlachrote Nadeln vom F. 65—67° (Zers.). Beim Liegen an der Luft (20 Stdn.) ein *Dibromid,* $C_8H_8N_2Br_2S$, Sintern bei 136°, Zers. bei 191°. Beim Lösen des Tetrabromids in h. A. entsteht ein Gemisch der mono- u. dibromsubstituierten Derivv. vom F. 203°. Aus dem Tetrabromid mit SO_2 *1-Methylaminobenzthiazol,* $C_8H_8N_2S$, aus A. F. 138°. Aus as-Äthylphenylthiocarbamid u. Br in Chlf. *1-Imino-2-äthyl-1,2-dihydrobenzthiazoltetrabromid,* $C_9H_{10}N_2Br_4S$, F. 160—161° (Zers.). Durch Red. *1-Imino-2-äthyl-1,2-dihydrobenzthiazol,* $C_9H_{10}N_2S$, aus A. F. 86°. Das labile Acetylphenylthiocarbamid vom F. 138° (HUGERSHOFF, l. c.) gibt in Chlf. mit Br *1-Imino-*

2-acetyl-1,2-dihydrobenzthiazoldibromid, $C_9H_8ON_2Br_2S$ (VI), F. 130—132° (Zers.). Unter wenig veränderten Bedingungen ein *Dibromid* vom F. 173° (Zers.). Wird die chloroform. Lsg. nach Zugabe des Br erwärmt, so entsteht *1-Imino-2-acetyl-1,2-dihydrobenzthiazoldibromidhydrobromid*, $C_9H_8ON_2Br_2S \cdot HBr$, F. 180° (Zers.), Verfärbung bei 178°. Mit SO_2 *1-Imino-2-acetyl-1,2-dihydrobenzthiazol*, $C_9H_8ON_2S$ (VIII), aus 20%, A. F. 118—120°. Die Einw. von Br in Chlf. auf das stabile Acetylphenylthiocarbamid, F. 170—171°, führt zu *1-Acetylaminobenzthiazoltetrabromid*, $C_9H_8ON_2Br_4S$ (V), F. 137—139°. Hieraus *1-Acetylaminobenzthiazol* (VII) aus A. F. 186°. 1-Benzoylaminobenzthiazol vom F. 186° (HUGERSHOFF, l. c.) gibt in Chlf. bromiert *1-Benzoylaminobenzthiazoltetrabromid*, $C_{14}H_{10}ON_2Br_4S$, Verfärbung bei 170°, Br-Verlust bei 185°. Beim Erhitzen in A. *5-Brom-1-benzoylaminobenzthiazol*, $C_{14}H_9ONBrS$, aus Essigester F. 226°. Aminobenzthiazol gibt diazotiert u. mit β-Naphthol gekuppelt *Benzthiazol-1-azo-β-naphthol*, $C_{17}H_{11}ON_3S$, F. 146°, Sintern bei 140°. Beim Erwärmen der Diazolsg. des Thiazols entsteht *1-Aminoazobenzthiazol*, $C_{14}H_9N_5S_2$, aus W. F. 135°, *Hydrochlorid*, aus A. F. 232° (Zers.). Das Hydrochlorid des Aminobenzthiazols liefert mit alkoh. Lsg. von Äthylnitrit *ψ-Aminobenzthiazol*, $C_7H_6N_2S$ (X), aus Bzl. F. 131°. Sintern bei 129°, *Hydrochlorid* (IX) aus A. F. 239—240°. Analog *ps-Amino-3-toluthiazolhydrochlorid*, $C_8H_9N_2ClS$ u. *ψ-Amino-5-toluthiazolhydrochlorid*. Wie oben aus p-Bromphenylthiocarbamid *5-Brom-1-aminobenzthiazoldibromid*, $C_7H_5N_2Br_3S$, Sintern bei 80—82°. Aus 1-Acetylaminobenzthiazol mit Br in Chlf. *1-Acetylaminobenzthiazolhexabromid*, $C_9H_8ON_2Br_6S$, Entfärbung bei 160°. Hieraus in A. *5-Brom-1-acetylaminobenzthiazol*, $C_9H_7ON_2BrS$, aus Essigester F. 223°. Aus dem Dibromid des 1-Imino-2-acetyl-1,2-dihydrobenzthiazols in wss. A. *5-Brom-1-imino-2-acetyl-1,2-dihydrobenzthiazol*, $C_9H_7ON_2BrS$, aus A.-Essigester F. 199—200°. Aus o-Tolylthiocarbamid u. Br *1-Amino-3-methylbenzthiazoldibromid*, $C_8H_8N_2Br_2S$, in A. das *Hydrobromid* des Br. Deriv., $C_8H_7N_2BrS \cdot HBr$, Zers. bei 290°, *freie Base*, aus A.-Essigester F. 212°. Mit SO_2 wie oben *1-Amino-3-methylbenzthiazol*, $C_8H_8N_2S$, aus 50% A. F. 136°. Analog aus p-Tolylthiocarbamid *1-Amino-5-methylbenzthiazoldibromidhydrobromid*, $C_8H_8N_2Br_2S \cdot HBr$, F. 134° (Zers.) in A. die *Base*, $C_8H_7N_2BrS$, aus 80% A. F. 210°. Mit SO_2 *1-Amino-5-methylbenzthiazol*, $C_8H_8N_2S$, aus 50% A. F. 142°. Aus m-Tolylthiocarbamid *1-Amino-4-methylbenzthiazoltetrabromid*, $C_8H_8N_2Br_4S$, Zers. bei 250°. Mit SO_2 *1-Amino-4-methylbenzthiazol*, $C_8H_8N_2S$, aus 50% A. F. 145°. Aus m-Xylylthiocarbamid *1-Amino-3,5-dimethylbenzthiazoltetrabromid*, $C_9H_{10}N_2Br_4S$, Entfärbung bei 80—90°. Mit SO_2 *1-Amino-3,5-dimethylbenzthiazol*, $C_9H_{10}N_2S$, aus verd. A. F. 116°. Aus β-Naphthylthiocarbamid *2-Amino-β-naphthothiazoltetrabromid*, $C_{11}H_8N_2Br_4S$, Aufhellung bei 130°. *2-Aminonaphthothiazol*, $C_{11}H_8N_2S$ (XI), aus A.-Essigester F. 235—237° *2-Amino-α-naphthothiazoltetrabromid*, F. 165° (Zers.) u. *2-Amino-α-naphthothiazol*, $C_{11}H_8N_2S$ (XII), aus A.-Essigester F. 249—251°. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1385—1401. London, Imp. Coll. für Wiss. u. Techn.) TAUBE.

Robert Fergus Hunter, *Aminobenzthiazole*. IV. *Die Beständigkeit der Bromide des 1-Xylidinodimethylbenzthiazols.* (III. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. der Bromide der *1-Xylidinodimethylbenzthiazole* (I u. II) zeigt, daß die Xylidinogruppe eine starke stabilisierende Wrkg. auf die Bromide ausübt. s-Di-m-xylylthiocarbamid gibt in Chlf.





$$\textbf{III u. IV} \quad (CH_3)_2 : C_6H_2 <{}^{SBr_2}_{NBr_2}> C \cdot NH \cdot C_6H_3 : (CH_3)_2$$

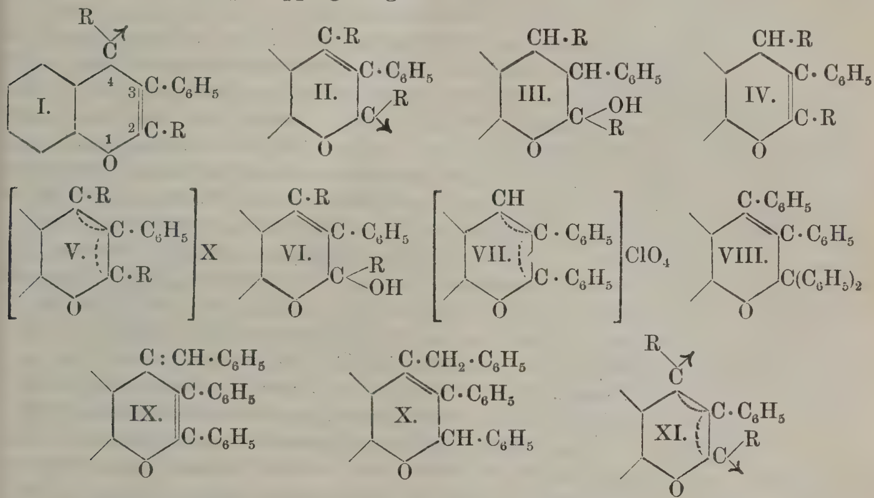
mit Br leicht ein stabiles *Tetrabromid* III, mit einem Überschuß an Halogen eine instabile *Heptabromverb.*, wahrscheinlich das Hydrobromid eines Hexabromids. Analog

liefert s-Di-p-xylylthiocarbamid das *Tetrabromid* **IV**, welches sich ebenfalls durch Beständigkeit auszeichnet.

Versuche. s-Di-m-xylylthiocarbamid gibt in Chlf. mit Br *1-m-Xylidino-3,5-dimethylbenzthiazolhexabromidhydrobromid*, $C_{17}H_{18}N_2Br_6S \cdot HBr$, F. 158° (Zers.). Unter veränderten Bedingungen *1-m-Xylidino-3,5-dimethylbenzthiazoltetrabromid*, $C_{17}H_{18}N_2Br_4S$ (**III**), F. 130° (Zers.). Mit SO_2 *1-m-Xylidino-3,5-dimethylbenzthiazol* (**I**), aus A.-Essigester oder PAe. F. 175°, *Acetylderiv.* F. 131—132°. Analog aus s-Di-p-xylylthiocarbamid (aus p-Xylidin u. CS_2 in alkoh. KOH) *1-p-Xylidino-3,6-dimethylbenzthiazoltetrabromid*, $C_{17}H_{18}N_2Br_4S$ (**IV**), Zers. bei 200° u. *1-p-Xylidino-3,6-dimethylbenzthiazol*, $C_{17}H_{18}N_2S$ (**II**), aus Essigester F. 200°. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1401—04. London, Imp. Coll. für Wiss. u. Techn.) Taube.

A. Löwenbein und **B. Rosenbaum**, *Über 2,3,4-trisubstituierte Chromenylradikale. 1. Mitt. über Chromenylradikale.* Den 9-Arylxanthylradikalen entsprechen formell die *2,3,4-trisubstituierten Chromenylradikale* (I. oder II.). Es ist Vff. gelungen, einige Radikale dieser Art aus den entsprechenden *Benzopyryliumperchloraten* (V.) darzustellen. Letztere werden nach den von Löwenbein (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1517; C. **1924**. II. 2155) angegebenen Verff. gewonnen. Entweder geht man vom 3-Phenylcumarin aus, führt dasselbe mit Aryl-MgBr in *2,3,4-Triarylchromanol-(2)* (III.) über, anhydrisiert dieses zum *2,3,4-Triaryl-γ-chromen* (IV.), welches man schließlich mit $FeCl_3$ zu V. ($X = FeCl_4$) oxydiert. Dieses Salz wird über die Pseudobase VI. in das Perchlorat umgewandelt. Oder man benutzt das leicht zugängliche *2,3-Diphenylbenzopyryliumperchlorat* (VII.) als Ausgangsmaterial u. führt es mittels RMgX in IV. über. Weiter wie oben angegeben. Nach dem ersten Verf. gelangt man zu Verbb. mit gleichen, nach dem zweiten auch zu Verbb. mit verschiedenen Substituenten in 2 u. 4. — Läßt man auf die Perchlorate V. unter Luftabschluß C_6H_5MgBr einwirken, so färbt sich die Lsg. tiefgrün, u. es fällt ein farbloser Nd. aus. Letzterer ist das durch Vereinigung von zwei Radikalen II. gebildete *Bischromenyl*, während die grüne Lsg. das Radikal selbst enthält. Es ist also das ClO_4' einfach fortgenommen worden. Aus dem 2,3,4-Triphenylperchlorat V. entsteht noch eine zweite Verb., die aus der Mutterlauge gewonnen wird u. durch Austausch des ClO_4' gegen C_6H_5 zustande gekommen ist. Vff. erteilen ihr die Formel VIII. eines *2,2,3,4-Tetraphenyl-α-chromens*, weil Popper (Diss., Berlin [1925]) bewiesen hat, daß das 2,4-Diphenylbenzopyryliumperchlorat mit C_6H_5MgBr das 2,2,4-Triphenyl-α-chromen liefert. Verbb. vom Typus VIII. entstehen nicht, wenn sich in 4 ein anderes Radikal (α-Naphthyl, Benzyl) befindet oder wenn das Triphenylsalz mit α-Naphthyl-MgBr umgesetzt wird. In allen diesen Fällen erhöht sich entsprechend die Ausbeute an II. bezw. seinem Dimeren. — Bzgl. der Konst. der Bischromenyle bevorzugen Vff. die Verknüpfung der Radikale in 2,2'-Stellung aus zwei Gründen: Erstens wegen der Verb. VIII. Wenn ihre Formel zutrifft, so erscheint die gleichzeitige B. von II. u. VIII. als das Ergebnis zweier durch ihre Geschwindigkeiten konkurrierenden Rkk. u. der C in Stellung 2 gleichsam als „Zentralatom". Zweitens, weil sich das 4-benzylierte Radikal ebenso leicht bildet wie das 4-naphthylierte, obwohl das Benzyl nur wenig Affinität beansprucht, woraus folgt, daß der 2-C der Hauptträger der Radikalvalenz sein muß. — Die Radikaldissoziation der Bischromenyle wurde durch kryoskop. Mol.-Gew.-Bestst. in Naphthalin verfolgt. Sie steigt regelmäßig mit zunehmender Verdünnung. Eine 1%ig. Lsg. der Triphenylverb. ist zu ca. 45% gespalten, während die 2,3-Diphenyl-4-α-naphthylverb. stärkere Spaltung erleidet. Die Analogie der neuen Radikale mit den Triarylmethylen usw. geht aus der Entfärbung ihrer grünen Lsgg. durch O unter B. von *Peroxyden*, durch K unter B. von K-Verbb. u. durch HCl hervor. Im letzteren Falle sollte ein Benzopyryliumchlorid (nach V.) u. ein von IV. verschiedenes α-Chromen (mit H in 2) entstehen; doch konnte bisher nur ersteres krystallisiert erhalten werden. — Besondere Beachtung verdient das *2,3-Diphenyl-4-benzylchromenyl* (nach II.), indem es sehr leicht Disproportionierung erleidet.

Von den beiden zu erwartenden Prodd., *4-Benzyliden-2,3-diphenyl-γ-chromen* (IX.) u. *4-Benzyl-2,3-diphenyl-α-chromen* (X.), wurde bisher nur IX. krystallisiert erhalten. Es entsteht auch aus dem entsprechenden Perchlorat V. durch Abspaltung von $HClO_4$ u. addiert spontan Mineralsäuren unter Rückbildung der Salze V. — Für die Radikale wird angenommen, daß der 2-C nicht der Träger der gesamten freien Valenz ist (Formel II.), sondern daß sich diese auch auf die benachbarten Atome verteilt, etwa im Sinne der Formel XI., wobei allerdings dem am 2-C verbliebenen Valenzteil die größte Aktivität zukommt, so daß alle Rkk. mittels dieser Restvalenz eingeleitet werden. Die Disproportionierung des am 4-C benzylierten Radikals wird jetzt begreiflicher, indem unter dem Einfluß des am 4-C befindlichen Valenzrestes die Beweglichkeit der H-Atome der CH_2-Gruppe gesteigert wird.



V e r s u c h e. *2,3,4-Triphenylchromanol-(2)*, $C_{27}H_{22}O_2$ (nach III.). Aus 3-Phenylcumarin u. sd. äth. C_6H_5MgBr-Lsg. (1 Stde.). Krystalle aus A., F. 159°, zl. in A., Ä., Bzl., Eg., Acetanhydrid. H_2SO_4-Lsg. ziegelrot, vergänglich. — *2,3,4-Triphenyl-γ-chromen*, $C_{27}H_{20}O$ (nach IV.). Aus dem vorigen mit sd. Eg. (1 Stde.). Nadelbüschel, F. 131°. H_2SO_4-Lsg. orangerot, mit W. farblos. Entfärbt Br. Geht mit sd. alkoh. KOH + wenig W. teilweise in das vorige zurück. — *2,3,4-Triphenylbenzopyryliumchlorid-Ferrichlorid*, $C_{27}H_{19}OCl_4Fe$ (nach V., X = $FeCl_4$). Aus dem vorigen in sd. Acetanhydrid mit $FeCl_3,6H_2O$, gel. in sehr wenig Eg. (1/2 Stde.). Gelbe, metallglänzende Krystalle aus Eg., F. 189°, zl. in k. Acetanhydrid, h. Eg., fast unl. in Ä., Bzl., Bzn., W. — *2,3,4-Triphenylchromenol-(2)*, $C_{27}H_{20}O_2$ (nach VI.). Durch Schütteln der Acetonlsg. des vorigen mit viel W., in Ä. aufnehmen. Krystalle aus Toluol + PAe., F. 158°, sll. außer in Lg., PAe. — *Methyläther*, $C_{28}H_{22}O_2$. Aus dem vorigen mit sd. methylalkoh. HCl, dann wenig W. zusetzen. Krystalle, F. 139°. — *Äthyläther*, $C_{29}H_{24}O_2$, F. 126°. — *2,3,4-Triphenylbenzopyryliumperchlorat*, $C_{27}H_{19}O_5Cl$ (nach V., X = ClO_4). Aus der äth. Lsg. von VI. mit 70%ig. $HClO_4$. Hellgelbe Blättchen aus Eg. u. Acetanhydrid, F. 268°, unl. in A., Ä., Bzl., Lg., wl. in k. Eg., zl. in Acetanhydrid, Aceton, Chlf., sll. in Pyridin u. fl. SO_2 (tieffarbig). Die beiden letzten Lsgg. leiten den Strom. — *Bis-[2,3,4-triphenylchromenyl]*, $C_{54}H_{38}O_2$ (nach II.). Voriges in sd. äth. C_6H_5MgBr-Lsg. in N-at eintragen, 1/2 Stde. kochen, sd. Lsg. mit NH_4Cl-Lsg. versetzen, krystallin. Nd. absaugen, mit NH_4Cl, W., A., Ä. waschen, nochmals mit A. unter Luftabschluß auskochen. F. unscharf 150—165° nach Grünfärbung bei 130°, zl. in Bzl. u. Homologen, Eg., Acetanhydrid, Chlf. (grün), wl. in A., Ä., Aceton, Lg. — *2,2,3,4-Tetraphenyl-α-chromen*, $C_{33}H_{24}O$ (VIII.).

Aus der äth. Mutterlauge des vorigen Vers. durch Zusatz von A. Krystalle aus A. oder Bzl.-PAe., F. 195°, ll. in Ä., Bzl. u. Homologen, wl. in A., Lg. Durch $FeCl_3$ nicht oxydierbar. — *Bis-[2,3,4-triphenylchromenyl]-peroxyd*, $C_{54}H_{38}O_4$. In die sd. Bzl.-Lsg. von II. Luft einleiten, gelbrote, filtrierte Lsg. mit PAe. fällen, weiße Flocken aus Bzn. u. PAe. umkrystallisieren. F. 152°, ll. in Bzl. u. Homologen, weniger in A., Ä., Bzn., wl. in PAe. Liefert mit $HClO_4$ oder $FeCl_3$ in Eg. die Salze V. — *2,3,4-Triphenylchromenylkalium.* Durch Schütteln von II. in Ä. mit fl. K-Na-Legierung unter Luftabschluß. Die dunkelpurpurrote Lsg. scheidet Krystalle aus. — *2,3,4-Triphenylbenzopyryliumchloridhydrochlorid*, $C_{27}H_{20}OCl_2$ (nach V., X = Cl,HCl). Durch Schütteln von II. mit Bzl. u. HCl-gesätt. A. unter Luftabschluß. Gelbe Krystalle, F. 167°, l. in Eg., Aceton, Pyridin, unl. in Ä., Bzl., Lg. Gibt mit $HClO_4$ oder $FeCl_3$ die entsprechenden Salze. Die Bzl.-Ä.-Mutterlauge hinterläßt ein nicht krystallisierendes Öl.

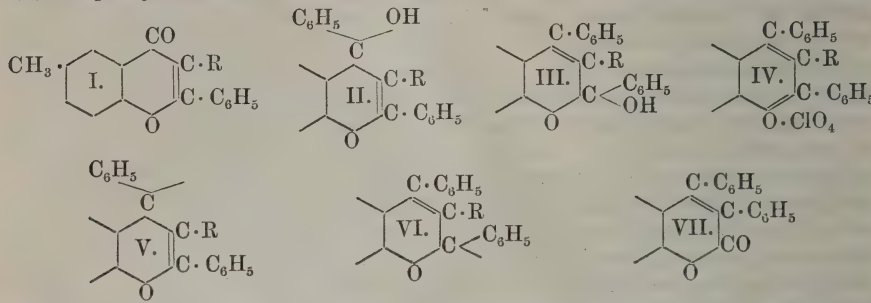
2,3-Diphenylbenzopyryliumperchlorat, $C_{21}H_{15}O_5Cl$ (VII.). Durch Sättigen einer äth. Lsg. von Desoxybenzoin, Salicylaldehyd u. $HClO_4$ unter Eiskühlung mit HCl. Gelbe Krystalle, F. 248°, sll. in Aceton, Chlf., Pyridin, zl. in Eg., fast unl. in W., A., Ä., Bzl., Bzn. — *2,3-Diphenyl-4-α-naphthyl-γ-chromen*, $C_{31}H_{22}O$ (nach IV.). Aus VII. u. äth. α-Naphthyl-MgBr-Lsg. Krystalle aus h. Bzl. + Lg., F. 166°, ll. in Ä., Eg., Bzl., Toluol, Chlf., wl. in A., Lg. — *2,3-Diphenyl-4-α-naphthylbenzopyryliumchlorid-Ferrichlorid*, $C_{31}H_{21}OCl_4Fe$ (nach V.), rote, blau glänzende Krystalle aus Eg., F. 220°. — *Perchlorat*, $C_{31}H_{21}O_5Cl$, gelbe Krystalle aus Eg., F. 247°. — *Bis-[2,3-diphenyl-4-α-naphthylchromenyl]*, $C_{62}H_{42}O_2$ (nach II.). Aus dem vorigen mit C_6H_5MgBr wie oben. Ausbeute 90%. F. 185° (teilweise Zers.) nach Grünfärbung bei 140°. — *Peroxyd*, $C_{62}H_{42}O_4$, Krystalle aus Bzn. u. PAe. (Tierkohle), F. 171°, ll. außer in Lg., PAe. Gibt mit $HClO_4$ oder $FeCl_3$ die Salze V. — *2,3-Diphenyl-4-benzyl-γ-chromen*, $C_{28}H_{22}O$ (nach IV.). Aus VII. u. äth. Benzyl-MgCl-Lsg. Krystalle aus A., F. 118°, ll. in Eg., Acetanhydrid, Ä., Bzl., zl. in A., Lg., wl. in PAe. — *2,3-Diphenyl-4-benzylbenzopyryliumchlorid-Ferrichlorid*, $C_{28}H_{21}OCl_4Fe$ (nach V.), hellgelbe Krystalle, F. 181°. — *Perchlorat*, $C_{28}H_{21}O_5Cl$, hellgelb, feinkrystallin., F. 186°, zl. in h. Eg. — *4-Benzyliden-2,3-diphenyl-γ-chromen*, $C_{28}H_{20}O$ (IX.). Aus dem vorigen mit Pyridin in Ä., Filtrat schnell mit stark verd. HCl, dann W. ausschütteln, trocknen. Aus Lg., F. 154°, ll. in Eg., Acetanhydrid, Aceton, Bzl., zl. in A., Ä., Bzn., wl. in Lg., PAe. — *Bis-[2,3-diphenyl-4-benzylchromenyl]*, $C_{56}H_{42}O_2$ (nach II.). Ausbeute 85%. Weiß, feinkrystallin., F. 160° (Zers.) nach Grünfärbung bei 140°. Die 40° w. Lsgg. sind grün u. absorbieren unter Entfärbung O; jedoch wurde nicht das Peroxyd, sondern IX. erhalten. Beim Erhitzen der Lsgg. unter Luftabschluß tritt unter Entfärbung schnell Disproportionierung ein. Aus den Lsgg. kann IX. isoliert werden. Kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Naphthalin gibt schon nach 3—5 Min. Werte von 370—375. — *2,4-Di-α-naphthyl-3-phenyl-γ-chromen*, $C_{35}H_{24}O$ (nach IV.). Aus 3-Phenylcumarin u. α-Naphthyl-MgBr. (Verb. III. ist hier nicht existenzfähig.) Krystalle aus h. Bzl. + Lg., F. 204°, ll. in h. Bzl., Toluol, Eg., Acetanhydrid, Aceton, zl. in Ä., wl. in A., Lg. — *2,4-Di-α-naphthyl-3-phenylbenzopyryliumchlorid-Ferrichlorid*, $C_{35}H_{23}OCl_4Fe$ (nach V.), tiefrote Krystalle aus Acetanhydrid u. Eg., F. 233°. — *Perchlorat*, $C_{35}H_{23}O_5Cl$, aus Eg., zinnoberrot, feinkrystallin., F. 223°. — *Bis-[2,4-di-α-naphthyl-3-phenylchromenyl]* konnte selbst nicht isoliert werden. Die tiefgrüne äth. Lsg. wird an der Luft orangefarbig u. liefert dann das *Peroxyd*, $C_{70}H_{46}O_4$, Krystalle aus Bzl., F. 252—253°, wl. in k. Bzl., A., Ä., Lg., l. in Eg., Acetanhydrid, Aceton. Gibt mit $HClO_4$ oder $FeCl_3$ die Salze V. — In einer Fußnote wird noch mitgeteilt, daß sämtliche Bischromenyle glatt u. rein durch Einw. von Zinkwolle auf die Perchlorate in Aceton erhalten werden. (Liebigs Ann. **448**. 223—48. Berlin, Techn. Hochsch.) Lb.

K. Ziegler, **F. A. Fries** und **F. Sälzer**, *Zur Kenntnis des „dreiwertigen“ Kohlenstoffs. V. Über dissoziationsfähige Bischromenyle und die Verwendbarkeit des Chromchlorürs zur Darstellung freier Methylradikale.* (IV. vgl. Ziegler u. Fries, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 242; C. **1926**. I. 2353.) Nach Entdeckung des Tetraphenylallyls (1. Mitt.)

haben sich Vff. der Unters. von merhfach substituierten *cycl. Allylradikalen* zugewandt, von denen bisher nur das 1,2,3-Triphenylindenyl von KOHLER (Amer. Chem. Journ. **40**. 217 [1908]) bekannt geworden ist. Erweitert man dessen Fünfring durch Einschiebung zweiwertiger Atome oder Gruppen, so gelangt man zu cycl. Allylradikalen des Chromens, Thiochromens, Dihydrochinolins usw. Vff. haben sich zuerst mit den mehrfach substituierten *Chromenylen* (zu demselben Thema vgl. vorst. Ref.) beschäftigt, weil die für ihre Darst. erforderlichen 3-substituierten Flavone nach dem Verf. von WITTIG (LIEBIGS Ann. **446**. 155. 166; C. **1926**. I. 1410) leicht zugänglich sind. Als Ausgangsmaterialien dienten die o-Acyl-p-kresole bezw. die aus ihnen dargestellten *Flavone* I., weshalb sämtliche weiteren Umwandlungsprodd. CH_3 in Stellung 6 enthalten. Mit C_6H_5MgBr liefern die Flavone die *Chromenole* II., welche teils selbst, teils als Methyläther gefaßt, teils direkt mit $HClO_4$ in die *Benzopyryliumperchlorate* IV. übergeführt wurden. Für die Herausnahme des ClO_4' kam zunächst die früher (1. Mitt.) ausgearbeitete Einw. von C_6H_5MgBr auf IV. in Betracht, welche auch von LÖWENBEIN (vorst. Ref.) mit Erfolg benutzt worden ist, in gewissen Fällen jedoch versagt. Weit einfacher u. zuverlässiger ist die Verwendung von *Chromchlorür*. Die besondere Eignung dieses Reagens für vorliegenden Zweck wurde zufällig entdeckt, als man versuchte, *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthyliumsalz* (vgl. 1. Mitt.) nach TRAUBE u. PASSARGE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1692; C. **1916**. II. 550) mittels $CrCl_2$ zum 9-[β,β-Diphenyläthyl]-xanthen zu hydrieren. Es wurde jedoch nur der Säurerest fortgenommen unter B. von freiem *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthyl* (1. Mitt.). Die Rk. mit $CrCl_2$ entspricht also der Gleichung: $R \cdot Ac + CrCl_2 = R— + CrCl_2Ac$. — Dieses Verf. gestattete, die Existenz einer Reihe von *Chromenylen* der Formel V. bezw. VI. nachzuweisen, nämlich solche mit R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, i-C_3H_7 u. C_6H_5. Sie besitzen im Gegensatz zum Tetraphenylallyl erhebliche Neigung zur Assoziation u. werden daher zunächst in Form der farblosen *Bischromenyle* erhalten. Die Lsgg. letzterer in Bzl. sind gelblich bis schwach grün u. zeigen sehr charakterist. bei vorsichtigem Einschütteln von Luft die Erscheinung des Verschwindens u. Wiederauftretens der Färbung (bei einigen 20—30-mal). In einzelnen Fällen wurden auch die *Peroxyde* isoliert. Die h. Lsgg., besonders in sd. Toluol u. Xylol, sind tief grün gefärbt u. entfärben sich beim Abkühlen unter Luftabschluß wieder. Die endgültige Feststellung des Dissoziationsgrades der verschiedenen Bischromenyle steht noch aus. Die bisherigen Bestst. der scheinbaren Mol.-Geww. in sd. Toluol (Einzelheiten vgl. SÄLZER, Diss., Marburg [1926]) ergaben, daß die Verb. mit R = C_6H_5 am stärksten, die mit R = H oder Alkyl viel schwächer dissoziieren. — Bzgl. der Frage, ob die Chromenyle nach V. oder VI. zu formulieren sind, neigten Vff. anfangs zu V. Bei der Hydrolyse von IV. (R = C_6H_5) erhielten sie nämlich ein Chromenol, welches mit dem aus I. (R = C_6H_5) u. C_6H_5MgBr synthetisierten ident. war u. demnach nicht ein Chromenol-(2) (nach III.), sondern ein Chromenol-(4) (nach II.) zu sein schien. Dies hat sich indessen als Trugschluß erwiesen, da dasselbe Chromenol auch aus *3,4-Diphenyl-6-methylcumarin* (VII.) entsteht. Als daraufhin das Umsetzungsprod. von I. mit C_6H_5MgBr vorsichtig in der Kälte aufgearbeitet wurde, resultierte zunächst ein tiefer schm. Isomeres, zweifellos das echte *Chromenol-(4)*, welches sich schon bei ca. 100° leicht in das höher schm. stabile *Chromenol-(2)* umlagert. Der Fall beweist, daß eine Tendenz zur Herausbildung des 2-C als „Zentralatom" besteht, womit Formel VI. wahrscheinlicher als V. wird. Zu demselben Resultat ist auch LÖWENBEIN (vorst. Ref.) gelangt. Zur exakten Konst.-Best. sollen die Chromenylperoxyde mit K zu den Carbinolen (Chromenolen) aufgespalten werden.

V e r s u c h e. Darst. der Flavone I. nach WITTIG (l. c.). Umsetzung mit 3 Moll. C_6H_5MgBr. Überführung der rohen Chromenole III. mit $HClO_4$ in Acetanhydrid in die Perchlorate IV. — *2,4-Diphenyl-6-methylbenzopyryliumperchlorat*, $C_{22}H_{17}O_5Cl$, citronengelbes Krystallpulver. — *3-Äthylderiv.*, $C_{24}H_{21}O_5Cl$, gelblich, F. 205°. — *3-Propylderiv.*, $C_{25}H_{23}O_5Cl$, F. 194°. — *3-Phenylderiv.*, $C_{28}H_{21}O_5Cl$, intensiv citronengelb, F. 282°.

— Die 3-Methyl- u. 3-Isopropylderivv. haben schlechte Eigenschaften. Statt ihrer wurden die Chromenolmethyläther (nach III.) durch Lösen der rohen Chromenole in CH_3OH u. Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4 dargestellt. — *2,4-Diphenyl-3,6-dimethyl-2-methoxychromen-(3)*, $C_{24}H_{22}O_2$, Nädelchen aus CH_3OH, F. 123°. — *2,4-Diphenyl-3-isopropyl-6-methyl-2-methoxychromen-(3)*, $C_{26}H_{26}O_2$, Krystalle aus CH_3OH, F. 117—118°. — *2,3,4-Triphenyl-6-methylchromenol-(4)*, $C_{28}H_{22}O_2$ (nach II.). Nach Zers. mit k. NH_4Cl-



Lsg. aus der Bzl.-Ä.-Schicht Lösungsm. bei Zimmertemp. absaugen, Prod. mit PAe. verreiben. Krystallpulver aus Bzl. + PAe., F. 139—140°. — *2,3,4-Triphenyl-6-methylchromenol-(2)*, $C_{28}H_{22}O_2$ (nach III.). 1. Aus dem vorigen auf Wasserbad (1 Stde.) oder bei dessen Darst. Lösungsm. bei höherer Temp. abdampfen. 2. Aus *3,4-Dimethyl-6-methylcumarin* (VII.) u. C_6H_5MgBr. [Ersteres, $C_{22}H_{16}O_2$, durch Erhitzen von Na-Phenylacetat u. Phenylacetylchlorid auf 150°, Zugabe von o-Benzoyl-p-kresol u. Erhitzen auf 180°. Aus Eg., F. 208—209°.] 3. Aus IV. ($R = C_6H_5$) durch Schütteln mit verd. NaOH u. Ä. Aus Bzl. + PAe., F. 163°. — Zur Darst. der *Bischromenyle* (nach VI.) wird in geeignetem App. in N-at gearbeitet. Man bereitet aus $CrCl_3,6H_2O$ u. Zn-Spänen in wenig W. $CrCl_2$ u. gibt dieses zur Lsg. von IV., III. oder Chromenoläther in Eg. + konz. HCl. Der voluminöse Nd. wird von der Fl. nach dem Prinzip der umgekehrten Filtration getrennt, mit W. gewaschen, W. nacheinander durch CH_3OH, Bzl., CH_3OH, Ä. verdrängt, der jetzt krystallin. Nd. im N-Strom getrocknet, zuletzt im Hochvakuum bei 60°. Die trockenen Substanzen sind nicht merklich O-empfindlich. F. (in N-at) zwischen 200 u. 230° unter Grünfärbung. Die so hergestellten Präparate erwiesen sich ohne weitere Reinigung auf Grund ihrer O-Absorption als prakt. rein. — *Bis-[2,4-diphenyl-3,6-dimethylchromenyl]*, $(C_{23}H_{19}O)_2$. — *Bis-[2,4-diphenyl-3-äthyl-6-methylchromenyl]*, $(C_{24}H_{21}O)_2$. Dissoziationsgrad 14—16%. — *Bis-[2,3,4-triphenyl-6-methylchromenyl]*, $(C_{28}H_{21}O)_2$. Dissoziationsgrad 44—58%. (Liebigs Ann. **448**. 249—64. Marburg u. Frankfurt, Univ.) Lindenbaum.

Emil Abderhalden und **Richard Haas**, *Spektrographische Untersuchungen von Aminosäuren, 2,5-Dioxopiperazinen, Peptonen und Eiweißkörpern.* Zur Feststellung von Tautomerieverhältnissen bei Diketopiperazinen u. Polypeptiden, sowie zur Aufklärung der Struktur der Proteine wurde das Absorptionsvermögen einiger Diketopiperazine im ultravioletten Licht spektrograph. untersucht. Zur Unterscheidung der Enol- u. Ketoform der 2,5-Dioxopiperazine wurden auch die Unterschiede im Brechungsvermögen der Lsgg. dieser Körper verwendet. Die Lsg. der Enolform hat stets den höheren Brechungsindex u. das höhere spezif. Gewicht. Die Absorption der *Glutaminsäure* ist größer als diejenige der Monoaminosäuren (vgl. Ley u. Zschacke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1700; C. **1924**. II. 2480). Das aus A. gefällte *Alanin* absorbiert zwischen 2340—2460 Å. stärker als das aus W. krystallisierte. Dioxopiperazine absorbieren stärker als die ihnen entsprechenden Dipeptide. Sehr deutlich sind die Unterschiede der tautomeren Form des *d,l-Leucylglycinanhydrids*. Die Ketoform zeigt ein Bandenspektrum, während die Enolform hauptsächlich Endabsorption besitzt. Noch deutlicher

see errata p. 3440

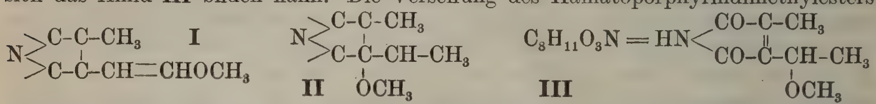
sind die Unterschiede bei den beiden Formen des *d,l-Norleucyl-d,l-leucinanhydrids* Die Ketoform zeigt eine Endabsorption bei 2730 Å an, die Enolform absorbiert alles von 3470 Å abwärts. Die Absorption der *Polypeptide* unterscheidet sich kaum von derjenigen der Aminosäuren. Peptone u. Eiweißkörper absorbieren sehr stark. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 195—99. Halle a. S., Univ.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und **Richard Haas**, *Weitere Beobachtungen über das physikalische Verhalten von Aminosäuren, Polypeptiden, 2,5-Dioxopiperazinen in verschiedenen tautomeren Formen und von Proteinen.* (Vgl. vorst. Ref.) Das elektr. Leitfähigkeitsvermögen der wss. Lsgg. der Enolform der *2,5-Dioxopiperazine* steigt beim längeren Kochen an. Die Aufspaltung der Diketopiperazine in Dipeptide, welche normalerweise nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht erfolgt, läßt sich vervollständigen, wenn man die gebildeten Dipeptide fermentativ abbaut. Die bei längerem Kochen der wss. Lsg. der Enolform des Diketopiperazins — *d,l-Leucylglycinanhydrid* — auftretende Leitfähigkeitserhöhung ist innerhalb gewisser Grenzen der Leitfähigkeit der Ausgangslsg. proportional. Sie hat wahrscheinlich ihre Ursache in der Anwesenheit geringer Mengen von Neutralsalzen bezw. ihrer Ionen, die von der Enolform fester gebunden werden als von der beim Kochen entstehenden Ketoform. Bei der Bestrahlung wss. Lsgg. opt.-akt. Diketopiperazine — *d-Leucylglycinanhydrid* — mit ultraviolettem Licht verringert sich die Drehung von Dipeptiden. *Glycyl-d-leucin* u. *d-Leucylglycin* bleiben unverändert. In der Anhydridlsg. fanden sich nach der Bestrahlung NH_3 u. CO_2. Wahrscheinlich handelt es sich um oxydative Vorgänge unter der Einw. von gebildetem Ozon. Auch gegenüber dem Luft-O zeigt Glycinanhydrid bei Ggw. von Platinmohr eine erheblich größere Oxydierbarkeit als Glycylglycin. Vollzieht man die Bestrahlung in N-Atmosphäre, so verändern auch die Diketopiperazine ihre opt. Aktivität nicht. Auch Seidenpeptonlsgg. ändern mit ultraviolettem Licht die Drehung. Proteine erfahren durch die Bestrahlung keine Änderung des formoltitrierbaren N, jedoch eine geringe Erhöhung des Pufferungsgrades. Die Spaltung Diketopiperazin ⟶ Dipeptid wird vervollständigt, wenn man zu einer auf $p_H = 8,1$ gepufferten Lsg. von *Alaninanhydrid*, CuO, fügt, wodurch das gebildete Alanylalanin als unl. Cu-Verb. abgefangen wird. Die Spaltung erhöht sich auch, wenn man das gebildete d-Alanylalanin mit Hefepreßsaft abbaut. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 200—05. Halle a. S., Univ.) GU.

I. Lifschütz und **O. Vietmeyer**, *Isophytosterin im Kaugummi.* Vorbericht. Extrahiert man Kaugummi mit A., verdampft den A. zur Trockne, löst einige mg des Rückstandes in Chlf. u. verd. die Lsg. mit 2 Voll. $(CH_3CO)_2O$, so färbt sich das Gemisch auf Zusatz von 2—3 Tropfen konz. H_2SO_4 grünlichrot oder -braun mit grüngelber Fluorescenz. Im Mikroskop zeigt sich eine Absorption vom Ultraviolett bis zum Grün. Dieses Verh. unterscheidet sich deutlich von demjenigen des Phytosterins, erinnert jedoch an das Isocholesterin. Beim Stehen wird das Rk.-Gemisch bald blutrot, wobei ein Absorptionsband im Grün nahe dem Gelb auftritt. Weitere Veränderung der Absorptionsverhältnisse beim Stehen vgl. Original. Die Rk. gestaltet sich noch prägnanter, wenn man sie nach der Verseifung des Kaugummis mit alkoh. Kali u. Abtrennung des Sterins mit Ä. vornimmt. Wahrscheinlich liegt ein dem Isocholesterin analoges *Isophytosterin* vor. Zur *Darst. von Isocholesterin* wird Lanolin in 10 Voll. w. Amyl-A. gel. u. nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Wachs abfiltriert, das nach dem Abdampfen des Filtrates hinterbleibende Weichfett wird durch 3-std. Kochen mit 2-n. alkoh. Kali verseift, mit $^1/_3$ Vol. W. verd. u. mit 10 Voll. leichtem Benzin ausgekocht. Die Benzinschicht wird abgehebert u. die Extraktion nochmals mit 5 Voll. Bzn. wiederholt. Die vereinigten Bzn.-Lsgg. werden mit w. A.-haltigem W. ausgewaschen u. dest. Der Rückstand wird mit CH_3OH bei 55—60° behandelt. Das zurückbleibende gelblichweiße Pulver besteht hauptsächlich aus Isocholesterin. Durch Behandlung mit CH_3OH wird dieses von beigemengtem Cholesterin befreit. Zur völligen Vereinigung löst man das Pulver zu etwa 10% in 85—90%ig. A. u. vermischt mit

dem gleichen Vol. w. CH_3OH. Das reine Isocholesterin krystallisiert dann in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen vom F. 127°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 240—44. Hamburg.) Guggenheim.

W. Küster, *Über den Hämatoporphyrinmonomethyläther.* 10. Mitt. *Über Porphyrine.* Nach Verss. von **A. Müller.** (9. Mitt. vgl. Küster u. Zimmermann, S. 226.) Der durch Verseifung des Hämatoporphyrindimethyläthers mit HCl entstehende Monomethyläther liefert bei der Oxydation neben 2 Moll. Hämatinsäure $C_8H_9O_4N$ ein Mol. eines neutralen methoxylierten Imids $C_8H_{11}O_3N$. Diese Tatsache steht im Einklang mit der Annahme, daß im Hämin neben einer Vinylseitenkette eine Seitenkette —C≡CH vorhanden ist, weshalb sich nach Addition von 2 Moll. HBr u. Ersatz des Br durch $—CH_3O$ 2 verschiedenartige methoxylierte Seitenketten bilden, von denen die eine (I) ungesätt. ist. Die andere Seitenkette hat im Dimethyläther die Form II. Sie wird durch 5%ig. HCl nicht verseift u. bleibt bei der Oxydation erhalten, so daß sich das Amid III bilden kann. Die Verseifung des Hämatoporphyrindimethylesters



in alkal. Lsg. führt nicht zu einem entsprechenden Prod. Der *Monomethyläther*, $C_{35}H_{38}O_6N_4$, entsteht am besten beim Erhitzen des Dimethylesters in Eg. auf 90°. Nach Abdestillieren des Eg. wird das Porphyrin aus W. mit Na-Acetat gefällt u. mit Ä. extrahiert. Nädelchen aus Chlf. + PAe. HCl-Zahl 3,5. Spektrum wie das des Dimethyläthers. Der Monomethylester entsteht auch leicht durch Verseifung des komplexen Zn-Salzes des Dimethylesters (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **86**. 51; C. **1913**. II. 1223). Das dadurch gebildete komplexe Zn-Salz des *Monomethylhämatoporphyrins*, $C_{35}H_{36}O_6N_4Zn$ ist in Alkali ll., wl. in verd. HCl, unl. in A., Ä., Aceton u. Chlf. Mit Diazomethan entsteht aus dem Dimethylester der *Trimethylester*, $C_{37}H_{42}O_6N_4$, aus Ä. dunkelrot metall. glänzend. F. 151—152°. HCl-Zahl 12. Mit Na-Amalgam entsteht Porphyrinogen, welches durch Luftoxydation Porphyrin zurückbildet, aus dem bei der weiteren Oxydation 2 Moll. Hämatinsäure u. 1 Mol. *Imid*, $C_8H_{11}O_3N$, F. 59°, entsteht (Ztschr. f. physiol. Ch. **133**. 126; C. **1924**. I. 2269). Mit Barytwasser entsteht aus dem Imid ein Öl $C_8H_{10}O_4$ vom Kp. 210—211°, geruchlos, wahrscheinlich ein Itakonsäurederiv. Dieses liefert bei der Red. mit Zn + Eg. ein Gemisch krystallisierender Stoffe, das nicht getrennt werden könnte. In w. W. l. sich ein Teil vom F. 141° leichter. Der Rückstand schmilzt bei 101—102°. Wahrscheinlich liegt in letzterem ein noch methoxyliertes, in dem in W. leichter l. Teil ein methylfreies Red.-Prod. vor. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 113—21. Stuttgart, Techn. Hochsch.) Guggenheim.

Hans Fischer, *Bemerkung zu den Richtigstellungen Schumms.* Widerlegung der von Schumm (Ztschr. f. physiol. Ch. **133**. 298. **142**. 209. **153**. 226; C. **1924**. I. 2436. **1925**. I. 2019. **1926**. II. 440) gegen Vf. erhobenen Vorwürfe. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 96—98. München, Techn. Hochsch.) Guggenheim.

P. Pulewka, *Erwiderung auf die Bemerkung von R. Weiss zu meiner Arbeit „Die hornlösende Wirkung der Schwefelalkalien“.* Widerlegung der Prioritätsansprüche von R. Weiss (S. 230). (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 156. Königsberg, Univ.) Gugg.

E. Biochemie.

E_2. Pflanzenchemie.

L. Schmid und **R. Stöhr**, *Zur Kenntnis des Sterins aus Ulmus campestris.* Da der C-Gehalt des von J. Zellner (Monatshefte f. Chemie **46**. 309; C. **1926**. I. 2368) aus den Rinden von Ulmus campestris gewonnenen Sterins für die Formel $C_{30}H_{48}O, 1H_2O$ paßt, ließ sich vermuten, daß es in der Hauptsache aus Stigmasterin besteht. Diese

Vermutung ließ sich dadurch erhärten, daß es in ein *Tetrabromstigmasterinacetat* (F. 210°) übergeführt werden konnte, welches sich durch den Mischschmelzpunkt u. krystallograph. Unters. als ident. mit dem Tetrabromstigmasterinacetat aus der Calabarbohne erwies. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1407—08.) WINKELMANN.

L. Schmid und **R. Stöhr**, *Über das Sterin aus Parthenium argentatum.* Dieses Sterin ist nach seinem chem. Verh. (Acetylier- u. Hydrierbarkeit) ein ungesätt. Alkohol, wahrscheinlich von der Molekülgröße $C_{27}H_{46}O$. Nach seinen Eigenschaften könnte es *Sitosterin* sein, seine Derivv. zeigen aber keine Übereinstimmung mit denen des Sitosterins, d. h. in dem Sterin aus Parthenium argentatum (Phytosterin) liegt eine neue Verb. vor. — Experimentelles: *Phytosterin* schm. bei 137° (korr.). Es bildet beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid ein *Acetylderiv.*, F. 196°, sll. in Ä. u. Aceton, l. in A. u. PAe. (Das Acetylderiv. des Sitosterins schm. bei 127°.) *Tetrahydrophytosterin*, F. 149,5°, wurde durch Einw. von Wasserstoff mit Palladium als Katalysator erhalten. Die Hydrierung erfolgt in alkoh. Lsg. auf einer Schüttelmaschine. *Tetrahydroacetylderiv.* aus A., F. 222°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1408—10. Wien, Univ.) WINKELMANN.

Y. Kimura, *Über das ätherische Öl von Acorus gramineus Soland.* Das Rhizom genannter Pflanze (chines. Droge Shi-Chang-pu, japan. Seki-Shō) gab bei der Dampfdest. 0,5—0,9% äth. Öl von $D.^{15}$ 1,058, $n_D^{17} = 1,5522$, $[\alpha]_D^{18} = -0,51°$, SZ. 1,3, VZ. 5,79, nach Acetylierung 9,84, OCH_3-Gehalt 41,2—41,5%. Mit Soda, dann Lauge werden dem Öl ca. 0,2% Palmitinsäure u. sehr wenig unangenehm riechende phenolartige Substanz entzogen. Nun gehen ca. 86% unter 6 mm zwischen 140 u. 150° farblos über u. zeigen $D.^{16,5}$ 1,093, $n_D^{16,5} = 1,55678$, opt.-inakt., OCH_3-Gehalt 44,6%. Diese Werte u. die der Analyse passen auf *Asaron*, $C_{12}H_{16}O_3$. Auch wurde bei der $KMnO_4$-Oxydation *Asarylaldehyd* (F. 114°; Oxim, F. 138°) erhalten. Da das Öl etwas Sesquiterpen (LIEBERMANNsche Cholesterinrk.) enthält, konnte es nicht zum Krystallisieren gebracht werden. (Journ. Pharm. Soc. Japan **1926**. No. 531. 37—38.) LB.

M. Bridel und **C. Béguin**, *Über ein neues, durch Rhamnodiastase hydrolysierbares Glykosid aus den frischen Blüten von Ulex europaeus L.* Zur Gewinnung dieses Glykosids diente das biochem. Verf. von BRIDEL u. CHARAUX (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 1167; C. **1926**. I. 2612). Genannte Blüten (430 g) wurden mit sd. A. extrahiert, der A. abdest., der wss. Rückstand mit Ä. extrahiert (Beseitigung eines Öls), im Vakuum eingeengt. Im Laufe von Monaten krystallisiert das *Ulexosid* (1,75 g) aus u. wird aus W., 30%ig. u. 70%ig. A. umkrystallisiert. Mkr. quadrat. Blättchen, die im Vakuum bei 50° 4,46% W. abgeben, F. 247° (bloc), $[\alpha]_D = -51,92°$ in 70%ig. A. ($p = 0,0312$, $v = 6$, $l = 2$). Liefert beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 Geruch nach Methylfurfurol (Methylpentose). Es ist unl. in W., aber sll. in verd. NaOH mit gelber Farbe, die schnell über hellrot nach bläulichrot umschlägt. Diese Rk. erinnert an Rhamnicosid (BRIDEL u. CHARAUX, C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1047; C. **1925**. II. 1452). — Hydrolyse mittels Rhamnodiastase liefert außer einem reduzierenden Zucker ein Spaltprod., welches Vff. *Ulexogenol* nennen, cremeweißes krystallin. Pulver, F. 261° (bloc), unl. in W., l. in verd. NaOH mit Farbwechsel von gelb über rot nach grün. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 75—77.) LINDENBAUM.

M. Bridel und **C. Béguin**, *Biochemische Untersuchungen über die Zusammensetzung von Salix triandra L. Gewinnung von Rutosid, Asparagin und einem neuen, durch Emulsin hydrolysierbaren Glykosid eines ätherischen Öls, dem Salidrosid.* Vff. haben auf verschiedene Teile von *Salix triandra L.* das biochem. Spaltungsverf. angewandt. In den Blättern wurde ein durch Rhamnodiastase u. ein durch Emulsin, in der Rinde ein durch Emulsin spaltbares Glykosid aufgefunden. Letzteres ist das Glykosid eines äth. Öls u. in den männlichen Pflanzen reichlicher enthalten als in den weiblichen. Das Holz enthält kein Glykosid. — Das durch Rhamnodiastase spaltbare Glykosid ist *Rutosid* (*Rutin*), Krystalle aus der mit Ä. gewaschenen wss. Lsg., $[\alpha]_D =$

—36,22° (wasserfrei). Gibt bei der Hydrolyse Quercetin (Bromderiv., F. 236—237°), Glykose u. Rhamnose. — Fällt man einen wss. Extrakt mit 4 Voll. A., so erhält man *l-Asparagin*, F. 225° (bloc), $[\alpha]_D = -5{,}12^0$ in W., $+34{,}45^0$ in HCl. Es ist sowohl in den Blättern, wie in der Rinde enthalten. — Das aus der Rinde gewonnene, *Salidrosid* genannte Glykosid wurde nicht krystallisiert, sondern als farb- u. geruchloses, durchsichtiges, sehr bitteres Prod. erhalten. Reduziert nicht FEHLINGsche Lsg. Hydrolyse mit H_2SO_4 liefert 63,17% reduzierenden Zucker von $[\alpha]_D = +50{,}9^0$. Bei der Hydrolyse mit Emulsin wurde außer krystallisierter Glykose ein äth. Öl von schönem Rosengeruch erhalten. Nimmt man dieses in Ä. auf u. fällt die eingeengte Lsg. mit PAe., so fallen Blättchen aus, welche viel weniger aromat. riechen u. vielleicht ein Polymerisationsprod. des äth. Öls sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 231—33.) LINDENB.

E. Deussen, *Beiträge zur Kenntnis der Lindenblüten* (*Flor. Tiliae*). Kurze Zusammenstellung unserer Kenntnisse über die *Lindenblüten*. Als einziger charakterist. Bestandteil des aus denselben gewonnenen äth. Öls ist bisher das *Farnesol*, $C_{15}H_{26}O$, bekannt geworden. (Dermatologische Wochenschrift **82**. Nr. 16. 2 Seiten. Sep. Leipzig, Univ.) LINDENBAUM.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

E. F. Hopkins und **F. B. Wann**, *Beziehung der Wasserstoffionenkonzentration zum Wachstum von Chlorella und zur Ausnutzung von Eisen.* In stark gepuffertem Nährmedium von p_H unter 5,7 ist das Wachstum von Chlorella direkt abhängig von der p_H. Säuregrenze für das Leben ist $p_H = 3{,}4$. In Lsgg. mit p_H über 5,7 wirkt der Fe-Gehalt als wichtiger Wachstumsfaktor. Organ. Zusätze, vor allem Na-Citrat, halten Fe auch in alkal. Pufferlsg. mit p_H über 7,4 in Lsg. Ggw. von Ca fällt es jedoch in solchen Lsgg. absorptiv mit $Ca_3(PO_4)_2$. CaO ist für das Wachstum von Chlorella nicht unbedingt nötig. In nicht gepufferter Nährlsg. beeinflußt p_H das Wachstum insofern, als niedrige p_H-Werte die Löslichkeit des Eisens begünstigen. (Botanical Gazette **81**. 353—76. Ithaca [N. Y.].) GRIMME.

Josef Holluta, *Zur Kinetik der Kohlensäureassimilation.* Vf. stellt eine Geschwindigkeitsgleichung der *Kohlensäureassimilation* auf, welche den Versuchsresultaten von O. WARBURG (Biochem. Ztschr. **100**. 230. **103**. 188; C. **1920**. I. 296. III. 15) genügt: $C_{O_2}/t = K \cdot C_{H_2CO_3} \cdot B(O - C_{O_2}/2)$. K = Geschwindigkeitskonstante, B = Konz. des durch die ständige Bestrahlung aktivierten Reaktionsteilnehmers, O = Oberfläche der in der Zeit t gebildeten Reaktionsprodd. Vf. folgert: Beim Assimilationsvorgang bestimmt bei allen durchgemessenen CO_2-Konzz. ein u. derselbe Teilvorgang die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses, bei dem 1 Mol. CO_2 mit 1 Mol. eines,durch Bestrahlung in reaktionsfähigen Zustand versetzten Bestandteiles der grünen Pflanzenzelle, oder ein in seiner Konz. von ersterer abhängiges Zwischenprod., dessen B. proportional der aufgenommenen Energiemenge erfolgt, an einer Oberfläche unter O_2-Abspaltung reagiert. Vf. weist nach, daß ausgenommen sehr niedriger Beleuchtungsstärken, stets ein u. dieselbe Rk. die Geschwindigkeit des Assimilationsprozesses bestimmt. Das Gesamtschema der CO_2-Assimilation, welches von Vf. aufgestellt wird, läßt sich zusammenziehen zu:

$$1.\ Chl + H_2CO_3 + 3\,h\,\nu \rightleftarrows Chl + H_2CO(O_2)$$

$$2.\ H_2CO(O_2) = H_2CO + O_2 \qquad 3.\ 6\,H_2CO = C_6H_{12}O_6$$

woraus die obige Geschwindigkeitsgleichung ableitbar ist. Das Schema entspricht dem photochem. Äquivalentgesetz u. den bis jetzt vorliegenden experimentellen Resultaten. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 429—38. Brünn Techn. Hochsch.) ULMANN.

G. Kögel und **A. Steigmann**, *Über das Wesen der optischen Sensibilisierung.* II. *Wasser als Sensibilisator.* (I. vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **24**. 18; C. **1926**. I. 2994.) Vff. dehnen ihre Theorie der Sensibilisierung (l. c.)

auf die Kohlensäureassimilation aus. Dabei wird W. als Sensibilisator angenommen. Folgende Gleichungen sollen den Assimilationsvorgang wiedergeben:

1. Chlorophyll (lichtaktiviert) + $2 H_2O$ = Chlorophyll (inaktiv) + 2 H (aktiv) + H_2O_2

2. (Chlorophyll + adsorbierte) $H_2CO_3 + 2 H$ (aktiv) = $HCHO + H_2O_2$.

3. $2 H_2O_2$ (+ Katalasen) = $2 H_2O + O_2$.

(Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **24**. 171—76.) Kellerm.

Paul Fabry, *Die Wirkung des Eucalyptols auf den Tuberkelbacillus „in vitro“*. Vf. fand den Kochschen Bacillus (Typus bovinus) gegen Eucalyptol noch viel empfindlicher, als die Angaben von Karwacki u. Biernacki (Ann. Inst. Pasteur **39**. 476; C. **1925**. II. 832) erkennen lassen. Die Dämpfe der Verb. hindern seine Entw. u. töten ihn bei genügender Zeit der Einw. sogar ab. (Ann. Inst. Pasteur **40**. 521—23. Liége, Univ.) Spiegel.

Lopo de Carvalho und **Ferreira de Mira Sohn**, *Einige Versuche zur Bestimmung der Wirkung des Natriumaurithiosulfats auf die Tuberkelbacillen „in vitro“*. Das Salz, Möllgaards *Sanocrysin*, wurde dem Petroffschen Nährboden zugefügt, die Wrkg. mit der des Scheringschen *Krysolgans*, Na-Salzes der *4-Amino-2-auromercaptobenzol-1-carbonsäure*, verglichen. Sanocrysin hinderte bei gleichen Mengen das Wachstum der Tuberkelbacillen ungleich stärker. Die entwickelten Bacillen wiesen Veränderungen in Färbbarkeit u. Morphologie auf. Bei Bebrütung von Tuberkelbacillen mit Sanocrysinlsgg. wurden derartige Veränderungen noch nicht bei 37—38°, wohl aber bei 40° erreicht. Auf Sanocrysinnährböden gewachsene Tuberkelbacillen entwickelten sich auf sanocrysinfreien nicht mehr, wenn der Gehalt jener an Sanocrysin 1% betragen hatte, bei 1 : 500 u. 1 : 750 noch schwach. (C. r. soc. de biologie **95**. 310—12. Lissabon, Inst. Rocha Cabral.) Spiegel.

Erich Werner, *Der Erreger der Celluloseverdauung bei der Rosenkäferlarve (Potosia cuprea Fbr.,) Bacillus cellulosam fermentans n. sp.* Die Nahrung dieser gewöhnlich in Haufen der roten Waldameise lebenden Larve besteht hauptsächlich aus den diese Haufen zusammensetzenden cellulosereichen Fichten- u. Kiefernadeln. Bei der Verdauung spielt der voluminöse Dickdarm die Hauptrolle. Er ist besonders reich an sich lebhaft vermehrenden Mikroorganismen. Das Bakteriengemisch vergärt reine Cellulose u. das Substrat des Ameisenhaufens ,Holz nur nach vorheriger Entfernung der Gerbsäure. Das aus diesem Gemisch isolierte cellulosevergärende Bakterium wird als neue Art betrachtet u. mit obigem Namen belegt. Zwischen den Tempp., bei denen Wachstum der Larven stattfindet, u. denen, bei welchem der Mikrobe Cellulose vergärt, besteht enger Zusammenhang, so daß die Fähigkeit der Larve zur Verdauung von Cellulose u. die vitale Bedeutung derselben für sie gesichert erscheint. 2 Larven blieben bei ausschließlicher Fütterung mit Filtrierpapier > 1/2 Jahr am Leben, was für direkten Nährwert der Celluloseabbauprodd. spricht. Der Bacillus findet sich auch stets im Substrat des Ameisenhaufens, wird daher den jungen Larven mit der Nahrung zugeführt u. ermöglicht ihnen die Ausnutzung derselben. Im Ameisenhaufen erfolgt die Zers. des cellulosehaltigen Substrats nur langsam, im Dickdarm der Larve unter günstigeren Bedingungen beschleunigt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **67**. 297—30. 1 Tafel. Greifswald, Univ.) Spiegel.

A. Osterwalder, *Die Zersetzung von Äpfelsäure durch verschiedene aus Obst- und Traubenweinen gewonnene Saccharomycesarten und Rassen.* In sterilisierten Obst- u. Traubensäften, die in nur mit Watte u. Papierhauben verschlossenen Flaschen der Gärung durch Reinhefen überlassen blieben, stellte sich nach dieser eine nach Hefeart oder Rasse der Gattung Saccharomyces mehr oder weniger starke Hefevermehrung ein, so daß aus dem Hefedepot die sprossende Hefe oft in Form größerer Gebilde herauswuchs. Diese Hefeneubildung dauert bei ca. 15° jahrelang an u. ist offenbar durch den reichlichen Luftzutritt u. das allmähliche Schwinden des A. veranlaßt. In solchen Weinen stellte sich dann mit wenigen Ausnahmen, meist im 2.

u. 3. Jahr ein mehr oder weniger starker Säurerückgang ein, wobei die Weinsäure nicht oder nur ganz unbedeutend in Mitleidenschaft gezogen, offenbar also die Äpfelsäure zers. wird. Die Fähigkeit, Äpfelsäure zu zersetzen, ist bei den einzelnen Hefearten u. -rassen ungleich, kann als konstantes physiol. Merkmal einzelner Hefearten gelten; ein Zusammenhang mit Form oder Größe der Zellen oder mit der Gärkraft ließ sich nicht nachweisen. Im Gegensatze zu dem biolog. Abbau der Äpfelsäure durch Bakterien, mit dem der Säurerückgang durch Hefen sonst große Ähnlichkeit zeigt, wird bei diesem keine Milchsäure gebildet, die Äpfelsäure nach Ansicht des Vf. vielmehr als C-Quelle zum Wachstum der jungen Hefezellen verwendet, entweder zum direkten Aufbau der Zellsubstanz oder mehr als Atmungsmaterial zur Gewinnung von Energie. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **67**. 289—96. Wädenswil, Schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau.) SPIEGEL.

E. Aubel, **L. Genevois** und **J. Salabartan**, *Bemerkungen über die Kultur einer Hefe in synthetischem Nährboden.* Die Hefe von CRAMANT gedeiht auch mit Glucose, mit Milchsäure u. mit Brenztraubensäure als C-Quelle sowohl in Ggw. wie — wenn auch langsamer u. schwieriger — in Abwesenheit von O_2. In beiden Fällen entsteht mit Glucose außer Alkohol *Milchsäure* (sehr wenig) u. *Brenztraubensäure.* Die Menge der beiden erstgenannten Stoffe steigt bei sinkendem O-Zutritt, die des letztgenannten wird geringer. Die entstandene Milchsäure wird, besonders bei Luftzutritt, wahrscheinlich wieder zu Zucker kondensiert. Die synthet. Vorgänge bei der Hefe scheinen sich nicht wesentlich von denen bei Bacterium coli (AUBEL, C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 571; C. **1926**. I. 2930) zu unterscheiden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 989 bis 91.) HAHN.

F. F. Sherwood und **E. I. Fulmer**, *Der Einfluß der Temperatur auf das Wachstum der Bierhefe in verschiedenen Medien.* Da von verschiedenen früheren Forschern festgestellt wurde, daß die *Bierhefe* je nach dem Medium, in dem sie wuchs, auch bei ganz verschiedenen Tempp. ein optimales Wachstum aufwies, untersuchte der Vf. die optimalen Bedingungen, die für das Wachstum der Hefe in der künstlichen Nährlsg. „E." u. in der Würze bei Ggw. verschiedener Konzz. *NH_4Cl* erforderlich sind. Die Lsg. „E." enthält außer NH_4Cl noch K_2HPO_4, $CaCl_2$, $CaCO_3$ u. Zucker. Bei 42° konnte sowohl in der Nährlsg., wie in der Bierwürze das beste Wachstum festgestellt werden. Das NH_4Cl wirkt hier anscheinend als Temp.-Puffer. Für NH_4Cl wie für die anderen Salze der Nährlsg. werden die optimalen Konzz. bestimmt. Ferner werden die Wachstumsverhältnisse der Hefe bei Abwesenheit von NH_4Cl untersucht, woraus deutlich der Temp.-puffernde Einfluß dieses Salzes hervorgeht. Die optimale Wachstumstemp. liegt infolgedessen auch beträchtlich niedriger. Im Anschluß an diese experimentellen Daten macht Vf. den Vers., diese auch rechner. zu erfassen. (Journ. Physical Chem. **30**. 738—56. Ames, Chemistry Dept., Lab. of Biophys. Chemistry.) HA.

E₅. Tierphysiologie.

L. Haberlandt, *Über ein Hormon der Herzbewegung.* IV. Mitt. *Versuche mit alkoholischen Froschherzextrakten.* (Vgl. Ztschr. f. Biologie **84**. 143; C. **1926**. I. 2213.) Vf. untersuchte alkohol. Extrakte aus verschiedenen Abschnitten des Froschherzens. Der früher nachgewiesene, im Sinusteil u. der Kammerbasis bezw. im Atrioventrikulartrichter sich bildende Erregungsstoff, der als Hormon der Herzbewegung zu betrachten ist, löst sich (zumindest teilweise) in A. Diese Reizsubstanz ist also jedenfalls kein Eiweißkörper; sie ist hitzebeständig, was für Hormone charakterist. ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **212**. 587—600. Innsbruck, Univ.) WOLFF.

Robert E. Mark und **Albert Stradal**, *Hyperthyreoidisationsversuche an Hunden.* IV. Mitt. *Wirkung von jodarmen Schilddrüsenpräparaten.* (III. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **211**. 523; C. **1926**. I. 2715.) Perorale wie subcutane Gaben großer Mengen eines fast jodfreien Schilddrüsenpräparates (*Thyreoglandol*) bedingte kein Auftreten

von voller Hyperthyreoidisation, während gleiche Mengen von *Thyreoidea sicca* stärkste Wrkgg. zeigten. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **212**. 486—500. Wien, Physiol. Inst.) WOLFF.

Lester R. Dragstedt und **A. C. Sudan**, *Studien über die Pathogenese der Tetanie. V. Die Verhütung und Bekämpfung der Parathyroidtetanie durch Calciumlactat.* (Vgl. DRAGSTEDT u. PEACOCK, Amer. Journ. Physiol. **64**. 424; C. **1923**. III. 577.) Erwachsene Hunde konnten nach völliger Thyroparathyroidektomie durch Verfütterung von Ca-Lactat in gutem Zustande erhalten werden. Bei 1,8—4,4 g des Salzes pro kg Körpergewicht u. Tag blieben die Tiere frei von Tetanie, nach 5—11 Wochen auch ohne weitere Ca-Zufuhr. Bei einem 6 Wochen alten Hunde waren hierzu 6—12 g pro kg erforderlich. Auch bei trächtigen Hündinnen gelang die Erhaltung u. Freihaltung von Tetanie nach der Operation, während des letzten Teiles der Trächtigkeit u. unmittelbar nach dem Wurf waren dazu aber weit größere Mengen Ca erforderlich als in früheren Perioden. 500—1500 ccm *Milch* täglich konnten bei erwachsenen Hunden die postoperative Tetanie nicht verhindern noch das Leben erhalten, bei einem jungen Hunde noch weniger. 1500—2900 ccm verhinderten sie nicht in Schwangerschaft u. Lactation. Ihr bessernder Effekt ist wahrscheinlich mehr dem Lactose- als dem Ca-Gehalt zuzuschreiben. (Amer. Journ. Physiol. **77**. 296—306.) SPIEGEL.

Lester R. Dragstedt und **A. C. Sudan**, *Studien über die Pathogenese der Tetanie. VI. Die Verhütung und Bekämpfung der Parathyroidtetanie durch Strontium.* (V. vgl. vorst. Ref.) Zur Vermeidung der Tetanie bei den operierten Hunden waren von Sr-Lactat 1,0—1,5 g pro kg täglich erforderlich. Das Leben erwachsener Hunde nach vollständiger Entfernung der Schild- u. Nebenschilddrüsen konnte dadurch um wenigstens 24 Tage verlängert werden. Die Lebensverlängerung gelingt schwerer als durch das Ca-Salz, vielleicht infolge der starken Reizwrkg., die das Sr-Salz auf die Darmschleimhaut ausübt. Die Tetanie kann auch wiederholt durch intravenöse Injektion großer Mengen Ringerlsg., in der $CaCl_2$ durch $SrCl_2$ ersetzt ist, aufgehoben, u. bei mehrmals täglich wiederholter derartiger Injektion kann das Leben um wenigstens 18 Tage verlängert werden. (Amer. Journ. Physiol. **77**. 307—13.) SPIEGEL.

Lester R. Dragstedt und **A. C. Sudan**, *Studien über die Pathogenese der Tetanie. VII. Die Verhütung und Bekämpfung der Parathyroidtetanie durch die orale Verabreichung von Kaolin.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Mengen Kaolin von 50—200 g wurden zur Verhütung der Tetanie u. zur Erhaltung des Lebens nach der Operation wirksam befunden. Die Wrkg. wird der Adsorption von tox. Prodd. des Bakterienwachstums u. dem damit verknüpften Überwiegen einer acidur. Darmflora zugeschrieben, würde danach für die Auffassung der Tetanie als einer Intoxikation sprechen, deren Gifte bei nichtträchtigen Tieren hauptsächlich im Darmkanal als Prodd. von Bakterienproteolyse entstehen. (Amer. Journ. Physiol. **77**. 314—20.) SPIEGEL.

Lester R. Dragstedt und **A. C. Sudan**, *Studien über die Pathogenese der Tetanie. VIII. Der Einfluß der Guanidinvergiftung auf das Blutcalcium parathyroidtektomierter Hunde.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Bei solchen Hunden ist, wenn sie mehrere Monate tetaniefrei gehalten wurden, im Gefolge von akuter oder chron. Guanidinvergiftung keine deutliche Abnahme der Ca-Konz. im Blutserum festzustellen. (Amer. Journ. Physiol. **77**. 321—25. Chicago, Northwestern Univ. med. school.) SPIEGEL.

Hermann Vollmer, *Die Bedeutung der inneren Sekretion für die Entstehung der Rachitis.* Übersichtsreferat. (Dtsch. med. Wchschr. **51**. 1994—95. 1925. Charlottenburg, Kaiserin Augusta Viktoria-Haus.) FRANK.

J. H. Cascao de Anciaes, *Insulin, Pituitrin und Magensekretion.* Insulin u. Pituitrin erhöhten in einer Anzahl von Fällen den Gehalt des Magensaftes an freier HCl, u. zwar vor der Appetitsteigerung. (C. r. soc. de biologie **95**. 313—15. Lissabon, Medizin. Fakultät.) SPIEGEL.

Fernando da Fonseca, I. *Wasserstoffwechsel und Insulin.* II. *Ödeme und Insulin.* Die Verss. ergaben keine Retention des W. nach Insulin, in gewissen Fällen gesteigerter Hydrophilie der Gewebe scheint es sogar die Harnabscheidung zu fördern. (C. r. soc. de biologie **95**. 339—42. 343—44. Lissabon, 2. Medizin. Klinik der Fakultät.) Sp.

Charles Spencer Williamson und **Harold N. Ets**, *Der Einfluß des Alters auf das Hämoglobin der Ratte.* Der Einfluß des Alters auf den Hämoglobingehalt des Blutes zeigt sich bei der Ratte ähnlich wie beim Menschen. (Amer. Journ. Physiol. **77**. 480—82. Univ. of Illinois.) Spiegel.

Christen Lundsgaard und **Svend Aage Holbøll**, *Untersuchungen über die Verteilung einiger Nichtelektrolyte auf Blutkörperchen und Plasma des Menschenblutes.* Aceton, Harnstoff, Galactose, Fructose verteilen sich zwischen Blutkörperchen u. Plasma im Verhältnis ca. 70 : 100. (Biochem. Ztschr. **173**. 269—74. Kopenhagen, Med. Klinik.) Meier.

A. von Beznák, *Vergleichende Untersuchungen über die Hämolyseresistenz von roten Blutkörperchen von normalen und beriberikranken Tauben gegenüber Saponin und Kobragift.* Vf. untersuchte bei der experimentell an Tauben erzeugten *Beriberi* die Hämolyseempfindlichkeit der roten Blutkörperchen gegenüber *Saponin* u. *Kobragift* u. fand, daß die Hämolyseresistenz der erkrankten Tiere in bezug auf *Saponin* geringer war als die von normalen. Bei Calciumzugaben wird bei normalen wie auch bei beriberikranken Tieren die Blutkörperchenresistenz gesteigert, so daß die bei der Beriberi beobachtete Resistenzabnahme nicht von dem vermehrten *Calciumgehalt* des Blutes, sondern von dem *Cholesteringehalt* der Blutkörperchen abhängt, der ja bei der Beriberi erhöht ist. Bezüglich der Hämolyseempfindlichkeit gegenüber Kobragift wurde weder mit noch ohne Komplement (Meerschweinchenserum) ein konstanter Unterschied zwischen n. u. Beriberiblutkörperchen festgestellt. Dieses Verh. bei der Beriberi spricht für einen verschiedenen Mechanismus der Saponin- u. Kobrahämolyse. (Plügers Arch. d. Physiol. **212**. 246—52. Debrecen, Physiol. Inst.) Hirsch-Kauffm.

Lillian E. Baker und **Alexis Carrel**, *Die Wirkung von Aminosäuren und dialysierbaren Komponenten des embryonalen Saftes auf die Vervielfältigung der Fibroblasten.* Die im Serum oder in einem künstlichen Gemisch enthaltenen Aminosäuren ermöglichen keine Volumvermehrung von Fibroblastenkolonien. Ebensowenig ist dies bei dem Ultrafiltrat des Embryonalsaftes der Fall, das wohl die Wanderung der Zellen, vielleicht auch ihre Vermehrung anzuregen, aber keine Vermehrung der Masse herbeizuführen vermag. Durch Dialyse erleidet der Saft eine Verringerung seiner Wirksamkeit, die aber nach den verschieden variierten Verss. nicht der Abgabe von Aminosäuren an das Dialysat, sondern einer teilweisen Denaturierung der Eiweißstoffe zuzuschreiben ist. Die durch Spaltung des Saftes mittels Trypsin oder Säure erhaltenen Aminosäuren führten auch zu keiner Steigerung des Wachstums der Fibroblasten, sondern wirkten meist tox. auf sie. (C. r. soc. de. biologie **95**. 260—62. New York, Rockefeller Inst.) Spiegel.

Rudolf Mond und **Hans Netter**, *Über den Zustand des Calciums im Serum.* Nach Leitfähigkeitsmessungen an elektrodialysiertem Rinderserum ist übersätt. $Ca(HCO_3)_2$ ionisiert; diese Lsgg. sind äußerst stabil. Ausschüttelungsverss. mit Bodenkörper geben über das Verh. der Ausscheidung aus eiweiß- u. glykokollhaltigen Lsgg. im Vergleich zu wss. Lsgg. Aufschluß. *Eiweiß* schützt unverhältnismäßig stärker als *Glykokoll.* Ausscheidungsverss. im Serum zeigten prinzipiell das gleiche Bild wie in Eiweißlsgg. Vollständig eiweißfreies Ultrafiltrat besitzt noch eine deutliche, aber sehr schwache Schutzwrkg. Zur Erklärung der stabilen Übersättigungserscheinungen wird angenommen, daß durch die nachweisbare Adsorption des Eiweißes an die Oberfläche des Bodenkörpers der Eintritt der Ionen in das Krystallgitter verhindert u. dadurch eine Ausscheidung vermieden wird. (Pflügers Arch. d. Physiol. **212**. 558—68. Kiel, Physiol. Inst.) Wolff.

Robert F. Loeb, *Die Wirkung von reinen Eiweißlösungen und Blutserum auf das Diffusionsvermögen von Calcium.* Unter Mitarbeit von **Emily G. Nichols**. In Lsgg. von krystallin. Eieralbumin, Serumglobulin u. menschlichem Blutserum zeigte sich bei $p_H = 7,4$ die molare Ca-Konz. innerhalb der Membran stets größer als in der Außenfl., wobei das Verhältnis beider direkt mit der Eiweißkonz. wechselte. Auf der sauren Seite vom isoelektr. Punkte kehrte sich in allen Fällen das Verhältnis um, d. h. es wurde die Außenkonz. größer als die Innenkonz. All dies entspricht den Donnanschen Membrangleichgewichtsregeln, u. die Gleichgewichtswerte erscheinen nur etwas modifiziert, wahrscheinlich durch B. von komplexen Ca-Eiweißionen. (Journ. Gen. Physiol. **8**. 451—61. New York, Columbia Univ.; Presbyterian Hosp.) SPIEGEL.

M. Doyon und **J. Vial**, *Antikoagulierende Stoffe aus Geweben. Aktive phosphorfreie Stoffe aus den Mesenterialganglien. Benutzung des Frosches.* Die Mesenterialganglien des Rindes eignen sich besonders gut zur Gewinnung einer auf das Blut in vitro sehr stark wirkenden *Nucleinsäure* u. geben auch durch Autolyse in Ggw. von Chlf. eine besonders wirksame, P-freie, gerinnungswidrige Substanz. Sie ist N-haltig, hat stark saure Rk. gegen Lackmus, ist wl. in W., leichter l. in alkal. Lsgg., gibt schwache, aber deutliche Biuretrk. Bei Hunden u. Fröschen macht die Injektion dieser Substanz in eine Vene bezw. in den Rückenlymphsack das Blut ungerinnbar. (C. r. soc. de biologie **95**. 266—67.) SPIEGEL.

Elisabeth Rannenberg, *Die Schwankungen der Wasserstoffionenkonzentration des Harns im Verlaufe eines Tages.* p_H des n. Harns schwankt während eines Tages zwischen 7,96 u. 4,98; der Harn reagiert also auch bei gewöhnlicher Diät häufig alkalischer als das Blut. Der Harn-p_H zeigt im Verlaufe eines Tages 2 Erhebungen (morgens u. nachmittags). Bei mehrtägiger Fleisch- bezw. Fleisch-Fettdiät u. bei mehrtägigem Hungern fehlen diese p_H- Schwankungen; Erklärung hierfür fehlt. Die erwähnten Gipfel werden auf HCl-Sekretion zurückgeführt. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **212**. 601—41. Münster, Physiol. Inst.) WOLFF.

Emil Abderhalden und **Ernst Gellhorn**, *Vergleichende Versuche über die Wirkung von l- und d-Adrenalin auf den Gaswechsel von Organen in verschiedenem Zustande.* (Vgl. PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **210**. 462; C. **1926**. I. 1433.) Am quergestreiften Muskel wird durch l- u. d-Adrenalin nur in relativ hohen Konzz. (bis 1 : 50000) eine Steigerung des O_2-Verbrauches herbeigeführt. Am zerkleinerten Muskelgewebe wird schon durch wesentlich geringere Konzz. der O_2-Verbrauch erhöht, weil die am intakten Muskel vorhandenen Permeabilitätshemmungen wegfallen. Am intakten wie am zerkleinerten Muskel fehlt ein Unterschied zwischen d- u. l-Adrenalin bzgl. ihrer Wrkg. auf den Gaswechsel. An der Muskulatur des Magen u. des Herzens wird ebenfalls der O_2-Verbrauch durch Adrenalin gesteigert, doch ist die Wirksamkeit der l- hier größer als die der d-Form. Zerkleinertes Magengewebe ist gegenüber Adrenalin relativ unempfindlich. Auch an der Leber wird durch Adrenalin eine Atmungssteigerung hervorgerufen, wobei l-Adrenalin begünstigt wird; in gleichem Ausmaße auch an zerkleinertem Lebergewebe. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **212**. 523—34. Halle, Univ.) WOLFF.

O. Kauffmann-Cosla und **Jean Roche**, *Über die Stickstoff- und Kohlensäureassimilation aus verschiedenen eiweißhaltigen zur Erhaltung geeigneten Nahrungsmitteln (Casein, Weißei, Getreideeiweiß) durch das ausgewachsene Tier.* Hunde erhielten zu einer an Mineralstoffen u. Vitaminen ausreichenden, aber fast N-freien Kost die genannten Eiweißstoffe zugelegt mit folgendem Ergebnis: 1. C i m H a r n wird vermehrt durch Casein (I), mehr noch durch Weißei (II), bleibt fast n. bei Weizeneiweiß (**III**). — 2. N i m H a r n. Die N-Bilanz, die in allen Fällen positiv wird, ist günstiger bei **I** als bei **III** u. **II**. — Der K o e f f i z i e n t C/N erreicht einen hohen Wert, einen Verlust an nichtoxydiertem C anzeigend, bei **I**, mehr noch bei **III**, während er bei **II** niedriger bleibt. Es zeigt sich hierin Parallelismus zum energet. Wert. (C. r. soc. de biologie **95**. 349—51. Straßburg, Fac. de méd.) SPIEGEL.

O. Kauffmann-Cosla und **Jean Roche**, *Der Einfluß der Art der eiweißhaltigen Ernährung auf die Calciumausscheidung.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Berechnung der Ca-Bilanz bei den vorstehend geschilderten Verss. ergab sie in Parallelismus zu der des Harn-C, also um so ungünstiger, je weniger vollständig die Ausnutzung des Eiweißes ist. (C. r. soc. de biologie **95**. 351—52. Straßburg, Fac. de méd.) SPIEGEL.

Gerald J. Cox und **William C. Rose**, *Können Purine, Kreatinin oder Kreatin das Histidin in der Ernährung zu Wachstumszwecken ersetzen?* Weder Adenin noch Guanidin noch Kreatinin oder Kreatin noch Mischungen dieser Stoffe sind hierzu imstande, die Purinsynthese aus Histidin u. tier. Organismus muß daher irreversibel sein. (Journ. Biol. Chem. **68**. 769—80. Urbana, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

Gerald J. Cox und **William C. Rose**, *Die Verwertbarkeit synthetischer Imidazole zur Ergänzung von histidinermangelnden Nahrungen.* Die zu prüfenden Stoffe wurden einer Grundkost zugefügt, die im übrigen den N in Form von völlig hydrolysierten u. durch Fällung mit Ag_2SO_4 u. $Ba(OH)_2$ von der Hauptmenge des Histidins befreitem Casein enthielt. Bei Verss. an Ratten zeigte der Zusatz von *Imidazol, 4-Methylimidazol, 4-Oxymethylimidazol, 4-Imidazolformaldehyd, 4-Imidazolcarbonsäure, 4-Imidazolessigsäure, β-4-Imidazolpropionsäure* u. *β-4-Imidazolacrylsäure* zu 1—2 Äquivalenten keine Förderung des Wachstums oder Ausgleich des durch den Histidinmangel bedingten Gewichtsverlustes. Dagegen bewirkte Zusatz von *d,l-β-4-Imidazolmilchsäure* sofortiges Wiedereinsetzen des Wachstums, das etwas langsamer als bei der äquivalenten Menge Histidin verlief. Wahrscheinlich wird diese Säure durch die Zellen in Histidin verwandelt.

4-Imidazolessigsäure wurde an Stelle der erwarteten Imidazolbrenztraubensäure bei der Kondensation von *4-Cyanmethylimidazol* mit Oxalsäureester u. folgender Verseifung erhalten, F. 223° (unkorr.). — *β-4-Imidazolacrylsäure* (*Urocaninsäure*) wurde auf Grund einer Angabe von BARGER u. EWINS (Journ. Chem. Soc. London **99**. 2336; C. **1912**. I. 580) durch Einw. von $N(CH_3)_3$ auf *d,l-α-Chlor-β-4-imidazolpropionsäure* auf 2 Wegen hergestellt, F. 225—227° bezw. 228—231° (unkorr.), 234 bis 235° im Block MAQUENNE. — *d,l-β-4-Imidazolmilchsäure*, aus α-Chlor-β-4-imidazolpropionsäure mit Ag_2CO_3, F. 221° (unkorr.). (Journ. Biol. Chem. **68**. 781—99. Urbana, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

Jan Zabinski, *Beobachtungen bei der Zucht von Schaben mit künstlicher Ernährung.* Larven der Periplaneta orientalis wurden auf verschiedene Weise ernährt, u. zwar 1. ohne Vitamine, 2. ausschließlich mit Gelatine u. 3. mit gewöhnlicher Kost. Bei vitaminfreier Kost oder ausschließlicher Ernährung mit Gelatine wurde 3 Monate lang n. Wachstum der Tiere beobachtet. (C. r. soc. de biologie **94**. 545—48.) HIRSCH-K.

Georges Mouriquand, *Gibt es ein Vitamin gegen Pellagra?* Unterss. an Meerschweinchen ergaben, daß die Maisschalen kein *Pellagra* verhinderndes Vitamin enthalten. Bekanntlich erkrankt die arme Bevölkerung Rumäniens u. Bulgariens trotz Genusses von Vollmais an Pellagra. (C. r. soc. de biologie **94**. 498—99.) HIRSCH-K.

H. C. Sherman und **M. L. Cammack**, *Quantitative Studie über die Vitamin-A-Speicherung.* Die Speicherung des Vitamins A bei Ratten hängt von dem Angebot einer Vitamin A-reichen Nahrung ab. Eine direkte Proportion zwischen Angebot u. Speicherung besteht jedoch nicht, sondern anfangs erfolgt ein schneller Anstieg der Speicherungskurve; das Maximum wird jedoch nur langsam erreicht. Beigaben von Lebertran zu einer an u. für sich ausreichenden Kost begünstigt die Vitamin A-Speicherung im Körper. Bei gleichen Bedingungen für die Speicherung gaben 6 Monate alte Ratten die besten Resultate. (Journ. Biol. Chem. **68**. 69—74. New York, Columbia-Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Alfred F. Hess, **Mildred Weinstock** und **Elizabeth Sherman**, *Der antirachitische Wert von bestrahltem Cholesterin und Phytosterin. V. Chemische und biologische Veränderungen.* (IV. vgl. S. 255.) *Reines Cholesterin* u. *anhydriertes Cholesterin* können

durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht antirachit. Eigenschaften erhalten, wodurch erwiesen ist, daß das *Sterin* aktiviert wird. Die wss. Filtrate des bestrahlten Cholesterins sind inakt. *Cholesterinacetat*, ein ungesätt. Ester des Cholesterins, zeigte nach der Bestrahlung ebenfalls antirachit. Wrkg. Diese Tatsache muß als neuer Beweis für die wichtige Rolle der Doppelbindung bei der Bestrahlung angesehen werden. Bestrahltes *Cholesterin* konnte die hämolyt. Wrkg. des *Digitonin* stärker verhindern als nicht bestrahltes *Sterin*. Jedoch geht diese hemmende Eigenschaft des Cholesterins durch zu lange Bestrahlung verloren. (Journ. Biol. Chem. **67**. 413—23. New York, Columbia-Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

B. Vásárhelyi, *Untersuchung über Gewebsatmung bei Mangel an Vitamin B.* Die Abnahme der Gewebsatmung, die bei Mangel an Vitamin B mit Sinken der Wärmeproduktion einhergeht, wird mittels direkter Gaswechselverss. an überlebenden Muskeln im Barcroftschen App. studiert. Eine Verminderung des „*Lösungsfaktors*" (MEYERHOFS „*Atmungskörper*") oder des unl. „*Strukturfaktors*" in den Muskeln von Beriberitauben konnte nicht beobachtet werden. Daher besteht die alte Anschauung des Vf. zu Recht, daß das Sinken des Sauerstoffverbrauches bei Mangel an Vitamin B auf einer Abnahme des stoffwechselsteigernden Thyreoideahormons („*Thyreiodeafaktor*") beruht. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **212**. 239—45. Debrecen, Physiol. Inst.) HI.-KA.

X. Chahovitch, *Der Stoffwechselquotient bei der B-Avitaminose.* Bei der B-Avitaaminose der Hühner ist der Grundumsatz u. der Leistungszuwachs vermindert u. zwar der letztere in stärkerem Maße. Daraus folgt eine Verringerung des Stoffwechselquotienten. (Cr. r. soc. de biologie **94**. 227—29.) HIRSCH-KAUFFMANN.

E. B. Hart, **H. Steenbock**, **C. A. Elvehjem**, **H. Scott** und **G. C. Humphrey**, *Der Einfluß diätetischer Faktoren auf den Kalkstoffwechsel.* VII. *Die Wirkung des Sonnenlichtes auf die Kalkbilanz bei Milchkühen.* (VI. vgl. S. 911.) Die antirachit. Wrkg. der Sonne im Sommer reicht anscheinend bei stark milchenden Kühen zur Aufrechterhaltung der Kalkbilanz nicht aus. Die Quarzquecksilberlampe erweist sich in dieser Beziehung viel wirksamer. Bei reichlich milchenden Kühen ist das Kalkangebot in der Sommerfütterung u. auch in der Winterfütterung zu gering, so daß eine Beigabe des antirachit. Faktors, besonders zum Winterfutter wünschenswert ist. (Journ. Biol. Chem. **67**. 371—83. Madison, Univ. Wisconsin.) HIRSCH-KAUFFMANN.

J. S. Mc Hargue, *Weiterer Beweis, daß geringe Mengen von Kupfer, Mangan und Zink Faktoren im tierischen Stoffwechsel sind.* (Vgl. Ind. and Engin. Chem. **18**. 172; C. **1926**. I. 3098.) In besonders konstruierten Käfigen gehaltene Ratten wurden teils nur mit einer synthet. Kost, teils mit dieser unter Zulage von Mn, bezw. von Cu + Zn, teils von allen 3 Metallen in Form von Mn-Peptonat, $CuSO_4$ u. Zn-Lactat ernährt. Aus den beobachteten Gewichtszunahmen u. den Analysen der schließlich getöteten Tiere schließt Vf., daß Verbb. des Mn, deutlicher noch die des Cu u. Zn auch im tier. Stoffwechsel wichtige biolog. Funktionen haben. Die in der Natur in grünen Blättern, Samen reifer Pflanzen u. lebenswichtigen Organen der Tiere vorkommenden Verbb. dürften noch weit aktiver sein als die krystallin. Salze dieser Metalle. (Amer. Journ. Physiol. **77**. 245—55. Lexington, Kentucky Agric. Exp. Stat.) SPIEGEL.

Oskar Baudisch und **Lars A. Welo**, *Chemische und physikalische Studien zum Mineral-, insbesondere zum Eiweißstoffwechsel.* I. *Über das Altern von natürlichen Mineralquellen.* Der Inhalt ist bereits referiert (vgl. Journ. Biol. Chem. **64**. 753. 770; C. **1926**. I. 321. 322). — II. *Über katalytisch aktives und inaktives Eisenoxyd* Fe_2O_3. Auch über die hier geschilderten Forschungen u. Ansichten ist schon nach anderen Quellen referiert. (Vgl. Chem.-Ztg. **49**. 661; C. **1925**. II. 1580. Philos. Magazine [6] **50**. 399; C. **1925**. II. 2041.) — III. *Über die biologische und therapeutische Auswertung der gemachten experimentellen Ergebnisse.* Die wichtigsten Kräfte für B. akt., labiler, vitaminähnlicher Verbb. sind strahlende Energie u. Magnetismus, das wichtigste Gesetz für diese B. ist die Wernersche Koordinationslehre. Die mit pflanzlicher Nahrung zugeführten Mineral-

salze können mit den in frischen Mineralwässern vorhandenen verglichen werden. Die Metalle sind mit organ. oder anorgan. Resten in einer derartigen „ausgezeichneten" räumlichen Anordnung, daß sie vom Organismus leicht resorbiert u. mit Hilfe des Blutes den verschiedenen Stellen des Körpers zugeführt werden können. Durch Einfluß des Lichtes können aber außerdem noch Umgruppierungen der Atome u. Moll. um das Zentralmetallatom im Blutserum selbst stattfinden, was die Mineralsalzwrkg. unter Umständen noch erhöht, so daß sich die heilende Wrkg. des Lichtes mit derjenigen der Mineralsalzwrkg. vereinigt u. verstärkt. An den Prozessen im Erdinnern, durch die die Mineralsalze der Heilquellen in einen besonderen akt. Molekularzustand gebracht werden, dürften vermutlich radioakt. Kräfte beteiligt sein. (Naturwissenschaften **13**. 749—55. 1925. New York, ROCKEFELLER-Inst. f. med. Forsch.) SPI.

S. J. Przylecki, *Die Zersetzung der Harnsäure bei den Vertebraten.* II. *Die Verteilung der Urease und des Harnstoff synthetisierenden Fermentes bei den verschiedenen Klassen.* Fische, Amphibien u. Säugetiere bauen Harnstoff ausschließlich über das *Allantoin* ab. Die „Sauropsiden" (Fische u. Vögel) können Harnstoff nicht abbauen, können ihn aber nach dem Schema von WIENER (HOFMEISTERs Beiträge **2**.) synthetisieren, ohne daß dabei die Rk. über das Allantoin geht. (Archives Internat. Physiologie **24**. 317 bis 55. Poznan, Univ.) HESSE.

H. J. Deuel jr., **S. S. Waddell** und **J. A. Mandel**, *Tierische Calorimetrie.* 32. Mitt. *Das physiologische Verhalten von Glucosan.* Unter Mitarbeit von **James Evenden**. Glucosan, in Form des Handelsprod. *Salabrose* zu 30 g phlorrhizinisierten oder n. hungernden Hunden gegeben, führte keine Zunahme des respirator. Quotienten herbei. Auch war kein Anzeichen einer Umwandlung in Glucose oder Glykogen aufzufinden. Einige Glucosanpräparate verursachten Durchfall, wobei große Mengen unveränderten Glucosans mit dem Kot abgingen. Dies war aber auch ohne Durchfall der Fall. Nach intraperitonealer oder subcutaner Injektion bei n. Tieren wurde das Glucosan fast quantitativ im Harn wiedergefunden. Die Best. erfolgte durch die Zunahme der Glucose nach Spaltung mit 5%ig. HCl; 10% des so gefundenen Wertes wurden in Abzug gebracht. (Journ. Biol. Chem. **68**. 801—20. New York, Cornell Univ. med. coll.; New York Univ.; Bellevue Hosp. med. coll.) SPIEGEL.

Weston A. Price, *Der Zusammenhang von Licht zu Leben und Gesundheit.* Sammelbericht über die Zusammenhänge zwischen Licht einerseits u. Leben u. Gesundheit andererseits, Einfluß des Lichtes auf Wirksamkeit von Chlorophyll u. Hämoglobin, Kalkhaushalt u. Kalkmetabolismus, Aktivierung von Lebertran durch ultraviolette Strahlen usw. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 679—85. Cleveland [Ohio].) GRIMME.

Laurence Irving, *Die Beziehung der Löslichkeit zur Absorption von Calciumsalzen durch den Darm.* (Vgl. S. 783.) Die Versuchsergebnisse bestätigen die Ansicht, daß die Resorption von Ca durch die Löslichkeitsverhältnisse im Darm stark beeinflußt wird. Unter sonst gleichen Bedingungen verläuft sie bei den benutzten Salzen in folgender Reihe: Saures Acetat > neutrales Chlorid > saures Citrat > saures Lactat. (Journ. Biol. Chem. **68**. 513—20. Stanford Univ. [California].) SPIEGEL.

Frida Hansen und **Bernhard Kamm**, *Zur Biochemie der Glycerinbehandlung der Nephrolithiasis.* Die Wrkg. des *Glycerins* auf die Ausscheidung von Nierensteinen wird in der geringeren Sedimentierungsgeschwindigkeit von Steinpulver, bedingt durch das höhere spezif. Gew., gesehen, vielleicht kommt auch die Lsg. des Ca-Oxalat u. Phosphat der Steine, die in Glycerin weit mehr l. sind als in W., mit in Frage. (Biochem. Ztschr. **173**. 327—33. Basel, Physiol. chem. Inst.) MEIER.

M. Wolf und **V. Arnovljévitch**, *Die Ausscheidungskurve des Tetrachlorphthaleins gemäß der Art der Leberverletzung.* (C. r. soc. de. biologie **95**. 354—56. Straßburg, Clin. médic. A.) SPIEGEL.

Alma Hiller, *Der Einfluß von Histamin auf das Säure-Basengleichgewicht.* Nach Injektion von 1—3 mg Histamin pro kg bei Hunden sank CO_2 im Plasma um 5 bis

16,5 Vol.-%, p_H um 0,05—0,20. Im Harn stieg p_H von n. 5,4—6,9 auf 7,1—8,0. (Journ. Biol. Chem. **68**. 833—46. New York, ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

Alma Hiller, *Der Einfluß von Histamin auf den Eiweißzerfall.* (Vgl. vorst. Ref.) Injektion von 1—8 mg Histamin pro kg hat bei hungernden Hunden eine Steigerung des Zerfalls von Körpereiweiß zur Folge, die mehrere Stdn. dauert u. in der Intensität der Höhe der Histamingabe proportional ist. Diese Wrkg. ähnelt derjenigen der Injektion von WHIPPLEs Proteose aus Darmschlingen u. derjenigen, die bei verschiedenen anderen akuten Vergiftungsformen auftritt. (Journ. Biol. Chem. **68**. 847—64. New York, ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

Guy W. Clark und **Alfred A. de Lorimier**, *Die Wirkungen des Kaffeins und Theobromins auf die Bildung und Ausscheidung der Harnsäure.* Sowohl Kaffein als Theobromin zeigen eine Tendenz zur Vermehrung der Harnsäurekonz. im Blute, aber nur nach jenem scheint eine vermehrte B. einzutreten, nach Theobromin lediglich die Ausscheidung vermindert zu werden. Wahrscheinlich sind die Vermehrungen nicht auf direkte Oxydation der Methylxanthine zurückzuführen. Fortgesetzte Zufuhr beider scheint die akt. Ausscheidung durch die Niere herabzusetzen. Zwischen der zugeführten Menge Kaffein oder Theobromin u. der Menge ausgeschiedener Harnsäure besteht keine Proportionalität; eine solche besteht unter n. Bedingungen zwischen der Menge ausgeschiedener Harnsäure u. der Harnmenge, nicht aber bei Diurese, die durch andere Mittel als Harnsäure selbst herbeigeführt wurden. (Amer. Journ. Physiol. **77**. 491 bis 502. Berkeley, Univ. of California.) SPIEGEL.

Lisel Alius, *Über die Wirkung von Opiumpräparaten auf die motorische und sekretorische Funktion des Magens.* In Selbstverss. bewirkt Tinct. opii, 30 Tropfen per os, Suppositorien 0,05 g Op. pulverat geringe Herabsetzung der Acidität des Magensaftes u. der Nachsekretion, Pantoponinjektion, 0,02 g, deutliche Aciditätsverminderung u. Herabsetzung der Magenmotilität, die bei Tinct. u. Suppositorien eher gesteigert war. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **51**. 91—97. Tübingen, Med. Poliklinik.) MEIER.

J. Gautrelet und **O. Vechiu**, *Myotische Wirkung des Formaldehyds auf die Pupille des Kaninchens. Ihr sympathischer Mechanismus.* Diese Wrkg., die beim Kaninchen nach Einflößung eines Tropfens Formollsg. in das Auge schnell auftritt u. $>$ 1 Stde. anhält, fehlt bei Hund u. Katze. Sie wird bei jenem durch vorherige Anwendung von *Atropin* bis zu starker Mydriasis nicht verhindert u. durch nachträgliche Anwendung von *Adrenalin* nicht aufgehoben. Es scheint sich danach um Lähmung des sympath. Systems zu handeln. (C. r. soc. de biologie **95**. 282—84.) SPIEGEL.

Fritz Lasch und **Alfred Perutz**, *Pharmakologische Untersuchungen über die Wirkung des Pyramidons auf das Genitale.* Pyramidon wirkt am isolierten Uterus der Ratte u. des Meerschweinchens tonusherabsetzend u. vermindert die Erregbarkeit des isolierten Samenstranges gegen Adrenalin u. Pilocarpin. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis **150**. 474—77. Wien, Biol. Abt. d. pharmakognost. Inst.) MEIER.

H. Th. Schreus, *Prinzipielles und Experimentelles zur Salvarsantherapie.* (Vgl. SCHREUS u. WIELER, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **45**. 608; C. **1925**. II. 745.) Wenn bei Injektion von schnell diffundierenden Vitalfarbstoffen durch eine einmalige Injektion einer bestimmten Dosis Färbung von bestimmter Intensität erzielt wird, kann durch Einverleibung derselben Menge in mehreren, kurze Zeit hintereinanderfolgenden Portionen die gleiche oder größere Intensität der Färbung erzielt werden, trotzdem die primäre Konz. im Blut kleiner ist. Für das Salvarsan wird daraus gefolgert, daß es, in gleicher Weise appliziert, eine größere Sättigung des Körpers erzielt werden kann unter Verminderung der primären Blutkonz. Als Beweis hierfür wird angeführt, daß eine Dosis, bei der auf einmal injiziert in 30% der Fälle Salvarsan bezw. die Abelinsche Rk. gebende Umwandlungsprodd. im Liquor gefunden werden, in Portionen injiziert dies in ca. 60% der Fälle hervorruft. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis **150**. 402—21. Düsseldorf, Hautklinik.) MEIER.

H. Th. Schreus und **H. Weisbecker**, *Über die Zusammenhänge von Oxydation, Diffusion und trypanozider Wirksamkeit von Salvarsanlösungen.* Bei Dialyse von Salvarsanlsgg. treten bei Neosalvarsan im Dialysat in gleicher Zeit die doppelte Menge an die Abelinsche Rk. gebenden Stoffen auf als bei Neosilbersalvarsan, im Serum gel. ist ebenfalls die dialysierte Menge geringer. Die Wirksamkeit von Salvarsanlsgg. gegenüber Trypanosomen nimmt beim Stehen an der Luft bei Lsg. in W. oder physiol. Salzlsg. schneller zu als in Serum. Die Wirksamkeit der Dialysate ist doppelt so groß bei gleicher Intensität der Abelinschen Rk. wie der Luft ausgesetzte Salvarsanlsgg. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis **150**. 478—88. Düsseldorf, Hautklinik.) MEIER.

E. S. Heronimus, *Die sterilisierende Wirkung des durch Serum entgifteten Salvarsans.* Durch Auflösen von Salvarsan in Serum + 0,9$^0/_0$ NaCl-Lsg. (gleiche Mengen) wird die Toxicität stark herabgesetzt, die sterilisierende Wrkg. bei Spiroch. Duttoni infizierten Mäusen nicht erniedrigt, eher erhöht. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis **150**. 459—63. Moskau, Bakter. Inst. II. Reichsuniv.) MEIER.

Alfred Neddermeyer, *Über Beziehungen von Syphilis und Salvarsan zu dem Krankheitsbild der akuten gelben Leberatrophie.* (Arch. f. Dermat. u. Syphilis **150**. 423—32. Düsseldorf, Path. Inst.) MEIER.

S. F. Gomes da Costa, *Natürlicher und synthetischer Campher.* Der natürliche d-Campher zeigte in erregenden oder lähmenden Mengen keine Einw. auf die Herzfrequenz, der synthet. stets geringe Verminderung derselben. Am gesunden Herzen wirken beide bei lähmenden Dosen stets, in erregenden nur in $^1/_5$ der Fälle, der synthet. bewirkt außerdem eine kleine Erhöhung des Herztonus. Am durch lähmende Gaben von Pituitrin ermüdeten Herzen zeigten sich keine Unterschiede, ebensowenig bei Fehlen von Ca u. K. Für die Praxis wird nach allem das synthet. Prod. vorzuziehen sein. (C. r. soc. de biologie **95**. 332—35. Lissabon, Medizin. Fakultät.) SPIEGEL.

S. F. Gomes da Costa, *Über den Einfluß der Veränderungen in Calcium- und Kaliumionen auf die Herzwirkungen des Pituitrins.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **94**. 899; C. **1926**. I. 3493.) Wiederholung der früheren Verss. am isolierten Froschherzen im Winter bestätigten die früheren Ergebnisse. Im April ergaben sich Abweichungen insofern, als die Ca-freie Ringer-Clarksche Lsg. mit Pituitrin zunächst durchaus akt. war, erst bei der 2. Perfusion fast u. bei der dritten ganz wirkungslos war, was auf höheren Ca-Gehalt der Körpersäfte in dieser Jahreszeit zurückzuführen sein dürfte. Wurde nach hinreichenden Perfusionen mit der Ca-freien Lsg. eine solche mit nur 0,0012$^0/_0$ $CaCl_2$ verwendet, so trat deutliche Steigerung der Pituitrinempfindlichkeit ein, stärker als mit dem Ca-Gehalt der vollkommenen Ringer-Clarklsg.; steigert man deren Ca-Gehalt weiter, so wird die Rk. noch schwächer. Vermehrung oder Verminderung des K-Gehaltes war ohne Einfluß. Bei gleichzeitiger Abwesenheit von Ca u. K u. selbst von $NaHCO_3$ übt Pituitrin keine Wrkg. auf das Herz. (C. r. soc. de biologie **95**. 336—39. Lissabon, Medizin. Fakultät.) SPIEGEL.

E. Bardier und **A. Stillmunkès**, *Chinin, Chinidin und Adrenalin-Chloroformsynkope.* Die schon früher festgestellte vorbeugende Wrkg. von Chinin u. Chinidin gegen die Chlf.-Synkope wird durch neue Verss. an Hunden bestätigt. (C. r. soc. de biologie **95**. 268—70. Toulouse, Fac. de méd.) SPIEGEL.

Gustav Peter, *Die Epilation mit Thallium-acetic. oxydulat.* Für die temporäre Epilation sind Dosen von 5—7 mg Thallium acet. oxydul., $TlO_2C_2H_3$, gut wirksam u. ungefährlich, Nebenerscheinungen nur bei anderen Thalliumverbb. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis **150**. 438—50. Mexiko-City.) MEIER.

J. L. Kritschewski, *Untersuchungen über den therapeutischen Wert von „Albert 102“.* Albert 102 ist bei weit größerer Toxicität etwa gleich wirksam bei experimenteller Recurrensspirillose an Mäusen wie Salvarsan. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis **150**. 433 bis 437. Lab. des Reichsanilintrustes.) MEIER.

G. Analyse. Laboratorium.

Walter Clark, *Notiz über eine kleine Quecksilberdampflampe für den Laboratoriumsgebrauch.* Ein gewöhnliches Reagenzglas wird 1 cm hoch mit Hg gefüllt, oben ist es verschlossen durch einen Kork, durch dessen Bohrungen eine Drahtverb. zum Hg u. ein 3 mm starker dochtloser Kohlestab geht, dessen Ende 1—3 mm vom Hg-Spiegel entfernt ist. Im Reagenzglas ist in halber Höhe ein Pfropfen aus Asbestwolle eingeschoben, um dem Kohlestab eine feste Lage zu geben. Das Ganze ist von einem mit W. gefüllten Becherglas umgeben. Will man die Ultraviolettstrahlung ausnützen, so verwendet man ein Reagenzrohr aus Quarzglas, der Kühlmantel kann dann wegfallen. Die Zündung erfolgt durch Schütteln. Es ist empfehlenswert, die Kohle zum negativen Pol zu machen, weil andernfalls vom Kohlekrater ein kontinuierliches Spektrum ausgesandt wird. Die Lampe brennt mit 0,3—1 Amp., sie kann bis 3 Amp. überlastet werden. Nach einigen Stdn. muß das Hg gereinigt werden. (Photogr. Journ. **66**. 185—86.) KELLERMANN.

H. E. Bent und **G. A. Hunt**, *Eine nicht sprudelnde, einen kontinuierlichen Wasserstrahl liefernde Spritzflasche.* Die Spritzflasche unterscheidet sich von einer gewöhnlichen Spritzflasche dadurch, daß das Mundstück auch durch einen Gummischlauch angesetzt ist. Die Spitze der Flasche, die ebenfalls durch einen Gummischlauch angesetzt ist, wird immer voll W. gehalten, dadurch wird das Sprudeln verhindert. Die beiden Gummistücke werden als Ventile behandelt u. durch leichten Druck geöffnet. Ein einmaliges Hineinblasen genügt, um 50 bis 75 ccm W. entnehmen zu können. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1925. Berkeley [Cal.], Univ.) JOSEPHY.

Hermann Rabe, *Vereinheitlichung von Meßgeräten, Kühlern und Reagenzgläsern.* (Glas u. Apparat **7**. 89—90.) SALMANG.

H. L. Trumbull, *Sicherheitslaboratoriumsmotor.* Um Explosionen durch Motore zu vermeiden, empfiehlt Vf. diese mit einem Gehäuse von feinmaschigem Draht ähnlich der Davyschen Sicherheitslampe zu umgeben. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 675. Akron [Ohio].) GRIMME.

M. W. Boyer und **J. Buss**, *Messung von Oberflächentemperaturen.* I. *Ein tragbares Thermoelement, ausgeglichen gegen Wärmeverluste.* Es handelt sich um einen Silbertisch, der mit einem Thermoelement u. Kompensationsschaltung in Verb. steht. Das Ganze ist in einem Holzblock u. mittels Glimmer isoliert montiert. Näheres durch die Figg. des Originals. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 728—29. Bangor [Me.].) GRIMME.

W. F. von Oettingen, *Ein automatischer Thermoregulator, der von dem Zufluß gewärmter Flüssigkeit abhängt.* Um Salzlsgg., die nicht direkt mit der Flamme erhitzt werden dürfen, auf konstanter Temp. zu halten, bedient sich Vf. eines automat. Fließthermoregulators, der aus einem mit Toluol gefüllten Glasrohr besteht, u. dessen Temp. durch Zufluß von zuvor angewärmter Fl. reguliert wird. (Science **64**. 44. Western Reserve Univ.) JOSEPHY.

G. Vincent Scofield, *Ein Vakuumregulator.* Der App. besteht aus einem Hg-Manometer, einem als Regulator dienenden Rundkolben u. einem mit Hg gefülltem Eisenrohre mit im Hg steckender beiderseits offener Kapillare. Näheres durch die Fig. des Originals. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 717. Clendenin [W. Va.].) GRIMME.

H. P. Waran, *Einfacher Quecksilber-Vakuumbogen-Destillationsapparat für Laboratorien.* Das im Vakuumbogen verdampfte *Hg* wird in luftgekühlten, durch P_2O_5-trocken gehaltenen Glasgefäßen kondensiert. In der von der Firma BAIRD u. TATLOCK (London) hergestellten Apparatur werden mit 5 Amp. u. 60 Volt 2 g Hg pro Wattstde. dest. (Philos. Magazine [7] **2**. 317—20. Madras, The Presidency Coll.) LESZYNSKI.

W. A. Koehler, *Eine Methode zur Bestimmung des relativen Oberflächenbereiches pulverförmigen Materials.* Das Pulver wird mit einer wss. oder alkoh. Lsg. eines radioakt. Präparates Th B zusammengebracht. Der Verbrauch an radioakt. Substanz

wird in einem Elektrometer ermittelt. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 437—43. Morgantown, W. Va., Univ.) Salmang.

Wo. Pauli und **Emerich Valkó**, *Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie.* XX. *Über die Deutung der physikalisch-chemischen Analyse der Kolloide vom Standpunkt der Elektrolyttheorie.* (XIX. vgl. S. 171.) Wird ein durch HCl oder $AlCl_3$ peptisiertes Al_2O_3-Sol, dessen Konstitution durch die Formel $[x(Al_2O_3\,n\,H_2O)\cdot y\,AlOCl\cdot z\,AlO^{\cdot}] + z\,Cl'$ dargestellt wird, mit $AgNO_3$ elektrometr. titriert, so findet zunächst Abnahme der Leitfähigkeit statt, indem das Cl'- durch das langsamere NO_3'-Ion ersetzt wird; nach beendeter Rk. steigt dann bei weiterem $AgNO_3$-Zusatz die Leitfähigkeit, entsprechend der Leitfähigkeit der zugesetzten Ionen, wieder an. Der Punkt des Anstiegs entspricht der gesamten analyt. Cl-Menge. Diese Tatsache, sowie die von Pauli u. Rogan (Kolloidchem. Beihefte **17**. 256; C. **1924**. II. 2517) an Fe_2O_3-Solen gefundene maximale Cl-Ersetzbarkeit von 94,5%, zeigen, daß prakt. alle Gegenionen sich in reaktionszugänglichem Zustande befinden; ihre geringe Wirksamkeit für Stromtransport u. Aktivität hat also keine top. Ursachen. Die Anordnung der ionogenen Moll. an der Oberfläche ist auch bei regelmäßigem Verlauf des Wachstumsprozesses der Solteilchen die gegebene. Die Ansicht von Zsigmondy (Kolloidchemie V. Aufl. S. 190 [1925]), daß die undissoziierten Moll. in die Mizellionen eingeschlossen sind, wobei sich ein Diffusionsgleichgewicht zwischen Mizellinhalt u. Außenfl. einstellt, ist unzutreffend, die von ihm gewählte symbol. Darst. der Solkonstitution sowie die Bezeichnung „Mizelle" für die möglicherweise massiven Primärteilchen vielfach unzweckmäßig. Vf. ziehen den Ausdruck „Kolloidion" für die Primärteilchen reiner, stabiler Sole vor, B. von Sekundärteilchen ist eine Folge partieller oder vollständiger Koagulation. Die Annahme von „Mizellwasser" in den Primärteilchen reiner, stabiler Sole ist nicht begründet, dagegen spielt wahrscheinlich die Polarisation u. Drehung der W.-Moll. in der Nähe des Kolloidions im Sinne der Bornschen Theorie eine wichtige Rolle, derart daß ein größerer Teilchenradius r in die Stokessche Gleichung einzusetzen ist. — Die u. a. wegen des Verh. der Kolloide bei Salzzusatz plausible Hypothese von Bjerrum (Ztschr. f. physik. Ch. **110**. 656; C. **1924**. II. 1322), daß Aktivitäts-, Leitfähigkeits- u. osmot. Koeffizient auch in Kolloiden voneinander verschieden sind, ist experimentell nicht bewiesen; bei den bisher untersuchten Fällen — $Fe(OH)_3$-Sole (vgl. Pauli u. Rogan, l. c.) u. SiO_2-Sole (vgl. Pauli u. Valko, XIX. Mitt. l. c.) — stimmen die aus potentiometr. u. Leitfähigkeitsmessungen abgeleiteten Werte des Kolloidäquivalents K u. die Abweichungskoeffizienten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Vff. glauben, daß die Kolloide sich insofern spezif. verhalten, daß die Inaktivierung rasch zur vollständigen Assoziation führt; daher sind hauptsächlich Gegenionen mit den Abweichungskoeffizienten 0 u. 1 u. wenig Gegenionen mit von 0 u. 1 sehr verschiedenen Koeffizienten vorhanden. Die vollständig festgehaltenen („adsorbierten") Ionen verschwinden gleichmäßig für Aktivität u. Leitfähigkeit, die vollständig freien sind daran voll beteiligt. Der Ionisationszustand in Kolloiden wird wahrscheinlich teilweise durch Kräfte bestimmt, die nur im Abstand der molekularen Wirkungsphäre zu Geltung kommen. — Bei der Titration eines acidoiden SiO_2-Sols mit NaOH entspricht der Endpunkt der Konz. der freien $H^{\cdot}$, bei der Titration eines durch Cl' peptisierten Al_2O_3-Sols mit Ag_2SO_4 der Konz. der gesamten ionogenen Moll. Dieser Unterschied wird durch die Einstellung eines von den elektrostat. Eigenschaften der Gegenionen bedingten Gleichgewichts in der Leitfähigkeitswirksamkeit der beiden, während der Titration gleichzeitig vorhandenen Gegenionen erklärt. — Vff. berechnen für Sole von Ovalbuminchlorid, Cr_2O_3 u. Fe_2O_3 aus den in der Literatur angegebenen Daten die Zahl der freien Ladung eines Teilchens z nach der Stokesschen Formel $v = z\,\varepsilon/6\,\pi\,\eta\,r$ (v = Wanderungsgeschwindigkeit, ε = Elementarladung); bei den ersten beiden Solen mit kleinen Ladungszahlen stimmt $z_{ber.}$ mit dem durch physikal.-chem. Analyse ermittelten $z_{gef.}$ der Größenordnung nach überein, bei dem Fe_2O_3-Sol

ist $z_{ber.}$ bis 2 Zehnerpotenzen kleiner als der durch ultramkr. Zählung gefundene Wert; stets ist $z_{ber.} < z_{gef.}$. Mit Hilfe der aus dem Stokesschen Gesetz abgeleiteten Beziehung $r = \sqrt{v\,K\,9\,d^3\,\eta/2\,\varepsilon}$ (K = Kolloidäquivalent, d = mittlerer Abstand benachbarter Moll.) ergibt sich für die Teilchengröße der von den Vff. früher untersuchten SiO_2-Sole bei den Grahamsolen $6 \cdot 10^{-7}$ cm, bei den Grimauxsolen $13 \cdot 10^{-7}$ cm. — Die Bezeichnung „neutrales Kolloid" für die größeren, sehr wenig dissoziierten Teilchen einer Seifenlsg. durch MC BAIN, ist unzweckmäßig, da sie ebenfalls im elektr. Felde wandern; ihre geringe Leitfähigkeit ist eine Folge des Stokesschen Gesetzes, indem die Leitfähigkeiten eines Kolloids von derselben Masse sich umgekehrt verhalten wie die Quadrate der Teilchenradien. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 161—79. Wien, Univ.) KR.

L. W. Durrell, **Fred G. Person** und **Charles F. Rogers**, *Die Messung der Oberflächenspannung durch eine Adhäsionswage (chainomatic balance)*. Vff. schildern die einfache Konstruktion einer Wage zur Messung derOberflächenspannung nach der Methode der Adhäsionsringe. (Science **64**. 20. Fort Collins, Colorado, Agricultural Experiment Station.) LESZYNSKI.

D. M. Simm, *Messung der Emulsionskraft von Seifenlösungen mit Hilfe der Tropfzahl.* (Journ. Soc. Dyers Colourists **42**. 212.) BRAUNS.

Duncan A. Mac Innes, **Irving A. Cowperthwaite** und **Kenneth C. Blanchard**, *Die Methode der wandernden Grenzfläche zur Bestimmung von Überführungszahlen. V. Ein konstanten Strom liefernder Apparat.* (IV. vgl. SMITH u. MAC INNES, Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 1009; C. **1925**. II. 456.) Vff. beschreiben einen App., der ein photoelektr. Relaissystem darstellt, zur automat. Regulierung des Stroms. Der App. hält den Strom innerhalb 0,02 bis 0,03% konstant. Die Leistungsfähigkeit des App. wird durch Messungen der Überführungszahlen von KNO_3-Lsgg. bestätigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1909—12. Cambridge [Mass.], Inst. of Technol.) JOSEPHY.

V. Breindl, *Über neue Färbungsmethoden.* (Vgl. BREINDL u. KOMAREK, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **64**. 512; C. **1925**. II. 1473.) I. *Giemsa-Soda-van-Gieson-Färbung.* Bei weiteren Unterss. über die *Wipfelkrankheit der Nonne* kam Vf. auf eine neue Färbung der Polyeder. Das mit $HgCl_2$-Kombinationen fixierte Material wird 12—24 Stdn. in wss. Giemsalsg., 2 Tropfen auf 1 ccm dest. W. mit 15 Tropfen 10%ig. Na_2CO_3-Lsg., gefärbt, kurz im Wasserstrahl gewaschen, 3—5 Min. mit van Giesonscher Lsg. nachgefärbt, wiederholt mit W. gewaschen, dann nach 10—20 Sekunden langer Behandlung mit 96%ig. A. in absol. A. unter mkr. Kontrolle entwässert: Polyeder smaragdgrün, Zellkerne satt rosa, Protoplasma schwach rosa. Diese Färbungsmethode wurde auch für *sekretor. Gewebe* benutzt, wobei sich das Sekret elektiv smaragdgrün mit dunkelvioletter innerer Struktur, das Kernchromatin sattgrün färbt, ferner bei rein *cytolog. Material* (Chromosomen schwarzgrün). — II. *Gentiana- u. Dahliaviolettfärbungsmodifikation.* Die Gentiana-Sodafärbung hat sich ferner zur Färbung von *Protozoen* u. allen *histolog. Objekten* bewährt. Zur Nachfärbung wurde an jenen Lichtgrün, an diesen noch besser Orange G in gesätt. wss. Lsg. benutzt. Fast gleiche Erfolge gibt Dahlia-Sodafärbung, die nur bzgl. der Differenzierung etwas heikler ist. Genaue Vorschriften für beide werden gegeben. Xylol u. Kanadabalsam dürfen keine saure Rk. haben. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. **67**. 370—71. Prag.) SP.

F. Weidert, *Die zweckmäßigste Wahl der Wellenlängen und Lichtquellen für die Messung von Brechungsverhältnissen.* (Ztschr. f. techn. Physik **7**. 304—10.) SALM.

R. W. Wood und **Theodore Lyman**, *Verbessertes Gitter für Vakuumspektrographen.* Vff. schildern die Herst. von Konkavgittern aus Glas. Die ursprünglich geplante Metallbedeckung wurde unterlassen, da im extremen Kurzwelligen das Reflexionsvermögen von Glas größer als das der Metalle anzunehmen ist. Ein Vergleich von Glas- u. Metallgitteraufnahmen scheint im Gebiet zwischen 1900 u. 1400 Å.-E.

eine Überlegenheit des Metallgitters zu zeigen; sicher ist aber, daß im Gebiet von 500 bis 200 Å.-E. das Glasgitter überlegen ist, u. zwar in besonders starkem Maße zwischen 300 u. 200 Å.-E. Es scheint auch bei der Herst. von Glasgittern möglich zu sein, bis zu kleineren Abständen der Gitterlinien herabzugehen, als es bei Metallgittern möglich ist. (Philos. Magazine [7] **2**. 310—12.) Leszynski.

P. E. Verkade und **J. Coops**, *Calorimetrische Untersuchungen. XI. Eine neue Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärmen von flüchtigen Substanzen in der calorimetrischen Bombe.* (X. vgl. S. 354.) Die einfache, von den Vff. angegebene Methode ist für Substanzen mit hohem Dampfdruck wenig geeignet. Mit der zu verbrennenden Substanz wird ein Glaskügelchen mit ganz kurzem Hals, sehr dünner Wand u. flachem Boden fast ganz gefüllt; das Kügelchen steht in einem kleinen Pt-Tiegel von 0,5 mm Wandstärke; der Zündfaden wird um das Kügelchen geschlungen, auf den Hals des Kügelchens werden 80—90 mg Paraffinöl von genau bekannter Verbrennungswärme getropft; dabei kann zum Schutz gegen Verdampfung etwas Paraffinöl eindringen. 0,2—0,4 mg Kohle bleibt bei fast jedem Verf. unverbrannt, wird gewogen u. in Rechnung gesetzt. — Die Methode wird mit früher, namentlich von Th. W. Richards, angegebenen verglichen. Verss. mit Propionsäure, n-Butylalkohol u. Cyclohexanon ergeben in 100—300 Min. keinen Verdampfungsverlust. Für *n-Butylalkohol* finden Vff. 8624 cal_{15}/g, fast genau wie Richards u. Davis (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 1612; C. **1920**. III. 832), die stets die höchsten Werte fanden. Die Methode eignet sich auch für leicht oxydable, hygroskop. oder sonst empfindliche Stoffe. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 545—51. Rotterdam, Handelshochsch.) W. A. Roth.

W. Späth, *Beitrag zur akustischen Gasanalyse.* Das Verf. beruht auf der Koppelung zweier mechan. Schwingungsgebilde von annähernd gleicher Gesamtabstimmung. Die Änderung der D. eines Gases äußert sich in einer vielfach größeren Änderung der Abstimmung des Gasraumes. Es wurden dann verschiedene Wege zur Messung derselben angegeben. (Ztschr. f. techn. Physik **7**. 355—56.) Enszlin.

S. H. Katz, **G. W. Smith** und **W. M. Myers**, *Bestimmungen der Luftstaubigkeit mit der Zuckerröhre, dem Palmerapparat und dem Gegenstoßapparat, im Vergleich mit den Konimeterbestimmungen.* Die erwähnten App. u. ihre Handhabung werden kurz beschrieben, die Ergebnisse miteinander verglichen, wobei sich gewisse zahlenmäßige Beziehungen ergeben. (Journ. Ind. Hygiene **8**. 300—06. Pittsburgh, Exp. Station. New Brunswick [N. J.].) Spiegel.

Lyman E. Porter, *Freies Chlor in Luft. Eine colorimetrische Methode zu seiner Bestimmung.* Mittels geeignetem Aspirator saugt man eine bestimmte Menge Luft durch 10 ccm o-Toluidinreagens (1 g o-Toluidin gel. in 100 ccm konz. HCl, aufgefüllt mit W. auf 1 l), Reagens in ein Neßlerglas spülen, 2 Minuten stehen lassen u. colorimetr. Cl_2 bestimmen nach Mure u. Hall. Als Vergleich dienen nachstehende Mischungen von $CuSO_4$-Lsg. (1,5 g $CuSO_4$ + 1 ccm konz. H_2SO_4 in 100 ccm) u. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. (0,2 g $K_2Cr_2O_7$ + 1 ccm konz. H_2SO_4 in 100 ccm):

Cl_2 in 1000 Teilen	$K_2Cr_2O_7$ ccm	$CuSO_4$ ccm	Cl_2 in 1000 Teilen	$K_2Cr_2O_7$ ccm	$CuSO_4$ ccm
0,01	0,18	0,3	0,30	3,0	2,0
0,02	0,32	0,5	0,35	3,4	2,0
0,04	0,61	1,0	0,40	3,8	2,0
0,06	0,87	1,4	0,50	4,7	2,0
0,08	1,1	1,7	0,60	5,5	2,0
0,10	1,3	1,9	0,70	6,4	2,0
0,15	1,7	1,9	0,80	7,2	2,0
0,20	2,1	2,0	0,90	8,1	2,0
0,25	2,6	2,0	1,00	9,0	2,0

Die Methode liefert gleich exakte Werte wie die jodometr. Methode, ist aber bedeutend schneller auszuführen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 730—31. Fayetteville [Ark.].) Gri.

Elemente und anorganische Verbindungen.

W. D. Collins, H. V. Farr, Joseph Rosin, G. C. Spencer und **Edward Wichers**, *Empfohlene Kennzeichnung für chemische Analysenreagenzien.* II. *Ferriammoniumsulfat, Ferroammoniumsulfat, wasserfreies Kaliumcarbonat, Kaliumchlorid, Kaliumpermanganat, Kaliumsulfat, Natriumdicarbonat, wasserfreies Natriumcarbonat, Natriumcyanid, wasserfreies Natriumsulfat, Natriumthiosulfat.* (I. Mitt. vgl. S. 803.) Zusammenstellung von Identitätsreaktionen u. Reinheitskriterien für die angeführten Reagenzien. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 759—63.) Grimme.

E. D. Ries und **L. E. Clark**, *Bestimmung von Schwefeldioxyd in Gegenwart überschüssiger Luft.* Nach Besprechung der verschiedenen Methoden des Schrifttums empfehlen Vff. nachstehende Vereinigung der Methoden von Berl u. Haller. SO_2 wird absorbiert durch 10 ccm 10%ig. NaOH, welche 0,002 Mol. $SnCl_2$ enthalten u. sich in einem Mitscherlichschen 4-Kugelapp. befinden. Lsg. überspülen in einen Kolben, verd. auf 50 ccm, abkühlen, Zugeben von 50 ccm 12-n. HCl, abermals abkühlen u. 2 ccm CCl_4 als Indicator zugeben. Titrieren mit 0,003-molar. KJO_3-Lsg. bis zur Rotfärbung des CCl_4. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 747. Cambridge [Mass.].) Grimme.

Geo. Kemmerer und **Helmuth H. Schrenk**, *Quecksilberbromidpapier für die Gutzeitsche Arsenprobe.* Filtrierpapierstreifen werden mit alkoh. $HgBr_2$-Lsg. getränkt u. bei 105° getrocknet u. im Exsiccator über $CaCl_2$ erkalten lassen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 707. Madison [Wis.].) Grimme.

Enrico Crepaz, *Über eine Methode zur gravimetrischen Bestimmung von Natrium.* Vf. hat die Methode von Blanchetière (Bull. Soc. Chim. de Franc [4] **33**. 807; C. **1923**. IV. 632) zur gravimetr. Best. von Na als $3NO_2ZnNa(C_2H_3O_2)_9 \cdot 2H_2O$ eingehend nachgeprüft. Sie ist nicht als quantitative Methode anzusprechen, eignet sich jedoch gut zum qualitativen Nachweis geringer Na-Mengen neben viel K oder Mg. In wss. Lsg. ließen sich noch 0,03% Na neben 7% K, in Ggw. von A. sogar noch 0,002% Na neben 4% K sicher nachweisen. (Annali Chim. appl. **16**. 219—24. Padua.) Grimme.

Harold Simmons Booth, Nora E. Schreiber und **Karl G. Zwick**, *Die Bestimmung von Spuren von Quecksilber.* II. *Die quantitative Bestimmung von Quecksilber in Gegenwart organischer Substanzen.* (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2625; C. **1926**. I. 987.) Vff. arbeiten unter Mitarbeit von **T. Sollmann** u. **H. N. Cole** eine Methode zur Best. sehr kleiner Mengen *Quecksilber* in physiol. Fll. aus, nachdem sie haben nachweisen können, daß in verd. Lsgg. von Quecksilbersalzen sowohl Hg-Ionen als auch kolloidales Hg vorhanden sind. Alle Methoden, die das kolloidale Hg außer Acht lassen, wie z. B. die gewöhnliche Fällung als Sulfid, können daher keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben. Die Methode der Vff. beruht darauf, daß die kolloidalen Hg-Verbb. durch Adsorption an $Mn(OH)_2$ mit ausgefällt werden. Die physiol. Fl. wird mit konz. H_2SO_4 am Rückflußkühler gekocht, etwas abgekühlt, Tabletten von 1 g $KMnO_4$ allmählich zugegeben u. gekocht, bis keine organ. Gerüche mehr wahrzunehmen sind u. die Lsg. klar u. farblos ist. Dann werden einige Tropfen 50 Vol.-%ig. H_2O_2 zugegeben, gekocht, bis alles MnO_2 red. u. der Überschuß von H_2O_2 zers. ist. Nach dem Filtrieren wird H_2S in die Lsg. geleitet, der Überschuß von H_2S durch Einleiten reiner, staubfreier Luft entfernt, 50%ig. Lsg. von NaOH zugegeben, bis einige Flocken von Mn-Hydroxyd ausfallen. Nach dem Stehen über Nacht wird im Goochtiegel filtriert, der Nd. ausgewaschen u. bei 110° getrocknet. Zur quantitativen Best. wählen Vff. die trockne Zers. in Ggw. eines Oxydationsmittels, als solches wird Pb-Chromat genommen. Der Nd., HgS, $Mn(OH)_2$ u. Asbest, wird im Achatmörser mit gefälltem, zuvor bei 500° getrocknetem Pb-Chromat verrieben. Dieses Gemisch wird in ein kleines,

an einem Ende geschlossenes Glasrohr, das innere Zersetzungsrohr, gebracht, das getrockneten Magnesit enthält, davor liegt Asbest, dann Pb-Chromat, dann das verriebene Gemisch, wieder Pb-Chromat, Asbest, Na_2CO_3 u. Glaswolle. Dieses Rohr befand sich in dem sogenannten äußeren Zersetzungsrohr, dessen offenes Ende an einer Stelle jenseits des inneren Rohrs verengt war, an dieser Stelle befanden sich Glaswolle u. P_2O_5. 10 cm von dieser Stelle entfernt war das äußere Rohr zur Capillaren ausgezogen. Der Teil des Rohres, in dem sich das innere Zersetzungsrohr befand, wurde einige Stdn. im Ofen allmählich auf 520 bis 550° erhitzt, das Hg kondensierte sich in dem kälteren Teil, die letzten Spuren wurden durch die Zers. des Magnesits ausgetrieben. 4 bis 5 cm vom Ofen entfernt hatte sich das Hg kondensiert. Das Rohr wurde abgekühlt, an der verengten Stelle durchgebrochen. Das Hg wurde in einer Kugel gesammelt u. gemessen. Auch die mikrometr. Meßmethode ist im Original ausführlich beschrieben. Die Methode erlaubt 5 mg Hg in 1 l Fl. mit einem Verlust von nur 0,01 bis 0,02 mg oder weniger zu bestimmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1815—23. Cleveland [O.], Western Reserve Univ.) Josephy.

Eduard Zintl und **Günther Rienäcker**, *Potentiometrische Titration des Quecksilbers allein und in Gegenwart anderer Metalle.* (Vgl. Zintl, Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 428; C. **1925**. II. 2177.) Die Methode der Vff. zur *Hg-Best.* beruht auf der Red. von Mercurisalz zu metall. Hg mittels $TiCl_3$ bei potentiometr. Endpunktsbest. Die Titration wird in h. essigsaurer, NH_4Cl-haltiger Lsg. unter Zusatz von etwas Bi-Salz als Überträger ausgeführt. Ggw. von As^{III}, Sb^{III}, Sn^{IV}, Pb, Cd, u. Bi stören nicht, wohl aber As^{V}, Sb^{V} u. Fe^{III}, desgl. Ggw. von Nitrat. Geringe Mengen von Fe^{III}-Salz lassen sich durch Na-Pyrophosphat maskieren. Bei Ggw. von Cuprisalz kann man nur die Summe von Hg u. Cu bestimmen. Da sich *Hg* u. *Bi* unter gleichen Bedingungen titrieren lassen (vgl. Zintl u. Rauch, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **146**. 291; C. **1925**. II. 2012), so ist auch ihre gleichzeitige Best. möglich. Der erste Wendepunkt der Titrationskurve gibt den Endpunkt der Hg-Fällung, der zweite jenen der Bi-Fällung an. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 84—90. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) Ulm.

Organische Substanzen.

F. Jacobsohn, *Modifikation der Höchster Anthracen-Bestimmungsmethode.* Um die bei der Best. des *Anthracens* als Anthrachinon durch Weiteroxydation des letzteren entstehenden Fehler zu vermeiden, stuft Vf. die Menge der Chromsäurelsg. nach dem Reinheitsgrad des Anthracens so ab, daß die Oxydationsdauer auf $^1/_2$—1 Stde. beschränkt wird. Durch Verwendung von Jenaer Glastiegeln 2 G 3 5—7 bezw. Filterschalen Nr. 97 S 4 5—7 gelingt es, eine Anthracenbest. in einem Arbeitstag durchzuführen. (Chem.-Ztg. **50**. 545—46.) Raecke.

A. V. Pamfilov, *Bestimmung von Anilin.* (Vgl. Carson, Ind. and Engin. Chem. **17**. 62; C. **1925**. I. 2177.) Bei der acidimetr. Best. von Anilin nach Carson kann man auch Methylorange als Indicator benutzen: Bei 0,007-mol. Konz. beträgt der Fehler höchstens 5%. Sehr gute Dienste leistet auch die Titration mit Br_2 in KBr- oder $KBrO_3$-Lsg. mit Indigocarmin als Indicator. Genauigkeit: 1—3% Fehler bei 0,00002-molar. Lsgg. Bei stark verd. Lsgg. sollte man die direkte Titration oder die colorimetr. Titration nach Elvove anwenden. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 763—64. Ivanovo-Vosnessensk. [Rußl.].) Grimme.

C. M. Carson, *Bestimmung von Anilin.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hält Methylorange nicht für einen brauchbaren Indicator bei der direkten acidimetr. Titration von Anilin (Ind. and Engin. Chem. **18**. 764. Akron [Ohio].) Grimme.

Martin Marasco, *Hydroxylaminhydrochlorid zur schnellen Bestimmung von Aceton.* Nach Schilderung der bisherigen Methoden beschreibt Vf. eine neue, die darin besteht, daß zu einer 0,2%ig. salzsauren Hydroxylaminlsg. eine bestimmte Menge der zu unter-

suchenden Acetonlsg. zugefügt wird u. die freiwerdende HCl in 3—4 Teilen mit 20 Sek. Zwischenzeit mit $^1/_{10}$-n. NaOH u. Methylorange titriert wird. Wenn nach einer Min. Stehen kein Farbumschlag mehr eintritt, ist die Titration beendet. 1 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH entspricht 0,00614 g Aceton. Bei genauen Bestst. muß mit 1,057 multipliziert werden. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 701—02. Parlin, NJ.) Brauns.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

P. N. van Eck, *Makro-Mikroreaktionen.* Fortsetzung (vgl. Pharm. Weekblad **62**. 365; C. **1925**. II. 76). Zum *Nachweise von HCl* bringt man einen Tropfen Günzburgs Reagens (Mischung gleicher Teile von 1 g Vanillin in 15 ccm A. u. 2 g Phloroglucin in 15 ccm A.) auf Filtrierpapier, trocknet u. bringt einen Tropfen der HCl-haltigen Fl. auf die Stelle: Roter Fleck. Auch andere Säuren, aber nicht Bernsteinsäure, Benzoesäure u. Salicylsäure, geben die Rk. — Zum *Nachweise von H_2S* (*Heparrk.*) erhitzt man trocken im Röhrchen, auf dessen Abschluß durch Filtrierpapier man einen Tropfen einer Lsg. von NH_4-Molybdat, KCNS u. HCl setzt: Prächtige Violettfärbung. — *Salicylsäure*: Die Dämpfe geben in Berührung mit Filtrierpapier, worauf ein Tropfen $FeCl_3$-Lsg., Violettfärbung, *Salicylate* dagegen nicht, weil beim Erhitzen statt Salicylsäure *Phenol* entsteht; dieses gibt in Dampfform auf Papier mit Millons Reagens Rotfärbung. Bringt man ferner phenolhaltigen Stoff auf Filtrierpapier, schließt mit diesem ein Röhrchen mit starker HNO_3, so bildet sich beim Erhitzen auf dem Papier Pikrinsäure, mit NH_3 stark gelborange Farbe. — *Nitrobenzol*: Auf ein Filtrierpapier bringt man etwas Substanz, dann Fe-Pulver, eine Spur HCl u. nach einiger Zeit einen Tropfen $CaOCl_2$-Lsg., worauf an den Berührungsstellen Violettfärbung eintritt. — *Harzöl, Probe von Halphen*: Man bringt das Öl auf ein Papier u. darauf einen Tropfen einer Lsg. von 2 Teilen CCl_4 in 1 Teil Phenol; dann läßt man Br_2-Dämpfe einwirken u. erhält schöne Violettfärbung. Zur Prüfung auf *Kolophonium* tränkt man Papier mit einigen Tropfen verd., fast farbloser Cu-Acetatlsg. u. setzt darauf einen Tropfen des äth. Harzauszuges zu. Nach Verdampfen des Äthers dunkelgrüne Flecken. — *Chinin*: Etwas von dem Alkaloid mit einem Tropfen Eg. über einen kleinen Behälter, in dem ein Tropfen Br_2 ist, gehalten u. dann eine Spur NH_3 zugesetzt, liefert monatelang haltbare, schöne Grünfärbung. — *Brucin*: Man reibt eine Spur Brucin auf Filtrierpapier u. verschließt damit ein Röhrchen mit 50%ig. HNO_3. Beim Erhitzen entsteht orangeroter Fleck, durch eine Spur $SnCl_2$ in violett übergehend. — *Salvarsan*: Man bringt einige mg auf einen Streifen Filtrierpapier, befeuchtet mit einem Tropfen NH_4-Persulfatlsg. (H_2O_2, Cl_2 oder Br_2) u. zieht einige Male vorsichtig durch eine Flamme, es entsteht Violettfärbung. Die gleiche Rk. liefert *Neosalvarsan*, dieses aber auch die folgende Rk. auf *Formaldehyd*: Auf mit W. sorgfältig ausgewaschenen, noch feuchten Papierstreifen bringt man einige mg des Stoffes, 1 Tropfen Eg. u. 1 Tropfen Schiffs Reagens, befestigt unter einem Korken u. setzt diesen schließlich auf ein Reagensrohr, worin sich ebenfalls etwas Schiffs Reagens befindet. Bei Ggw. von Neosalvarsan Violettfärbung des Papieres, wobei das Reagens im Röhrchen eine durch Verdunstung bedingte, gegebenenfalls störende Färbung verhindert. (Pharm. Weekblad **63**. 913—17. Utrecht, Centraal-Lab.) Groszfeld.

Enrique Navarro, *Studie über die Reaktionen einiger Nitroderivate mit Alkaloiden.* (Vgl. Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 125; C. **1926**. II. 280.) Aus Unterss. mit *1,2,4-Chlordinitrobenzol, 1,3,5-Trinitrobenzol, p-Nitrophenol, p-Oxybenzoesäure, p-Nitrobenzoesäure, 1,3,5-Dinitrobenzoesäure, 1,2,4-Dinitrophenol, Pikraminsäure* u. *Pikrinsäure* geht hervor, daß die Nitroverbb. mit einem elektronegativen Radikal in o- oder p-Stellung mit den Alkaloiden Additionsverbb. liefern, während andere mit analoger Konst. Fällungen geben, wofür besser ihre stark saure Natur zur Erklärung dient, bei denen sich die Gruppen in m-Stellung befinden. Für mikrochem. Differenzierung von Alkaloiden können die gemischten Nitroverbb. dienen, da die bei den Rkk. mit ihnen

entstehenden Substanzen charakterist. Formen zeigen. Als makroskop. Rkk. werden besonders diejenigen der 1,3,5-Dinitrobenzoesäure mit *Chinin* u. *Antipyrin* hervorgehoben, die zur Identifizierung geeignete Ndd. ergeben. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 283—96. 2 Tafeln. Granada, Univ.) Spiegel.

Wenn W. Chase und **Edwin R. Donaldson**, *Methode zur Dosierung diastatischer Fermente.* Vff. modifizieren die Methode von Wohlgemuth (Biochem. Ztschr. **9**. 1; C. **1908**. I. 1718) in der Weise, daß sie Filtrierpapier, das von Stärke u. Dextrin befreit ist, mit einer $1^0/_0$ig. Weizenstärkelsg. tränken u. auf einem Kalander trocknen u. in Streifen von 5 g schneiden. Diese werden mit je 5 g der zu untersuchenden Diastaselsgg. verschiedener Konzz. getränkt, lose zusammengerollt u. bei 49° 30 Min. aufbewahrt. Nach Befeuchten mit einem Tropfen $^1/_{10}$-n. Jodlsg. zeigt blaue Farbe Stärke, violette Dextrin an. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. **1926**. 185.) Brauns.

John D. Lyttle und **John E. Hearn**, *Ein Vergleich zwischen der Methode von Folin-Wu und der neuen von Benedict für Zucker in Blut und Rückenmarksflüssigkeit.* In den meisten Fällen waren die Werte nach Folin u. Wu höher, in Blut durchschnittlich um 12,4 mg, in Rückenmarksfl. um 3,1 mg. Es wird daraus geschlossen, daß die störenden Substanzen in der letzten, bei der $52,5^0/_0$ der Fälle gegenüber nur $13,8^0/_0$ beim Blute prakt. überhaupt keine Differenz bei beiden Methoden zeigten, nicht so konstant u. nicht in so großen Mengen wie im Blute vorkommen. Bei diesem zeigte der Nichteiweiß-N, bei Rückenmarksfl. auch der Eiweiß-N keine Beziehung zu den Differenzen. (Journ. Biol. Chem. **68**. 751—57. New York, Columbia Univ.; Bellevue Hosp.) Spiegel.

A. Radosavljević und **L. Ristić**, *Ergebnisse der Senkungsreaktion und der Bluteiweißbestimmung bei Malaria.* Bei akt. Malaria ist das Gesamteiweiß des Blutplasmas bei Fibrinogenvermehrung u. Beschleunigung der Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen vermindert. Diese Änderungen sind abhängig von der Sporulation der Parasiten, in den Zwischenzeiten u. bei Heilung mehr oder weniger Rückgang. Ebenso bringen spezif. Parasiten tötende Stoffe, *Chinin* u. *Salvarsan* die Erscheinungen zum Verschwinden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **51**. 48—80. Belgrad, III. Med. Klin.) Mei.

Stanley R. Benedict, *Die Bestimmung von Zucker in Blut und normalem Urin.* Vf. wendet sich gegen die von Folin (Journ. Biol. Chem. **67**. 357; C. **1926**. I. 3419) an seinem Verf. (vgl. Journ. Biol. Chem. **64**. 207; C. **1925**. II. 843) geübte Kritik. An dieser ist nur ein Einwand berechtigt, der sich auf die Unbeständigkeit des Na-Sulfits bezieht. Es hat sich herausgestellt, daß das früher vom Vf. benutzte Sulfit $2^0/_0$ Disulfit enthielt, so daß der weitere Zusatz den Gehalt daran zu hoch brachte. Es wird jetzt der Cu-Lsg. nur reines, trockenes Na_2SO_3 u. erst höchstens 1 Monat vor dem Verbrauch zugesetzt, ferner ein NH_4-Salz, um das Cu in Lsg. zu halten. Weitere Modifikationen dienen der Bequemlichkeit u. Schnelligkeit der Ausführung. (Journ. Biol. Chem. **68**. 759—67. New York City, Cornell-Univ. med. coll.) Spiegel.

Rudolf Rittmann, *Die Bestimmung kleinster Guanidinmengen mit Hilfe des Nephelometers.* Die Trübungen werden mit Nesslerschem Reagens von geeigneter Zus. erzielt; Fehlergrenze ca. $5^0/_0$. Die Guanidinkonz. der zu bestimmenden Lsg. muß in der Nähe der Standardlsg. liegen. Im Serum gelingt die nephelometr. Best. nicht, doch ist sie für wss. u. schwach eiweißhaltige Lsgg. sowie für Ringerlsg. brauchbar. Das Verf. reicht bis $<$ 0,005 mg in 10 ccm aus. (Biochem. Ztschr. **172**. 36—39. Innsbruck, Inst. f. allg. Pathol.) Gesenius.

L. Karczag, *Über die Carbinolfarbstoffprobe bei Nierenkrankheiten.* Bei Injektion von Fuchsin S, Wasserblau u. Lichtgrün erfolgt beim Fuchsin S u. Wasserblau primär Ausscheidung als Carbinol, einige Minuten später erst der Farbstoff, beim Lichtgrün nur Farbstoff. Bei Nierenkranken kann dieser Ausscheidungstyp geändert sein. (Biochem. Ztschr. **173**. 279—82. Budapest, III. med. Klinik Pazmany Univ.) Meier.

J. W. England, *Über die Lösung von citronensaurem Magnesium, U. S. P. X.* Vf. unterzieht die Zus. der brausenden Magnesiamixtur nach den früheren u. nach dem neuen Arzneibuch einer Kritik. (Amer. Journ. Pharm. **98**. 91—94.) ROJAHN.

W. Peyer, *Über die Untersuchung von Tinkturen und Fluidextrakten und über einen Nachweis von Propylalkohol und Isopropylalkohol.* Vf. schlägt folgende Prüfungen vor: D., Trockenrückstand, Asche, A.-Gehalt, Nachweis von Propyl- u. Isopropylalkohol, Identifizierung von Isopropylalkohol Prüfung auf Pyridinbasen (Brennspiritus), auf Aceton, auf CH_3OH, Capillarprüfung. Vf. gibt die zu verwendenden Methoden an. Hier seien folgende näher referiert: Von 20 g Tinktur 4-mal 3 ccm abdestillieren, diese in 4 Bechergläser von 400—500 ccm bringen. Zum Vergleich 20 g zuverlässige Tinktur destillieren. Gläser umschwenken u. Geruch prüfen. Anwesenheit von Propyl- oder Isopropylalkohol ist in Fraktion 2 u. 3 besonders deutlich wahrnehmbar. Chlorcalciumprobe: 50 g Tinktur mit 20 g trocknem $CaCl_2$ über Nacht stehen lassen. Dann 20 ccm in Pyknometer (20 ccm) destillieren, D.-Best. Bei Ggw. von von *Propylalkohol* D. meist unter 0,815, sonst darüber. Destillat wird wiederum mit 15 g grob gepulvertem $CaCl_2$ über Nacht stehen gelassen. Da $CaCl_2$ in Propyl- u. Isopropylalkohol unl., oder swl., in A. l. ist, kann man aus der Höhe der am nächsten Morgen ungel. Salzschicht im Vergleich mit der Kontrollprobe auf Ggw. von Propylalkoholen schließen. (Apoth.-Ztg. **41**. 285—87. 299—301. Halle a. d. Saale, CAESAR u. LORETZ A.-G.) ROJAHN.

Silvio Guglielminetti, *Neue Farbreaktionen der Quecksilbersalicylate und einiger anderer Verbindungen (Salicin, Salol, Salacetol, Salophen, Methylsalicylat usw.).* Bas. u. neutrales Mercurisalicylat, nicht aber die Mercuroverb., geben mit rauchender HNO_3 (D. 1,48) schon in der Kälte eine tiefviolette Färbung, welche allmählich in Blutrot übergeht. Zur Ausführung der Rk. gibt man einige Körnchen der Verb. in eine Porzellanschale u. betupft mit der Säure. Eine ähnliche Rk. wird durch konz. $HNO_3 + H_2SO_4$ ausgelöst, nur ist die Endfärbung Purpurrot. Die Rk. läßt sich umändern, indem man eine 10%ig. Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ in rauchender HNO_3 herstellt u. diese zum Nachweis von Salicylsäure u. ihrer Verbb. verwendet. Methylsalicylsäure ergibt dabei schwache Violettfärbung, Salicylaldehyd zunächst Gelb, über Rubinrot in Veilchenblau übergehend, Salicin Gelb, über Rot in Tiefviolett, Methylsalicylat Rotviolett in Violett, Salol sofort Tiefviolett, Salacetol desgl., Salophen ebenfalls aber bedeutend schwächer, dagegen lösen Betol (β-Naphtholsalicylat) u. Aspirin keine Rk. aus. (Giorn. Farm. Chim. **75**. 169—73. Turin.) GRIMME.

W. Kolle, Hugo Bauer und **Frida Leupold**, *Über die Unbrauchbarkeit des Strontiurans als Reagens für die Beurteilung der Beschaffenheit des Neosalvarsans und Salvarsans. Erwiderung auf die Arbeiten von Alfred Hirsch und Philipp Keller.* Die Angaben von HIRSCH (vgl. Münch. med. Wchschr. **72**. 1549; C. **1926**. I. 190) u. der herstellenden Firma über die Brauchbarkeit des *Strontiurans* zum Nachweis von teilweise oxydiertem oder zersetztem Neosalvarsan u. Salvarsan sind als irreführend abzulehnen. Strontiuran zeigt keine Oxydationsprodd. der *Salvarsane* an, weder solche, die durch Oxydationsvorgänge an der Arsenogruppe, noch solche, die an der Orthoaminophenolgruppe des Moleküls entstehen. Tox. Oxydations- u. Zers.-Prodd., sowie tox. Beimengungen anderer Art können nur durch die biolog. Prüfung, wie sie im Georg-Speyer-Hause an Mäusen u. Ratten ausgeführt wird, erkannt werden. Die Trübung, die Strontiuran mit einem Teil der Operationsnummern von *Neosalvarsan* gibt, beruht auf der B. eines Sr-Salzes des Dioxydiaminoarsenobenzols. Derartige Operationsnummern können biolog. u. klin. vollkommen einwandfrei sein u. unbedenklich, in Aqua redestillata gel., verwendet werden. (Münch. med. Wchschr. **72**. 2062—64. 1925. Frankfurt a. M., Georg-Speyer-Haus.) FRANK.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

H. E. Watson, *Chemische Industrien in Indien.* Als bodenständige chem. Industrien kommen in Betracht die Gewinnung von *Zucker, Fetten* u. *äther. Ölen, Salpeter, Schellack* u. *Indigo,* später eingerichtet wurden Anlagen zur Gewinnung von *Eisen, Blei, Gold, Mineralölen, Seife, Zement, Alkohol, Arzneimitteln, Holzdestillaten, Farben* u. *Drogen,* wie Opium u. Chinin. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 748—52. Bangalore [Indien].) GRIMME.

E. H. Rose, *Vorteile von Würfeln gegenüber Kugeln als Zerkleinerungsmittel.* In Kugel- u. Brechmühlen haben die Würfel gegenüber den Kugeln vor allem den Vorteil, daß sie die kleineren Partikel weitgehend vor dem Zerstoßen zu Staub schützen. Dadurch wird eine einheitliche Korngröße des zerkleinerten Materials gewährleistet. (Engin. Mining Journ. **122**. 95—99.) ENSZLIN.

F. A. Ernst, *Vorrichtungen für Reaktionen bei hohem Drucke.* An der Hand mehrerer Figuren beschreibt Vf. zahlreiche App. für die Praxis, um Rkk. bei hohen Drucken auszuführen. Beschrieben werden Kompressionssysteme, hydraul. Pumpen, Autoklaven, elektr. Heizapp., Zirkulationspumpen usw. Als Baumaterial kommen Stahllegierungen mit Ni, Cr u. V, einzeln oder in Mischung in Frage. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 664—69. Washington [D. C.].) GRIMME.

H. Zollikofer, *Mit Gas betriebene Absorptionskühlvorrichtungen.* Unter Hinweis auf die zunehmende Verwendung gasbeheizter Absorptionsapparate zur Kälteerzeugung u. nach Aufzählung von verschiedenen Fabrikaten des In- u. Auslandes wird die Wirkungsweise der Eismaschine von CARRÉ — Abtreibung, Verflüssigung, Verdunstung u. Absorption von NH_3, — die mangels aller beweglichen Teile ohne Abnutzung u. Schmierung bei geringster Wartung arbeitet, beschrieben. Die Kühlschränke „Gral" von M. HEMPEL, Berlin-Charlottenburg u. „Elektro Lux" von PLATEN-MUNTERS, erstere intermittierend, letztere kontinuierlich arbeitend, u. ihre Arbeitsweise werden als prakt. Ausführungsbeispiele eingehend geschildert. (Monats-Bulletin Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachm. **6**. 161—65. Zürich.) WOLFFRAM.

R. Villers, *Eine neue Kältemaschine mit Wasserdampf.* Vf. beschreibt eine von FOLLAIN konstruierte Verbesserung der Leblancschen Maschine, die auf mehrstufiger Verdampfung von W. im Vakuum, das mittels Dampfejektoren aufrecht erhalten wird, beruht. (La Nature **1926**. 46—48.) JUNG.

Gebrüder Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg, *Herstellung von Flüssigkeitsmessern nach dem Kipptrommelprinzip für Säuren usw.*, dad. gek., daß die Trommel so zerlegt wird, daß alle Teile zwecks Aufbringens eines säurefesten Schutzüberzuges zugänglich sind u. daß die Teile nach der Herstellung des Überzuges mit Hilfe von Falzen oder Nuten u. Leisten unter Zwischenfügung von Schutzmasse verbunden werden. — Der Schutzüberzug kann aus, gegebenenfalls vulkanisiertem Gummi bestehen. (**D. R. P. 430 843** Kl. 42 e vom 9/5. 1925, ausg. 26/6. 1026.) KÜHLING.

Karl Niessen, Pasing b. München, *Umlaufender Auslaugebehälter* mit einem oder mehreren an seiner Innenfläche angeordneten, schraubenförmig gestalteten Lenkorganen u. außen angebauten Filterkästen, dad. gek., daß zwischen den Filterkästen u. dem Arbeitsraum des Auslaugebehälters ein den ganzen Querschnitt des Behälters ausfüllendes, zweckmäßig stufenförmig abgesetztes Vorsieb angeordnet ist, wobei die Lenkorgane derart ausgebildet sind, daß sie beim Umlauf des Behälters das Auslaugegut vom Vorsieb abdrängen, während die Verbindungsstutzen zwischen dem Auslaugebehälter u. den Filterkästen mit von außen zu bedienenden Abschlußvorr.

versehen u. mittels weiterer Abschlußvorr. von der Extraktabflußleitung abschaltbar sind. (**D. R. P. 431 478** Kl. 12 c vom 7/6. 1924, ausg. 10/7. 1926.) Kausch.

Leopold J. Godniewski, Warschau, *Benutzungsart in der Höhe verstellbarer Widerstände in Rühr- und Mischvorrichtungen*, derart, daß die Höhenverstellung innerhalb der M. stattfindet. (**D. R. P. 391 009** Kl. 12 e vom 8/12. 1921, ausg. 17/7. 1926.) Kausch.

Franz Thelen, Zündorf a. Rh., und **Andreas Berger**, Heumar b. Köln, *Vorrichtung zur Abscheidung staubförmiger Fremdkörper aus Gasen und Dämpfen* mittels einer genäßten, rotierenden Scheibe, 1. dad. gek., daß die Scheibe aus Filz o. dgl. besteht, der durch Eintauchen des unteren Randes in einen Flüssigkeitsbehälter genäßt wird u. mit einem feststehenden messerartigen Abstreifer ausgestattet ist zum Abstreichen des Schlammes von der undurchbrochenen Scheibenfläche, gegen die das zu reinigende unter Druck zugeführte Gas geblasen wird. — 2. dad. gek., daß die rotierende Scheibe in einem zweiteiligen Gehäuse so angeordnet ist, daß die beiden als Schlammsammler u. Flüssigkeitsbehälter dienenden Teile des Gehäuses nur durch eine mittlere Durchbrechung der Scheibe in Verb. stehen, durch welche die gereinigte Luft abzieht. (**D. R. P. 431 351** Kl. 12 e vom 21/12. 1924, ausg. 9/7. 1926.) Kausch.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Richard Heinrich**, Berlin-Südende), *Elektrische Gasreinigungsanlage mit porösen, durch Capillarwirkung angefeuchteten Niederschlagselektroden*, dad. gek., daß an oder in nächster Nähe der Abscheidefläche ein Drahtgitter angebracht ist. — 2. dad. gek., daß das Drahtgitter verschiebbar ist. — 3. dad. gek., daß das Drahtgitter in die Niederschlagsfläche der porösen Elektrode eingelassen ist. (**D. R. P. 431 865** Kl. 12e vom 3/8. 1924, ausg. 16/7. 1926.) Kausch.

Siemens-Schuckert Werke m. b. H., Berlin-Siemensstadt, *Vorrichtung zum Entfernen des Staubes von den Elektroden in elektrischen Gasreinigern.* Man ordnet unter den von einander durch ein elektr. Feld getrennten Elektroden Sammelvorr. an. (**F. P. 603 854** vom 30/9. 1925, ausg. 24/4. 1926. D. Prior. 1/10. 1924.) Kausch.

British Oxygen Co., Ltd., London, und **C. R. Houseman**, North Wembley, Middlesex, *Behandeln von Flüssigkeiten mit Gasen.* Alkohol, fl. Luft, fl. O_2 oder fl. N_2 usw. werden dabei durch App. mit Metallplatten herabgeschickt, wobei zwischen letzteren Zwischenräume von unter $^1/_{10}$ mm Dicke angewendet werden, damit die Fl. zurückgehalten wird, sobald der Druck auf beiden Seiten gleich wird, so daß das Gas, das durch die Zwischenräume strömt, mit der Fl. Schaum bildet. (**E. P. 251 331** vom 28/1. 1925, ausg. 27/5. 1926.) Kausch.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

A. J. Cronin, *Staubeinatmung durch Hämatitbergleute.* Die Einatmung von Hämatitstaub bringt bestimmte Gewebsveränderungen in den Lungen hervor. Diese zeigen ebenso wie das klin. Bild Abweichungen von den Folgen anderer Staubeinatmungen. (Journ. Ind. Hygiene **8**. 291—95.) Spiegel.

C. A. Klein, *Die Verhütung von Bleivergiftung in der Industrie.* I. *Die Kautschukindustrie.* (*Methoden der Konzentration der kontrollierbaren Gefahr.*) Die in der Kautschukindustrie drohenden Gefahren können vermieden werden, wenn dort nur fertige Mischungen der Pb-Verbb. mit Kautschuk verarbeitet werden, die in den über die nötigen Erfahrungen u. Vorbeugungsmaßnahmen verfügenden Bleifabriken hergestellt werden. (Journ. Ind. Hygiene **8**. 296—99. Brimsdown [Middlesex], Associated Lead Manufacturers Ltd.) Spiegel.

A. Juckenack und **A. Brüning**, *Haffkrankheit und Arsentheorie.* Die von Lockemann (S. 929) gemachten Einwendungen sind unbegründet. Die analyt. Befunde sind nicht durch einen *As*-Gehalt der Reagentien beeinflußt worden. Die abweichenden Ergebnisse Lockemanns sind damit zu erklären, daß z. Z. seiner Unterss.

der Zufluß von As schon 1/2 Jahr keine Rolle mehr spielte. (Chem.-Ztg. **50**. 513. Berlin.) Jung.

Philip Drinker, R. M. Thomson und **Jane L. Finn**, *Die Wirkung heftiger Luftbewegung und Feuchtigkeit auf die Beständigkeit von Staub-, Dampf- und Rauchwolken.* Die Änderungen wurden mittels Tyndallmeters verfolgt. Heftige Luftbewegung hatte keine Wrkg. auf Silicastaub, deutliche auf frisch erzeugtes ZnO, beträchtliche auf Tabakrauch, örtliche Befeuchtung (Dampfstrahlen) deutlichen Einfluß auf die beiden ersten. Allgemeine Anfeuchtung der Luft hatte nur bei ZnO deutliche Beschleunigung des Absetzens zur Folge. (Journ. Ind. Hygiene **8**. 307—13. Boston [Mass.], Harvard School of Public Health.) Spiegel.

—, *Die Entnebelung von Wäschereien und Färbereien.* Es wird die Ursache der Nebelbildung erklärt u. als Maßnahme dagegen die Vorwärmung der bei der Entnebelung eintretenden Luft empfohlen. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. **1926**. 87 bis 88.) Brauns.

Clemens Graaff, Berlin, **Gustav Schworetzky**, Eßlingen a. N., **Anna Werlé geb. Wahl, Hildegard Werlé, Franziska Werlé, Elmar Werlé** und **Angelika Werlé**, Stuttgart, *Verfahren zur raschen Bereitung von vorzugsweise Feuerlöschzwecken dienendem Schaum* nach Pat. 350474 u. 350475; C. **1922**. II. 986, dad. gek., daß das Druckwasser aus beiden pulverförmigen Reagenzchemikalien Emulsionen herstellt u. diese zusammenführt. — Es wird der gleiche Erfolg wie mit dem Verf. des Hauptpat. erreicht. (**D. R. P. 430 138** Kl. 61b vom 14/7. 1922, ausg. 8/6. 1926. **Zus. zu D. R. P. 350474; C. 1922. II. 986.**) Oelker.

Friedrich Emil Krauß, Schwarzenberg, Sa., und **Wilhelm Graaf**, Berlin, *Feuerlöscher, bei dem Tetrachlorkohlenstoff als Löschmittel dient,* 1. dad. gek., daß der Löschfl. eine fixe Base oder $C_6H_5 \cdot NH_2$ beigegeben ist. — 2. dad. gek., daß die Base als Innenüberzug des Gefäßes vorhanden ist. — 3. dad. gek., daß die Base in Form eines festen Körpers, jedoch innerhalb eines Säckchens beigegeben ist. — Eine Zerstörung der Handfeuerlöscher bezw. der Zinküberzüge derselben wird vermieden. (**D. R. P. 431 190** Kl. 61b vom 11/4. 1922, ausg. 2/7. 1926.) Oelker.

H. Griffiths, London, *Feuerlöschmittel,* welches durch Vermischen von Methylbromid mit einem schaumerzeugenden Gemenge, z. B. aus $Al_2(SO_4)_3$, Na_2CO_3 u. Quillajarinde, erhalten wird. — Das Methylbromid kann mittels CCl_4 verdünnt werden. (**E. P. 251 334** vom 28/1. 1925, ausg. 27/5. 1926.) Oelker.

IV. Wasser; Abwasser.

E. Liebeherr, *Filteranlagen für Abwässer.* (Vgl. S. 88.) Es werden die verschiedenen Filteranlagen für Abwässer angeführt u. eine neue Stoffängervorr. für Papiermaschinenabwässer u. Sulfitablauge beschrieben. (Papierfabr. **24**. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure, 414—15. Zagreb, Jugoslawien.) Br.

A. Massink, *Chlorierung und Chlorbindungsvermögen von Wasser.* Die Dosierung der Chlorzugabe muß sich nach dem Chlorbindungsvermögen des W. richten u. kann daher von Zeit zu Zeit großen Schwankungen unterliegen. Bei einem Cl_2-Überschuß von über 0,1 mg/l wird über Geschmacksstörungen geklagt. Einige Verff. zur Best. des Chlorbindungsvermögens, besonders auch das von Olszewski (Chem.-Ztg. **47**. 649; C. **1923**. IV. 575) werden besprochen. Die Benzidinprobe ist am sichersten in saurer Lsg. (Gelbfärbung). (Chem. Weekblad **23**. 329—34. Utrecht.) Groszfeld.

Mary Elizabeth Stewart, Cincinnati, Ohio, *Kesselsteinentfernungsmittel,* bestehend aus einem Gemisch von Bleizucker, Na_2CO_3 u. japan. Gummi. (**A. P. 1 590 915** vom 25/8. 1924, ausg. 29/6. 1926.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Philipp Siedler** und **Wilhelm Moschel**, Griesheim a. M.), *Bereitung von Chlorwasser* zur Abwassersterilisation unter Verwendung eines mit Mitteln zur Oberflächenentw. versehenen Absorptionsraumes, dad. gek., daß zunächst durch Einströmung von reinem Cl-Gas die Wasserfüllung verdrängt wird, worauf der Absorptionsraum derart mit Cl u. W. beschickt wird, daß eine reine Cl-Atmosphäre unter geringem Überdruck mit dem durchfließenden Absorptionswasser in Berührung kommt. — Es wird eine gleichmäßige Chlorwassererzeugung ohne Verlust an Cl ermöglicht. (**D. R. P. 429 037** Kl. 85c vom 13/7. 1922, ausg. 21/5. 1926.) Oelker.

United Water Softeners, Ltd., London, übert. von: **Charles Henry Hasler Harold**, Aldershot, England, *Sterilisationsmittel.* Wss. Lsgg. von Cl werden mit wss. Lsgg. von Ammoniumsalzen beliebiger Säuren gemischt in dem Verhältnis, daß auf 1 g Cl_2 0,025—2 g NH_4 kommen. (**A. P. 1 590 372** vom 2/1. 1926, ausg. 29/6. 1926. E. Prior. 23/3. 1925.) Kühling.

Pierre Max Raoul Salles, Frankreich (Gironde), *Sterilisieren von Trinkwasser.* Das W. wird der Elektrolyse bei genügend hoher Anodenspannung unterworfen. (**F. P. 606 408** vom 30/10. 1925, ausg. 14/6. 1926.) Oelker.

E. Posseyer Abwasser- und Wasserreinigungsges. m. b. H., Essen-Bredeney, *Entfernung von Phenol und seinen Homologen aus Abwässern der Kokereien und Gasanstalten.* (**D. R. P. 431 244** Kl. 85c vom 11/2. 1921, ausg. 2/7. 1926. — C. **1922**. IV. 697 [E. P. 175285].) Oelker.

Jean Denis, Belgien. *Behandlung cyanhaltiger Abwässer.* Abwässern von Gasanstalten, Koksöfen o. dgl. werden mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyd alkalisiert, mit $FeSO_4$ versetzt u. mit CO_2 u. Luft behandelt. Der Blauschlamm wird abgefiltert, das Filtrat mit dem Salz eines Erdalkalis, vorzugsweise einem Bariumsalz versetzt. Der entstehende Nd. von Erdalkalicarbonat reißt die letzten Anteile von Cyanverbb. mit. (**F. P. 604 262** vom 27/8. 1925, ausg. 1/5. 1926.) Kühling.

V. Anorganische Industrie.

R. Brauns, *Die Brechungsexponenten des synthetischen grünen Korundes.* Die synthet. grünen Korunde wurden durch Zusatz von *V* (Alexandrit) u. Co gefärbt. Die D. der gefärbten Steine ist dieselbe wie bei natürlichem Korund aller Art (Rubin, Saphir usw.). Der Brechungsexponent wurde an einem klaren Prisma festgestellt. Er betrug für:

	Na	Li	Tl
ω	1,7687	1,7652	1,7724
ε	1,7606	1,7572	1,7639

Die Fehlergrenze ist bei Na u. Li $\pm$ 0,0002, für Tl 0,0004. Diese entsprechen genau der Alexandritart. Ebenso lassen sich bei Steinen, welche mit Co gefärbt sind, keine merklichen Unterschiede im Brechungsvermögen erkennen; auch wird die Stärke der Doppelbrechung kaum beeinflußt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. **1926**. 233—34. Bonn, Mineralog. Inst. d. Univ.) Enszlin.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Winkler**, Ludwigshafen a. Rh., und **Fritz Giller**, Heidelberg). *Herstellung von kolloidalem Schwefel*, dad. gek., daß Polysulfidlsgg. in Ggw. von Schutzkolloiden durch Dampf oder Gase, mit oder ohne Zusatz eines Elektrolyten, zerstäubt werden. (**D. R. P. 431 505** Kl. 12i vom 6/9. 1925, ausg. 10/7. 1926.) Kausch.

Chemical Construction Co., New York, übert. von: **Ingenuin Hechenbleikner**, Charlotte, Nord-Carolina, *Apparat zur Erzeugung von Schwefeldioxydgas.* Der App. besteht aus einer fl. S enthaltenden Kammer, Vorr. zur Einführung eines oxydierenden Mittels in die Verbrennungskammer, einem zentralen Einlaß u. einer Glocke, die dieses

Mittel auf die Oberfläche des S leitet. Ferner sind Vorr. vorgesehen, die zur Änderung des S-Spiegels dienen, um verschieden konz. SO_2-Gase erzeugen zu können. (**A. P. 1 590 622** vom 1/4. 1924, ausg. 29/6. 1926.) KAUSCH.

Gesellschaft für Chemie und Hüttenwesen m. b. H., Harburg b. Hamburg, *Herstellung reiner Sulfide.* 1. Herst. von Alkalisulfiden aus Erdalkalisulfiden u. Alkalicarbonaten, dad. gek., daß man Erdalkalisulfidlsgg. auf Alkalicarbonatlsgg. unter Druck einwirken läßt. — 2. Kombination des Verf. mit einer stufenweisen Konz. der erhaltenen Sulfidlaugen unter Vakuum. (**D. R. P. 431 253** Kl. 12i vom 3/4. 1924, ausg. 12/7. 1926.) KAUSCH.

R. Ensoll, Stockton-on-Tees, *Salzsäure.* $FeCl_2$-haltige Lsgg., die freie HCl enthalten, werden allmählich in ein h. Bad von H_2SO_4 einfließen, wobei HCl-Gas abdest. (**E. P. 251 495** vom 6/8. 1925, ausg. 27/5. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Balz**, Ludwigshafen a. Rh., u. **Friedrich Reuscher**, Mannheim), *Verfahren zur katalytischen Oxydation von Ammoniak.* 1. dad. gek., daß man O_2 oder O_2-reiche Gase u. NH_3 einer wiederholten katalyt. Einw. unterwirft unter stufenweisem Zusatz des NH_3 in solchen Mengen, daß kein explosives Gemisch entsteht. — 2. dad. gek., daß man die Reaktionsgase unter Zusatz von NH_3 u. O_2 im Kreislauf über einen oder mehrere Kontakte führt u. fortlaufend oder zeitweise einen Teil der Reaktionsgase der Absorption zuführt. (**D. R. P. 431 506** Kl. 12i vom 23/12. 1924, ausg. 8/7. 1926.) KAUSCH.

O. S. Neill, Sydney, Australien, *Eisenoxyd.* Als Pigment oder Katalysator für die NH_3-Herst. verwendbares Fe_2O_3 erhält man aus Fe-Salzen oder $Fe(OH)_3$ enthaltenden Lsgg., indem man diese in erhitzte Luft oder Gas zerstäubt. Man calciniert das erhaltene Pulver sodann. (**E. P. 251 310** vom 24/10. 1924, ausg. 27/5. 1926.) KAU.

Victor Zieren, Berlin, *Kontaktanlage* nach HERRESHOFF, dad. gek., daß man durch Anordnung der Auf- u. Abwärtswege der Gasströme im Innern der Kontaktöfen u. Wärmeaustauscher die Verbindungsleitungen zwischen den App. nur oben oder unten, d. h. auf einer Seite des App., anordnet. — Durch diese Anordnung der Verbindungsrohre an einem Ende können sich die Kontaktapp. u. Wärmeaustauscher nach der anderen Seite frei ausdehnen, ohne die Rohrleitungen in Mitleidenschaft zu ziehen. (**D. R. P. 431 568** Kl. 12i vom 25/10. 1923, ausg. 14/7. 1926.) KAUSCH.

Fritz Paneth und **Kurt Peters**, Berlin, *Abscheidung von Helium aus Gasgemischen.* 1. dad. gek., daß man die He-haltigen Gasgemische gegen erhitzte Scheidewände, z. B. aus Glas, leitet, die bei gewöhnlicher Temp. gasdicht sind, bei hohen Tempp. dagegen He rascher als schwerere Gase durchlassen. — 2. dad. gek., daß man der Scheidewand die notwendige Wärme durch direkte Heizung zuführt, z. B. durch elektr. Widerstände, oder indirekt durch Erwärmung eines die Scheidewand berührenden Gases oder Gasgemisches. — 3. dad. gek., daß man den Gasdruck auf beiden Seiten der Scheidewand beliebig variiert. (**D. R. P. 431 507** Kl. 12i vom 2/12. 1925, ausg. 8/7. 1926.) KAU.

Braunkohlen-Produkte Akt.-Ges., Berlin, *Gewinnung von Kohlenstoff in pulveriger Form bei niederen Temperaturen.* 1. dad. gek., daß Öle, wie Generatorteer, asphaltreiches Rohöl, gegebenenfalls unter Zusatz von Kohle oder Holz, in druckfesten Gefäßen auf Tempp. von etwa 300—500° derart erhitzt werden, daß ein Teil des Öles während der Rk. fl. bleibt, worauf das erhaltene Pulver mit h. W. gereinigt werden kann. — 2. dad. gek., daß das ölige Rohstoffgemisch durch ein auf Tempp. von etwa 300—500° erhitztes Rohr geleitet u. die Durchgangsgeschwindigkeit durch bekannte Mittel, z. B. Drosseln, geregelt wird. (**D. R. P. 431 933** Kl. 12i vom 29/5. 1924, ausg. 19/7. 1926.) KAUSCH.

F. Fischer und **H. Tropsch**, Mülheim-Ruhr, *Kohlenstoff.* CO wird in Ggw. eines Katalysators (Fe, Ni, Co oder deren Oxyd) zers. u. das CO enthaltende Gas vom S zuvor befreit. Es bildet sich CO_2 u. C. (**E. P. 252 152** vom 5/5. 1926, Auszug veröff. 21/7. 1926. Prior. 15/5. 1925.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln, *Aktive Kohle.* Holz, Torf oder Braunkohle wird mit H_2SO_4 bei erhöhter Temp. behandelt u. dann Dampf durch die M. geleitet. (**E. P. 251 636** vom 28/4. 1926, Auszug veröff. 7/7. 1926. Prior. 28/4. 1925.) Kausch.

Alfred Reitz, Aschaffenburg a. M., *Gewinnung von Siliciumcarbid aus Kieselsäure und Kohle,* dad. gek., daß dem Rohgut Verbb. des F als Katalysatoren zugesetzt werden, deren Verflüchtigung durch Umschließung des Ofens durch einen seiner äußeren Form nach bekannten Mantel verhindert wird. (**D. R. P. 431 759** Kl. 12i vom 13/3. 1925, ausg. 16/7. 1926.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Alwin Mittasch** und **Gustav Wietzel**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur katalytischen Herstellung von Wasserstoff und Phosphorsäure,* durch Einw. von Wasserdampf mit oder ohne Anwesenheit von O_2 oder O_2-haltigen Gasen auf P-Dampf dad. gek., daß als Katalysator Kohle verwendet wird. (**D. R. P. 431 504** Kl. 12i vom 23/11. 1924, ausg. 8/7. 1926.) Ka.

M. Fränkl, Augsburg, *Herstellung von Wasserstoff aus Wassergas und Wasserdampf in der Hitze.* 1. dad. gek., daß in hochfeuerfesten Wärmespeichern mit einer N_2-freien O_2-Kohlenstaub- oder Gasflamme eine Temp. von 1500—1800° kontinuierlich aufrechterhalten u. im Gegenstrom-Umschalt-Wechselbetrieb ein Gemisch von Wassergas u. Wasserdampf durchgeleitet wird. — 2. dad. gek., daß das Abgasgemisch von CO_2, Wasserdampf u. H_2 u. frisches Gas-Dampfgemisch abwechselnd durch einen der beiden Wärmespeicher geleitet wird. — 3. dad. gek., daß das Abgasgemisch in einen unter Vakuum stehenden Dampferzeuger geleitet wird. (**D. R. P. 431 758** Kl. 12i vom 7/7. 1925, ausg. 16/7. 1926.) Kausch.

Airship Guarantee Co., Ltd. und **P. L. Teed**, Westminster, *Wasserstoff.* Man entfernt aus dem App., in dem H_2 durch Einw. von NaOH auf Si erzeugt wird, den sich bildenden Schlamm kontinuierlich oder diskontinuierlich in der Weise, daß der Eintritt von Luft in den App. verhindert wird. (**E. P. 250 700** vom 27/1. 1925, ausg. 13/5. 1926.) Kausch.

W. P. Rogers, Bedford, *Wasserstoff.* Man verwendet zur Herst. von H_2 aus Fe u. Wasserdampf Retorten, in denen das Material quer zur Längsachse vom Dampf u. den Reduktionsgasen durchströmt wird. (**E. P. 251 124** vom 29/5. 1925, ausg. 20/5. 1926.) Kausch.

Wilhelm Hermann Friedrich, Sonnenberg b. Wiesbaden, *Gewinnung von Alkalicarbonat aus Alkalisulfat auf nassem Wege durch Umsetzung der gelösten Sulfate mit frisch gefälltem Erdalkalicarbonat, im besonderen Bariumcarbonat,* gek. durch Zusatz einer geringen Menge eines NH_4-Salzes. (**D. R. P. 431 509** Kl. 12l vom 17/9. 1924, ausg. 8/7. 1926.) Kausch.

Pittsburgh Plate Glass Co., Pennsylvan., übert. von: **Edwin T. Asplundh**, Barberton, Ohio, *Erhöhen der Dichte von feinverteiltem Material,* insbesondere von *calcinierter Na_2CO_3*, die frei von W. ist. Man unterwirft die calcinierte Na_2CO_3 schwerem Druck zwecks Erzielung fester Briketts von der gewünschten D. u. pulverisiert diese alsdann zur gewünschten Korngröße. (**A. P. 1 590 795** vom 22/9. 1924, ausg. 29/6. 1926.) Kausch.

Egon Glücksmann, Berlin-Schöneberg, *Herstellung stabiler Erdalkalipolysulfidlösungen* nach D. R. P. 419910, dad. gek., daß man Erdalkalipolysulfidlsgg. in der dort geschützten Weise stabilisiert. (**D. R. P. 431 642** Kl. 12i vom 17/4. 1925, ausg. 14/7. 1926. **Zus. zu D. R. P. 419910; C. 1926. I. 758.**) Kausch.

Morduch Berko Trepel, Paris, *Herstellung von Alkali- bezw. Erdalkalisulfiden aus schwefelsäurehaltigen Raffinationsabfällen.* (**D. R. P. 431 866** Kl. 12i vom 21/9. 1924, ausg. 17/7. 1926. F. Prior. 7/3., 16/4. u. 27/5. 1924. — C. **1925**. II. 1912 u. C. **1926**. I. 2763.) Kausch.

Hermann Schulze, Bernburg, *Herstellung von sehr porösem, hochprozentigem Bariumoxyd aus einem Gemisch von Bariumcarbonat und Kohle* durch die strahlende Wärme von durch den elektr. Strom betätigten Heizquellen, dad. gek., daß man die Reaktionsmasse in vollkommener Ruhe gleichzeitig von zwei oder von allen Seiten der strahlenden Hitze derart aussetzt, daß die Heizquellen das Brenngut nicht berühren, wobei in dem Reaktionsraum dauernd gewöhnlicher Luftdruck oder eine Kleinigkeit darüber mittels Luftpumpe oder auf andere beliebige Weise aufrechterhalten wird. (**D. R. P. 431 617** Kl. 12m vom 11/6. 1924, ausg. 13/7. 1926.) KAU.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken Actien-Gesellschaft, Aachen (Erfinder: **Friedrich Rüsberg**, Mannheim). *Abscheidung von Chlorbarium aus Lösungen.* 1. gemäß D. R. P. 429716 dad. gek., daß in die Lsgg. an Stelle von Kochsalz Steinsalz eingetragen wird, worauf man gegebenenfalls das die Verunreinigungen des Steinsalzes enthaltende $BaCl_2$ aus bei gewöhnlicher Temp. gesätt. $BaCl_2$-Lsg. umkrystallisiert. — 2. dad. gek., daß das Steinsalz stufenweise in bestimmten Teilmengen der Lsg. zugesetzt wird, wobei nach jedesmaligem Eintragen einer Teilmenge die Verunreinigungen des Steinsalzes durch Filtrieren o. dgl. entfernt werden. — 3. dad. gek., daß man das Steinsalz teilweise durch reines Kochsalz, z. B. Siedesalz, ersetzt. (**D. R. P. 431 643** Kl. 12m vom 2/10. 1924, ausg. 14/7. 1926.) KAUSCH.

Bruno Waeser, Berlin, *Herstellung von Magnesiumcarbonat unter gleichzeitiger Gewinnung von Ammoniumsalzen* aus Lsgg. von Mg-Salzen oder solche enthaltenden Kalirohsalzen mittels NH_3 u. CO_2, dad. gek., daß man die Lsgg. mit so viel NH_3 versetzt, daß ihr Gehalt an diesem höchstens 10% beträgt, u. die Behandlung mit verd. CO_2 unter gleichzeitiger Kühlung der Lsg. derart erfolgen läßt, daß die Entstehung von Bicarbonaten vermieden wird, worauf man in an sich bekannter Weise das aus der Lsg. niedergeschlagene $MgCO_3$ durch Filtrieren abtrennt u. das Filtrat auf NH_4-Salze, gegebenenfalls auf K-Salze, verarbeitet. (**D. R. P. 431 618** Kl. 12m vom 24/2. 1923, ausg. 13/7. 1926.) KAUSCH.

Niels C. Christensen, Salt Lake City, Utah, *Wasserfreies Zinkchlorid.* Man erhitzt trocknes $PbCl_2$ zusammen mit metall. Zn: $PbCl_2 + Zn = ZnCl_2 + Pb$. (**A. P. 1 590 229** vom 7/6. 1923, ausg. 29/6. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Ripke**, Elberfeld), *Darstellung von Auronatriumthiosulfat* aus Goldsalz u. $Na_2S_2O_3$, dad. gek., daß man eine Lsg. des Reaktionsgemisches unter vermindertem Druck in einer indifferenten Atm. eindampft. (**D. R. P. 431 580** Kl. 12i vom 6/5. 1925, ausg. 8/7. 1926.) KAUSCH.

Georg Agde, Darmstadt, *Gewinnung von krystallisierten Sulfaten des Eisens Kupfers, Zinks und Nickels*, gek. durch Hinzufügen der für die Wiederbenutzung als Lösesäure notwendigen H_2SO_4 vor dem Abscheiden der Sulfatkrystalle, darauffolgendes Abkühlen der gesätt. Sulfatlsg. u. durch Innehaltung von solchen Salz- u. Säurekonzz. u. Tempp., bei denen eine Verunreinigung durch Mitausfallen wasserärmerer Salzkrystalle vermieden wird. (**D. R. P. 431 581** Kl. 12n vom 14/1. 1925, ausg. 12/7. 1926.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Felix Singer, *Die physikalischen Eigenschaften keramischer Massen.* (Sprechsaal **59**. 378.) SALMANG.

E. Erwin Urbschat, *Neue Betriebsgeräte und Betriebseinrichtungen. Unter besonderer Berücksichtigung der Keramik, Glas- und Emailindustrien nach Beobachtungen auf der Leipziger Technischen Messe und Baumesse, Frühjahr 1926, dargestellt.* (Keram. Rdsch. **34**. 273—83. 307—12. 325—27. 345—48. 358—67. Berlin.) SALMANG.

A. Otremba, *Studien über den Abbrand des Kryoliths.* Eingehende Studien über den Abbrand des F aus dem Kryolith, die zu erzeugende Trübung durch F aus Kryolith,

über dessen Schmelzwrkg. die chem. Eigenschaften des F aus Kryolith u. den Vergleich des Kryoliths mit Kieselfluornatrium. (Keram. Rdsch. **34**. 375—77. 397—400. Cöthen.) SALMANG.

W. Pukall, *Über die Vorgänge beim Trocknen keramischer Rohwaren.* Durch einfache Verdunstung von W. an der porösen Oberfläche eines Pukallfilters kann W. aus 9,5 m Tiefe heraufgehoben werden. Bei feinporigen Massen sind beim Trocknen nur Capillarkräfte tätig, die Trocknung geht nur an der Oberfläche vor sich, während bei grobkörnigen Massen die Trocknung auch von außen nach innen gehen kann. Die Trockenschwindung der feinporigen u. feinkörnigen Massen ist eine Folge des äußeren Luftdrucks. Solche Massen sind innen trocken, während sie außen noch feucht sind. Sie trocknen also nur an der Oberfläche. Der Trockenvorgang ist unabhängig vom Luftdruck. Mit der Wasserverdunstung ist Abkühlung u. Unterdruck im Inneren verbunden. Die Trocknung ist von der Lufttemp. u. deren Feuchtigkeit abhängig. Die Austrocknung der äußeren Schichten darf der der inneren nicht voraneilen. Der Kp. des im Inneren des Körpers unter negativem Druck stehenden W. darf bei Anwendung künstlicher Wärme nicht überschritten werden. Der günstigste Zustand ist der, bei dem der Dampfdruck im Inneren der M. dem der Außenluft nahekommt. Die Austrocknung geht nur soweit, bis der innere u. äußere Luftdruck gleich sind. Die Austrocknung kann außer durch die Luft auch durch wasseraufnahmefähige poröse Stoffe erreicht werden. (Sprechsaal **59**. 367—70.) SALMANG.

R. Clauß, *Wirtschaftlicher Trocken- und Brennbetrieb.* (Tonind.-Ztg. **50**. 721 bis 724.) SALMANG.

F. H. Norton, *Der Mechanismus der Splitterung.* Bruch durch Splitterung wird sowohl durch Scher- wie durch Zugspannung bewirkt. Die beim Anheizen beobachtete Splitterung ist auf Scherkräfte zurückzuführen, die beim Kühlen entstehende Splitterung meist auf Zug- u. weniger auf Scherkräfte. Bei plötzlichem Erhitzen treten keine großen Spannungen durch Zug auf. Die Scherkräfte sind bei der Erhitzung u. beim Abkühlen fast gleich u. sind ungefähr gleich der Hälfte der maximalen Zug- oder Druckkräfte. Brüche durch Scherung treten plötzlich an den Ecken u. Kanten auf u. Risse treten an den Scherspannungslinien auf, also etwa 45° zur Oberfläche. In der Nähe der Ecken u. Kanten ist die Oberfläche leicht nach Art der Linien der Scherspannung gekrümmt. Spannungsrisse erscheinen auf dem Ziegel in Teilen, die von den Ecken entfernt liegen u. an Stellen, an denen sich Spannungen konzentrieren. Sie gehen von der Oberfläche aus u. dringen mit der Abkühlung immer tiefer in dieselbe ein. Die Risse folgen den Linien der wichtigsten Spannungen. Feuerfeste Ziegel zeigen plastischen Verlauf der Scherung bei ungefähr derselben Temp., bei der sie bei der Druckerweichungsprobe anfangen, zusammenzusinken. Die Messungen wurden nach der photo-elast. Methode vorgenommen. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 446—61. Mass. Inst. of Technol.) SALMANG.

L. Vielhaber, *Email-Frittegrund für Guß.* (Keram. Rdsch. **34**. 323—24.) SALM.

Paul Dietrich, *Über zwei in der Praxis beobachtete Glasurfehler an Feinsteinzeug.* An Stelle von PbO kann man zuweilen bleihaltige Glasabfälle den Glasuren zusetzen. Wenn die Asche schädlich wirkende S-haltige Gase ausstößt, kann man diese durch Überschichten der Asche mit 5 cm hoher Kalkschicht entschwefeln. (Keram. Rdsch. **34**. 348—49.) SALMANG.

E. Zschimmer und **E. Leonhardt**, *Die Änderung des „Kegelfallpunktes" von Steingutglasuren mit veränderter chemischer Zusammensetzung.* Es wird ein „Kegelfallpunkt $v\,n$" zur Charakterisierung der Erweichung von Gläsern definiert. Der Kegelfallpunkt $K\,F = t^0\ v\ n$ ist derjenige Temp.-Punkt t^0, bei welchem eine massive Pyramide von der Form der Industrie-Segerkegel bei einer Heizgeschwindigkeit $v = n^0$ je Minute den Segerschen Deformationspunkt erreicht (Berührung der Spitze der Pyramide mit der Grundplatte). Der $K\,F$ wird bei 2 Steingutfritten für verschiedene Heizgeschwindig-

keiten u. bei wechselnder Zus. bestimmt. Für die Steingutindustrie ergibt sich die bemerkenswerte Tatsache, daß der Kalk bei den verwendeten Glasurfritten nicht als Schmelzmittel wirkt, sondern den *K F* erheblich steigert. Es wird vorgeschlagen, die Kegelfallpunkte verschieden zusammengesetzter Gläser für verschiedene Heizgeschwindigkeiten zu messen, um dadurch den Verlauf der Zähigkeit mit der Temp. zu kennzeichnen. (Ztschr. f. techn. Physik **7**. 287—90. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) SALM.

—, *Fortschritte in der Glasätzerei.* (Glas u. Apparat **7**. 81—83.) SALMANG.

Wilhelm Hannich, *Die Schleif- und Poliermittel zur Glasbearbeitung.* (Keram. Rdsch. **34**. 414—16.) SALMANG.

Friedrich Tippmann, *Der automatische Schachtofen und sein Produkt.* Im Schachtofen kann ein Erzeugnis von derselben Güte wie im Drehofen erbrannt werden. Großes Bild- u. Zahlenmaterial über die Erzeugnisse, den Betrieb u. die Unters. der Prodd. Die Unters. erfolgt zweckmäßig in den sog. „feuchten Kammern" mit 60-facher Vergrößerung an Pulvern, die mit reinem W. in dünner Schicht abgebunden werden. Man kann so besseren Einblick erhalten als bei den üblichen Pulverpräparaten. (Zement **15**. 370—73. 389—91. 404—07. Regensburg.) SALMANG.

Sandford S. Cole, *Anforderungen an feuerfestes Material für Gaserzeugungsanlagen* (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 462—73. Pittsburgh [Pa.], Mellon Inst.) SALMANG.

Friedrich Rinne, *Bemerkungen zur Mechanik und Optik des Glasschneidens.* (Vgl. S. 812.) Es werden die Spannungsfelder, welche beim Schneiden des Glases entstehen, aufgenommen u. besprochen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. **1926**. 209—16. Leipzig, Univ.) ENSZLIN.

J. F. Hyslop, *Eine Mitteilung über einige Umstände, die den Widerstand von Häfen gegen den Angriff durch Glas beeinflussen.* (Journ. Soc. Glass Technology **10**. 148 bis 154. Wembley, General Electric Co.) SALMANG.

Michael Parkin und **W. E. S. Turner**, *Der Einfluß der Feuchtigkeit auf die Mischung von Versätzen für Soda-Kalkgläser.* Wenn der Feuchtigkeitsgehalt über 4% hinausgeht, haften die einzelnen Körnchen aneinander. Eingehende Mischung, die sogar durch Siebung unterstützt wird, kann einen Gehalt von 6—7% W. nicht unschädlich machen. (Journ. Soc. Glass Technology **10**. 114—29. Sheffield, Univ.) SALMANG.

Edith M. Firth, **F. W. Hodkin**, **M. Parkin** und **W. E. S. Turner**, *Der Einfluß von Wasser auf die Einschmelzgeschwindigkeit und auf die für die Bearbeitung wichtigsten Eigenschaften der Soda-Kalkgläser.* Soda-Kalkglasversätze, die teils calcinierte Soda, teils Sulfat u. 0,25—15% W. enthielten, wurden eingeschmolzen. Geringe Anteile an W. übten günstigen Einfluß auf die Schmelzung aus. In sulfatfreien Sätzen war 1% W. am besten, mehr als 2% sollte nicht zugegen sein. In sulfathaltigen Sätzen können 3—4% vorkommen. Die sulfathaltigen Versätze wurden leichter geläutert u. waren gleichmäßiger. Gläser, die mehr als hinreichend W. enthielten, wurden viscoser u. hatten einen kleineren Verarbeitungsbereich als die Gläser aus trockenen Versätzen. Chem. Umsetzungen spielen bei diesen Unterschieden keine Rolle, die Unterschiede in der Zus. der Gläser waren gering. (Journ. Soc. Glass Technology **10**. 129—45. Sheffield, Univ.) SALMANG.

Edith M. Firth, **F. W. Hodkin**, **Constance M. Muirhead**, **Michael Parkin** und **W. E. S. Turner**, *Eine Studie über einige Wirkungen von Chloriden auf die Schmelzung und die Verarbeitungseigenschaften von Pottasche-Bleioxyd-Silicaglas.* Die Studien wurden an etwa 40 Glassätzen mit ungefähr 34% PbO ausgeführt. KCl wurde in Mengen von 0—14 Teilen, auf 100 Sand berechnet, zugefügt. Entsprechend wurde der Pottaschegehalt vermindert, um das Gesamtkali konstant zu halten. Verfolgt wurde der Einfluß des Rührens, der Feuchtigkeit u. der Temp. Obwohl vollkommene Mischung nicht möglich war, war das Glas befriedigend, außer wenn mehr als 6 KCl, auf 100 Sand berechnet, im Glase zugegen war. PbO scheint am flüchtigsten zu

sein, wenn kein Chlorid zugegen ist. Bei Gegenwart von Chlorid ist die Verflüchtigung aller Komponenten einheitlicher. Das K eines Teiles des KCl geht in das Glas über. Beim Einschmelzen werden HCl-Dämpfe entwickelt. KCl gibt beim Erhitzen mit flüchtigem PbO HCl. Auch wird bei feuchtem Material $PbCl_2$ gebildet. KCl ging scheinbar nicht in die Wände des Schmelzgefäßes über. Diese waren allerdings besonders dicht. In Zusätzen von 1% des Sandes verzögerte das KCl das Einschmelzen nur wenig. Bei 2—4 KCl auf 100 Sand wurde das Einschmelzen sogar beschleunigt. Bei größeren Zusätzen traten Unregelmäßigkeiten auf. Die Läuterungsgeschwindigkeit wurde bei weniger als 2 KCl, auf 100 Sand berechnet, vermindert, aber bei größeren Zusätzen beträchtlich erhöht. Gel. Chlorid erhöht den Glanz des Glases. Rührung der Schmelze war nicht nützlich, förderte aber die Verflüchtigung des Chlorides. Bei Erhöhung der Temp. von 1350 auf 1400° ging Einschmelzen u. Läuterung schneller vor sich. Trotz geringen Fe-Gehaltes wurde durch KCl grüne Färbung verursacht. Vielleicht wird durch Ggw. von KCl die Verflüchtigung von $FeCl_3$ vermindert. (Journ. Soc. Glass Technology **10**. 176—98. Sheffield, Univ.) SALMANG.

Edith M. Firth, **F. W. Hodkin** und **W. E. S. Turner**, *Die Erzeugung von Opalescenz durch Chloride in Pottasche-Bleioxyd-Silicagläsern.* Die Opalescenz kann während des Schmelzens auftreten, häufiger aber beim Anlassen von Glasproben. Wenn bei 1350° geschmolzen wird, muß wenigstens 2% KCl zugegen sein, wenn Opalescenz bei 1350—1150° auftreten soll. Um sie beim Anlassen zu erhalten, muß wenigstens 0,5% KCl zugegen sein. Bei zunehmender Härte des Glases ist mehr Chlorid nötig. Soll die Opalescenz vermieden werden, so darf höchstens 2% KCl beim Einschmelzen zugegen sein. Bei größeren Zusätzen muß das Glas bei höherer Temp. gehalten werden, um das überschüssige KCl zu verflüchtigen. Dichte Opalescenz erscheint bei 900° u. verschwindet bei 1000°, sehr schnell bei 1200°. Für gegebene Tempp. oder oberhalb 500° nimmt sie mit dem Chloridgehalt zu. Es scheint, als ob chloridhaltiges Glas eine etwas höhere Kühltemp. hat als gewöhnliches Glas. Die Opalescenz ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß Kieselsäure ausgefällt wird oder durch die beschränkte Löslichkeit von $PbCl_2$, dessen Ggw. bewiesen wurde. (Journ. Soc. Glass Technology **10**. 199—212. Sheffield, Univ.) SALMANG.

E. Zschimmer, **E. Zimpelmann** und **L. Riedel**, *Über das Läutern von reinen und tonerdehaltigen Alkali-Kalk-Silicatgläsern mit Sulfat oder Arsenik.* An einem harten Fensterglase, dessen Kieselsäure stufenweise durch 1—12% Tonerde ersetzt wurde, wurde die Einw. von verschieden großen Mengen von Na-Sulfat (mit u. ohneArsenik) oder von Arsenik u. Salpeter während des Einschmelzens u. im Glase beobachtet. Das Na-Sulfat wirkt als Läuterungsmittel nur in Mengen bis zu 0,2%. Größere Mengen führen zur Schaumbildung besonders bei tonerdereichen Gläsern. Die Läuterung wird durch einen Temp.-Stoß, d. i. vorübergehende Temp. Steigerung u. Senkung erleichtert. Die Wrkg. des Sulfates als Läuterungsmittel wird chem. u. physikal. erklärt. Arsenik u. Salpeter im Übermaße führen ebenfalls zur Schaumbildung. Hier gelingt die Läuterung auch bei tonerdereichen Gläsern bei Innehaltung der richtigen Mengenverhältnisse. Die Arsenatläuterung muß ausscheiden, wenn der Arsengehalt des Glases bei der Verarbeitung stört (Arsenspiegel). Die Schaumbildung wurde photographiert, die Blasenbildung durch seitliche ultramikroskop. Belichtung festgehalten. Die Blasenbildung bei der Sulfatläuterung wird auf Entbindung von SO_3 durch Kieselsäure u. Aufspaltung von SO_3 in SO_2 u. O_2 erklärt. (Sprechsaal **59**. 331—33. 353—57. 393—95. 411—13. 422—25. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) SALMANG.

Fritz Eckert, *Einfluß der Wärmevergangenheit auf die optischen Konstanten von Gläsern.* Der Brechungsexponent des Glases ist von der Länge der Zeit, die es im plast. Zustande verweilte, abhängig. Für den Wert der opt. Konstanten ist im wesentlichen die letzte Wärmevergangenheit maßgebend. Durch die Messungen wird die durchschnittliche Homogenität einer opt. Schmelze festgelegt, u. die Reproduzierbarkeit

von drei verschiedenen Schmelzen unter möglichst gleichen Bedingungen gezeigt. (Ztschr. f. techn. Physik **7**. 282—87.) SALMANG.

Fritz Eckert, *Über einen besonderen Fall von Verfärbung und Luminescenz von Glas.* Vorl. Mitt. Geringe Mengen eines etwa 80% *Cer*präparats machen Gläser lichtempfindlich. Die Gläser phosphorescieren. Die bräunliche Verfärbung verschwindet bei Erwärmung. Diese Vorgänge sind beliebig umkehrbar. Cer u. andere Schwermetalloxyde verhindern bei hinreichender Konz. im Glase die Verfärbung durch *Röntgenstrahlen.* (Ztschr. f. techn. Physik **7**. 300—01.) SALMANG.

E. Zschimmer, **C. M. Grisar** und **H. Meess**, *Signalgrün und die Absorption des Kupferoxyds in verschieden zusammengesetzten Gläsern.* In einer systemat. Reihe von Versuchsschmelzen mit SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3, Na_2O, K_2O, CaO, MgO, ZnO u. PbO wird der Einfluß von 4,5% CuO auf die Lichtdurchlässigkeit von verschiedenen Wellenlängen festgestellt. Sämtliche Schaulinien der Durchlässigkeitsfaktoren für 1 mm Glasdicke zeigten ein Maximum der Durchlässigkeit in der Nähe der Wellenlänge 500 $\mu\mu$. Die Lage des Maximums darf als eine spez. Eigenschaft des CuO aufgefaßt werden. Das CuO lag in den Schmelzen wahrscheinlich als Silicat oder Borat vor, in einigen Fällen hatte es sich teilweise reduziert (Rubinbildung). Das CuO ist ein typ. „Rotfresser", denn sämtliche Schmelzen absorbieren das Rot 700 $\mu\mu$ stark. Das Verhältnis der Rotdurchlässigkeit zur Durchlässigkeit für die blaugrünen Strahlen 500 μ ist in hohem Maße von der Natur u. der Menge der Glasbildner abhängig. Für jede Schmelze wurde entsprechend den Vorschriften der Deutschen Seewarte die Plattendicke für 2% Rotdurchlässigkeit berechnet u. daraus die Durchlässigkeitsfaktoren für Grün 530 $\mu\mu$ u. Blau 450 $\mu\mu$. (Ztschr. f. techn. Physik **7**. 290—300. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) SALMANG.

E. Zschimmer und **A. Dietzel**, *Die Temperatur-Zeit-Kurven der sichtbaren Entglasung bei Spiegelglas.* Es wird ein Entglasungsapp. mit Tiegelthermoelement beschrieben, der es gestattet, Glasproben von 0,05 g M. rasch auf die Entglasungstemp. zu erhitzen u. abzuschrecken, unter gleichzeitiger exakter Temp.-Ablesung u. Zeitmessung. Die Erscheinungen bei der Entglasung des Waldhofer Spiegelglases werden beschrieben. In Dünnschliffen der Entglasungsproben werden die Maximallängen der Krystalle ausgemessen, die sich bei verschiedenen Tempp. u. Zeiten gebildet haben. Die Krystallisationsgeschwindigkeit wird bestimmt u. die Kurve für die Abhängigkeit von der Temp. entworfen. Das Maximum liegt bei 1005°. Bei dieser Temp. entstehen in 1 Min. Krystalle von 20 μ Länge. Es werden die für den prakt. Gebrauch dienenden Temp.-Zeitkurven der sichtbaren Entglasung für Krystallängen von 10, 50 u. 100 μ diskutiert. Die bei 1000° ausgeschiedenen Krystalle des Waldhofer Spiegelglases werden als Tridymit u. Wollastonit durch Röntgenogramme identifiziert. (Ztschr. f. techn. Physik **7**. 278—82. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) SALMANG.

C. J. Smithells, *Mitteilung über die Entglasung eines Blei-Boratglases.* Durch Ätzung von solchen Gläsern, die u. Mk. keine Entglasungsprodukte zeigten, ließen sich schöne Krystalle entwickeln. Sie bestehen wahrscheinlich aus $PbO \cdot 3\,B_2O_3$. (Journ. Soc. Glass Technology **10**. 145—48. Wembley, General Electric Co.) SALM.

W. W. Coblentz und **A. N. Finn**, *Ein nicht aktines Kobaltblauglas.* Es wird dargestellt durch Einführung von Ce u. 0,1% CoO in ein gewöhnliches Soda-Klakglas. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 423—25. Bur. of Stand.) SALMANG.

Georg Jaeckel, *Über einige neuzeitliche Absorptionsgläser.* Es werden ultraviolettdurchlässige weiße u. farbige Gläser u. deren Anwendungsgebiete beschrieben. Es wird auf die Fluorescenz der Absorptionsgläser in schwarzem ultraviolettem Licht aufmerksam gemacht. Die Fluorescenzfarbe u. die Absorptionsgrenze der gelben Cd-Sulfidgläser verschiebt sich bei weiterem Anlassen nach den langen Wellen, was auf ein Wachsen der färbenden Kolloide zurückgeführt wird. (Ztschr. f. techn. Physik **7**. 301—04. Berlin.) SALMANG.

E. Voit, *Die optischen Flintglasschmelzen von Fraunhofer.* Die Aufzeichnungen FRAUNHOFERS u. UTZSCHNEIDERS ergeben ein Bild von der Zus. des Gemenges, von dem Schmelz- u. Rührversuchen u. dem Ausfall der Flintglasschmelzen FRAUNHOFERS. Man ersieht aus ihnen, wie FRAUNHOFER bis zu seinem Tode mit verschiedenen techn. Schwierigkeiten bei der Durchführung der Glasherst. u. stark schwankender Ausbeute an einwandfreiem opt. Glase (trotz vielfacher Verbesserungen) zu kämpfen hatte. (Ztschr. f. techn. Physik **7**. 246—52.) SALMANG.

Th. Schauer, *Quarzsand und Stückenquarz, zwei verschiedene mineralogische Modifikationen.* Deutsche Krystallsande wandeln sich beim Brennen viel schwerer in Cristobalit um als norweg. Quarz. Die Löslichkeit von Cristobalit, Stückenquarz u. Krystallsand in HF verhielt sich bei bestimmten Bedingungen wie 2,6 : 55,6 : 70,6. Der Transparenzunterschied dieser Stoffe in Porzellan beruht also nur auf der größeren Löslichkeit des umgewandelten Cristobalits in der Feldspatschmelze. Werden Sand u. Stückenquarz geschmolzen u. dann bei 1470° in Cristobalit umgewandelt, so verhalten sie sich gleich. Dabei ist schnelles Abschrecken des so gebildeten Glases der Umwandlung günstig. Vf. hält den langsam aus der Schmelze abgekühlten Quarz für β-Quarz, den er für schwerl. hält u. der in den deutschen Sanden vorliegt. Den schnell abgekühlten Quarz hält er für α-Quarz, wie er im Stückenquarz angeblich vorliegt. Dieser soll sich leichter umwandeln wie der β-Quarz. (Sprechsaal **59**. 473—75.) SALMANG.

S. E. Hemsteger und **W. C. Stief**, *Die Verwendung von Georgia- und Nord-Karolinakaolinen in einer Semiporzellanmasse.* (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 444—45. Mt. Clemens [Mich.], Mt. Clemens Pottery.) SALMANG.

Ladislaus von Putnoky, *Mitteilung über Steatitporzellane.* Steatitkörper aus reinem Pulver erfordern 1450° Brenntemp., mit 15—30% Ton u. mit W. kann schon bei 1200—1300° ein dichter Scherben erbrannt werden. Diese Körper haben gegenüber Porzellan billigere mechan. Aufbereitung, geringere Brenntemp., geringe Schwindung u. große Elastizität. Zwischen reinen Steatitmassen u. den Steatitporzellanen lassen sich sämtliche Übergänge herstellen. (Chem. Rundschau Mitteleuropa u. Balkan **3**. 66—69.) SALMANG.

Alex von Baranoff, *Über die Plastizität des Tones.* Theoret. Unters. einiger allgemein-plast. Spannungsgleichgewichte auf mathemat.-mechan. Wege. (Ztschr. f. techn. Physik **7**. 76—84. 191—96. Göttingen, Univ.) SALMANG.

Hermann Salmang, *Die Rolle des Wassers bei der Verformung der Tone. Unter Mitarbeit von* **Alfred Becker**. Durch Verformung von Kaolin mit Fll. verschiedener Zus. wird gezeigt, daß er nur mit solchen Fll., die Säure- oder Hydroxylgruppen (Säuren u. Alkohole) enthalten, bildsam wird. Das W., das beide Gruppen enthält (H, OH), dürfte also nur durch seine chem. Natur wirken, Kohlenwasserstoffe z. B. machen nicht bildsam. Fll. können außer durch ihre chem. Natur auch durch ihre Viscosität Tone bildsam machen. Massen, die weniger gut bildsam werden, z. B. Steatit u. Glimmer in feinster Verteilung, zeigen dieselben Erscheinungen wie Kaolin, nur in schwächerem Maße. Bei ihnen tritt daher der Einfluß der Viscosität stärker hervor. Beim Graphit, der keinerlei chem. Affinitäten besitzt, machen nur noch viscose Fll. bildsam. Damit ist bewiesen, daß sich bei der Verformung von Tonen u. Kaolinen chem. Vorgänge abspielen. (Sprechsaal **59**. 389—90. Aachen.) SALMANG.

O. Kallauner, *Dolomitische Bindemittel.* Beschreibung der Eigenschaften u. Anwendung dieser Bindemittel, die Vf. in 4 Gruppen einteilt: dolomit. Mg-Bindemittel, wirkliche dolomit. Kalke, gemischte dolomit. Kalke u. dolomit. Zemente. (Zement **15**. 338—39.) SALMANG.

H. Nitzsche, *Die Berechnung der Rohmehlmischung für Zement.* (Zement **15**. 352—54.) SALMANG.

Hans Kühl, *Reduzierender Brand und Farbumschläge bei der Sinterung des Portlandzementklinkers.* (Nach Versuchen von **Wilhelm Adam**.) Durch Reduktionsmittel können die Fe-Verbb. des Portlandzementes bis zu Metall reduziert werden. Die gelben, braunen u. roten Färbungen des Klinkers sind nicht auf Red. zurückzuführen. Im sinternden Klinker ist das Fe_2O_3 frei, da die Ferrite oberhalb 1400° zerfallen. Der Bestand an Fe_2O_3 ist nur durch schnelles Abkühlen bedingt, bei langsamer Kühlung entstehen die Ferrite. Werden sie nicht gebildet, so färbt das Fe_2O_3 die M. an. (Zement **15**. 456—58.) SALMANG.

Albert Hauenschild, *Über die Korngröße des Portlandzementmehles und den Einfluß derselben auf die Hydrationsgeschwindigkeit.* Die chem. Analyse zeigt, daß sowohl die Sulfate des Klinkers, als auch der zwecks Regulierung der Abbindezeit zugesetzte Gips sich in den feinsten Fraktionen anreichern. Die Korngrößen des Zementes unterscheiden sich sonst nur durch den Glühverlust, der bei den feinsten Fraktionen am größten ist u. mit zunehmender Korngröße abnimmt. Die Abbindezeit wird mit zunehmender Feinheit geringer. Das Litergewicht vermindert sich erheblich mit der Zunahme der Feinheit der Zemente. Die Raumbeständigkeit wird durch feine Mahlung gehoben. Die höchsten Festigkeiten wurden bei Korngrößen von zwischen 19,7 μ u. 36,3 μ erreicht. Das Staubfeine mit einer Korngröße von unter 7 μ zers. sich durch das W. der Luftfeuchtigkeit u. der CO_2 bald nach der Mahlung u. ergibt daher nicht, wie angenommen werden könnte, die höchsten Festigkeiten. Die Hydratation erfolgt durch Einw. des W. auf die Oberfläche der Körnchen, ihre Geschwindigkeit steigt mit der Abnahme der Korngröße. Körnchen unter 15—18 μ hydratisieren vollständig, d. h. es werden nahezu alle Klinkermineralien verändert. Größere Körnchen hydratisieren nur teilweise. Die Geschwindigkeit der Hydratation hängt auch mit der Beschaffenheit u. der chem. Zus. der Klinkermineralien zusammen. Alit hydratisiert wesentlich schneller als die anderen Klinkermineralien. Die Hydratation hängt auch von der Größe der Klinkerkrystalle ab. So hydratisiert ein einheitlicher Krystall von 15 μ Durchmesser rascher, als ein gleich großes Körnchen, das aus verschiedenen Klinkermineralien zusammengesetzt ist. (Zement **15**. 453—56. 469—71. 488—92.) SALM.

Karl Goslich, *Calciumsulfat als Verzögerer der Bindezeit von Portlandzement.* Beim Mahlen der Rohklinker werden die Tempp. der Umwandlung des Doppelhydrats in das Halbhydrat erreicht. Man kann also durch Regelung der Temp. des Mahlguts die B. des Halbhydrats nach Belieben bewirken oder verhindern. (Tonind.-Ztg. **50**. 995—96. Wien.) SALMANG.

Frederick Greenbaum, *Über eine neue billige Zementart für Fußboden und Wandauskleidungen.* Durch Zumischung verschiedener Füllmittel zu Sorelzement können gut abbindende Zemente erhalten werden. Nur die Zemente, die 3 Füllstoffe enthielten, waren wasserfest. Gute Zemente haben eine Bruchstärke von 30 kg/qcm. (Chem.-Ztg. **50**. 409—10.) SALMANG.

Otto Graf, *Untersuchungen über das Schwinden und Quellen von Zementmörtel bei Verwendung von Zementen verschiedener Mahlung und verschiedener Herkunft.* Eingehende, durch Diagramme u. große Zahlentafeln belegte Unterss. (Zement **15**. 459—61. 475—77. Stuttgart, Techn. Hochsch.) SALMANG.

C. W. Carstens, *Zur Mineralogie einiger in Alzementklinkern auftretenden Kalkaluminate.* Eingehende mineralog. Beschreibung von $CaO \cdot Al_2O_3$ u. $3CaO \cdot 5Al_2O_3$. (Zement **15**. 335—38. Trondhjem.) SALMANG.

Kurt Nehring, *Über Zerstörungen von Zementdrainrohren in Mineralböden.* Durch Analysen von *Zement*drainrohren verschiedenen Alters (Tabellen im Original) wurden die Vorgänge beim Abbinden u. Erhärten von Beton untersucht. Durch Einw. der CO_2 der Luft werden zuerst das freie $Ca(OH)_2$ abgebunden, dann die Ca-Aluminate u. zum Schluß die Silicate zers., wobei die sich abscheidende SiO_2 in unl. Zustand übergeht. Durch die starke Erhöhung des Gehaltes an $CaCO_3$ auf über 75% wird die Angreif-

barkeit des Betons stark erhöht. — In 2 Fällen von Zerstörungen von Zementdrainrohren in Mineralboden wurde als Ursache die aggressive CO_2 des Grundwassers festgestellt. In einem Fall tritt vielleicht noch eine Wrkg. von Mg-Verbb. hinzu. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 883—87. Königsberg i. Pr., Univ.) JUNG.

P. Budnikow, *Zur Frage der Herstellung von Anhydritzement.* Unter Mitarbeit von **M. Levin**. Anhydrit wurde mit bas. u. sauren Stoffen zusammen erhärten gelassen u. die Zugfestigkeit geprüft. Sie war am größten bei Zusatz von 2°/₀ $NaHSO_4$ oder $KHSO_4$. (Tonind.-Ztg. **50**. 1009—11. Charkow [Rußl.], Technol. Inst.) SALM.

—, *Stehmannsche Brennmethode für Drehöfen.* Man brennt mit der theoret. ererforderlichen Luftmenge, womit man 20°/₀ Brennstoff spart. Zu diesem Zweck erfolgt die Austragung der Klinker unter Luftabschluß. (Zement **15**. 519—20.) SALM.

H. Hälbig, *Neuzeitige Kalkbrennöfen. Unter besonderer Berücksichtigung ihrer Beheizung.* Schilderung des gasgefeuerten Schachtofens mit Luftvorwärmung. Die Gaszufuhr erfolgt etwa in $^1/_4$ der Höhe des Schachtes. Im unteren Viertel wärmt sich die Luft vor. (Tonind.-Ztg. **50**. 740—42.) SALMANG.

Wallace A. Gilkey, *Calcinierungsverlauf von Kalkstein.* Der Calcinierungsverlauf von Kalkstein wird vor allem beeinflußt durch die CO_2-Konz. in der Ofenatmosphäre. In geschlossenem System betrug die Calcinierungsgeschwindigkeit bei gewöhnlichem Druck infolge des CO_2-Überschusses nur 40°/₀ von der in offenem System bei Luftüberschuß. Der Zerfall der Kalksteinstücke beginnt bei 570°, Optimum bei 650°, Calcinationsoptimum bei 900—1000°. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 727—28. Stanford [Calif.].) GRIMME.

E. H. Schulz, *Feuerfeste Stoffe für die Eisen und Metall erzeugende Industrie.* (Vgl. auch Stahl u. Eisen **45**. 1733; C. **1926**. I. 765.) (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70**. 408 bis 410. Dortmund.) SALMANG.

Franz Kanhäuser, *Theoretische Betrachtungen über feuerfeste Baustoffe, besonders Schamottewaren.* Eingehende Ausführungen über die Anforderungen an feuerfeste Baustoffe, die Beanspruchung im Betriebe, ihr Gefüge, die Vorgänge beim Brennen, die Unters. des Scherbens. (Sprechsaal **59**. 370—76. Chodau b. Karlsbad.) SALM.

W. Pechtold, *Zur Beurteilung von Schamottematerialien.* Angaben über Struktur, Längenabmessungen, Druckerweichung, Verh. bei der Abschreckung, Angriff durch Chemikalien bei einmal u. zweimal gebrannten Steinen. (Sprechsaal **59**. 376—78.) SALM.

T. Liepus, *Zirkallit als Schutzmittel für Schamottesteine.* Zirkallit ist ein zirkonhaltiges *Anstrichmittel*, das sich als Schutzmittel gegen Feuergase u. Schlacken bewährt hat. (Sprechsaal **59**. 405—06.) SALMANG.

Friedrich Huth, *Die Herstellung des Gasbetons.* Gasbeton wird durch Mischung von 40 Zement, 60 Schieferkalk u. einer geringen Menge Al-Pulver bereitet, das H_2-Gas entwickelt u. so den Stein porig macht. Der Schieferkalk wird durch Mischen von 1 Teil gebranntem Kalk u. 2 Teilen Schieferasche bereitet u. fein gemahlen. Der Stein ist von feinen Poren durchsetzt, hat eine geringe Wärmeleitfähigkeit, geringes Gewicht u. kann gesägt werden. Wegen seiner mäßigen Druckfestigkeit wird er am besten nicht an hoch belasteter Stelle verwandt. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. **66**. 1003—04.) SALMANG.

Otto Graf, *Beton bestimmter Widerstandsfähigkeit.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70**. 411—14. Stuttgart.) SALMANG.

Th. Menken, *Fehlerhafte Betonbereitung bei Verwendung von hochwertigem Portlandzement.* Das Raumgewicht hochwertiger Portlandzemente schwankt von 0,95 bis 1,10 kg/l. Durch Nichtbeachtung dieser Tatsache können schwere Mißgriffe erfolgen. (Beton u. Eisen **25**. 199—201. Magdeburg.) SALMANG.

Schmidt, *Betonhärtung mittels Kieselfluorid.* Angaben über die Schleifhärte von Beton mit u. ohne Kieselfluorid. Die Härtesteigerung ist außerordentlich u. beruht

auf Flußspatbildung. Ein so imprägnierter Beton ist als Baustoff in fließendem Gewässer u. für Straßen besonders geeignet. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70**. 377—78.) SALM.

S. Schmidt, *Die Betonhärtung mittels Kieselfluorids und ihre Bedeutung für die Textilindustrie.* Vf. empfiehlt die Betonfußbodenhärtung mit *Tuturol*, wodurch die in der Textilindustrie so schädliche Kalkstaubentw. vermieden wird. (Ztschr. f. ges. Textilind. **29**. 399—401. Hamburg.) BRAUNS.

Haegermann, *Der Einfluß des Feuchthaltens von Mörtel und Beton in den ersten Tagen der Erhärtung auf die Zugfestigkeit.* An Normenzugprobekörpern von 70 cm wurde der Einfluß des Feuchthaltens in den ersten Tagen der Erhärtung auf die Zugfestigkeit nach 12-jähriger Luftlagerung untersucht. Um die volle Erhärtungsenergie des Zementes auszunutzen, ist genügend langes Feuchthalten des Betons erforderlich. Bei einer Außentemp. von etwa 15° soll der Beton mindestens 3 Tage lang feucht gehalten werden, längeres Feuchthalten ist von Vorteil. Die Dichte der Betonmasse unterstützt das Feuchthalten, indem sie der Austrocknung größeren Widerstand entgegensetzt. (Zement **15**. 515—16. Karlshorst.) SALMANG.

Ed. Donath, *Beiträge zur Mörtelchemie.* Unters. von Mörteln von Bauwerken verschiedener Jahrhunderte. (Tonind.-Ztg. **50**. 744—46. Brünn, Deutsche Techn. Hochschule.) SALMANG.

H. Burchartz, *Etwas über Mörtelsande.* Vergleich von Normensand mit Rheinsand, der aber durchaus kein einheitliches Material darstellt. Er sollte nur nach vorheriger Prüfung verwandt werden. Der Dichtigkeitsgrad allein ist nicht für dessen Güte maßgebend. Steinmehl, das nicht hydraulisch wirksam ist, sollte nur mit Vorsicht gebraucht werden. (Zement **15**. 356—59. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt.) SALMANG.

W. Melzer, *Koksofenzerstörungen und ihre Ursachen.* Die Hauptursachen für die Steinzerstörungen liegen in der Zusammensetzung des Steins, der Beschaffenheit der Oberfläche, der Art der Mauerung u. des Mörtels. Eine an der Koksseite gefundene Anreicherung an Alkalien wird auf Einlagerung an Koksasche u. von Salzen aus den Kohlenwaschwässern geschoben. (Tonind.-Ztg. **50**. 991—92. Bremen.) SALMANG.

W. E. S. Turner, *Der Angriff von Arsenverbindungen auf feuerfestes Schamottematerial. Diskussion von D. J. Mc Swiney.* Vf. widerspricht der von MC SWINEY geäußerten Meinung, daß Arsenik die Wannenblöcke angreift. Ein solcher Angriff könne nur bei übermäßigem Arsenikgebrauch oder bei zu hohen Tempp. eintreten. Entgegnung von MC SWINEY. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 412—22. Sheffield, Univ.) SALMANG.

H. Burchartz, *Die Ursachen des Rissigwerdens von Steinholzfußbodenbelag.* Steinholzbelag wird vor Rissigkeit dadurch bewahrt, daß man ihn durch eine Unterlage von Papier oder Öl etwas beweglich macht, da Festhaften an der Unterlage zur Rissebildung führt. Steinholz sollte nicht in Räumen verlegt werden, in denen dauernd stark geheizt wird oder durch die w. trockene Luft streicht. (Zement **15**. 497—98. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt.) SALMANG.

Fritz Friedrichs, *Eine einfache Methode zur Erkennung chemisch minderwertiger Gläser.* (Glas u. Apparat **7**. 123. — C. **1926**. II. 483.) SALMANG.

W. Ewald, *Über einen neuen Spannungsprüfer für Glas.* (Sprechsaal **59**. 413 bis 414.) SALMANG.

W. Geilmann, *Der Nachweis des Cadmiums und Arsens in Gläsern.* Die Methode beruht auf der von BIEWEND (Berg- u. hüttenmännische Ztg. **61**. 401—03. 413—16. 425—28 [1902]) angegebenen Austreibung des Cd durch Na-Oxalat im einseitig geschlossenen Glasrohr. Es schlägt sich an den kälteren Stellen als schwarzes Sublimat nieder. Bei Anwendung von 0,1 g Substanz sind noch 0,0025% Cd im Glas sowohl, wie in ZnO sicher nachweisbar. Das Verf. gestattet, im mikrochem. Maßstab angewandt, in 2 mg Substanz noch 0,1% Cd zu bestimmen. Das gleiche Verf. erlaubt den Nachweis

von As im Glas. In 0,1 g lassen sich noch 0,0025% feststellen. (Glastechn. Berichte **4**. 92—97. Hannover, Techn. Hochsch.) SALMANG.

W. Mylius, *Über die Jodeosinprobe an Glaspulver.* Angabe einer Apparatur zur Prüfung. Eintragung einiger Gläser der hydrolyt. Klassen 1, 2 u. 3 in ein Koordinatensystem nach ihren für 1 qm Bruchfläche u. an 0,15 ccm Glaspulver während der Minutenprobe bestimmten Jodeosinwerten ergab annähernde Anordnung längs einer durch den Mittelpunkt gehenden Geraden. Mit Hilfe dieser Geraden ließ sich für einige verwitterte Glaspulver die Verwitterungsalkalität aus den Pulverwerten mit annähernder Genauigkeit auf der Abszisse ablesen. Umgekehrt kann man nach diesem Verf. auch die Glasoberfläche berechnen. Bei Gläsern höherer Alkalitäten müßten noch feinere Glaspulver genommen werden. (Sprecdsaal **59**. 327—31. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) SALM.

H. Schulz, *Über die Lichtzerstreuung bei Gläsern und ihre Messung.* (*Bericht über gemeinsam mit* **M. Pirani** und **H. Schönborn** *ausgeführte Versuche.*) Ausführungen über die Intensitätsverteilung bei natürlichen Oberflächen, Lichtstreuung in trüben Gläsern in Abhängigkeit vom Ausstrahlungswinkel u. der Wellenlänge, Verteilung der Leuchtdichte von Trüb- u. von Mattgläsern bei senkrechtem Lichteinfall. Eine Einteilung der Trübgläser u. der oberflächenmattierten Gläser in 6 Klassen wird gegeben. Beschreibung eines *Trübungsmessers* u. eines App. zur Feststellung der Lichtzerstreuung. (Glastechn. Berichte **4**. 81—92. Berlin.) SALMANG.

—, *Quantitatives über Lichtdurchlässigkeit von Rohgläsern.* Die Lichtdurchlässigkeit von *Glas* wurde so bestimmt, daß ein zylindr. Hohlraum, dessen Innenwände neutral grau waren, einerseits durch das Glas, andererseits durch ein lichtempfindliches Papier abgeschlossen wurde. Die Belichtungsstärke der verschiedenen Papiere wurde verglichen. Bei gerippten Gläsern ist die Durchlässigkeit am größten, wenn die geriffelte Fläche an der Innenseite ist. Angaben über Durchlässigkeit verschiedener Gläser. (Sprechsaal **59**. 333—36.) SALMANG.

V. W. Boeker, *Untersuchung über Emailliertone.* Die Wrkg. eines Tones ist abhängig von der Zus. der Email. Die Schlämmprobe allein kann nicht zur Beurteilung genügen. Die Kenntnis der Art u. der Menge der Verunreinigungen des Tons ist unerläßlich. Organ. Beimengungen mit Ausnahme von Kohle u. Lignit sind unschädlich. Der Kalkgehalt des Tons darf 0,5% nicht übersteigen, da er zur Blasenbildung führt. Die Güte u. der Glanz des Emails nimmt mit zunehmender Porigkeit, die der Ton bei 1000° hat, ab. Die Festigkeit u. die Widerstandsfähigkeit gegen Temp.-Wechsel wird durch den Ton weitgehend beeinflußt. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 399—11. Urbana [Ill.], Ceramics Building.) SALMANG.

Kallauner und **J. Simane**, *Ergebnisse der Normenprüfungen tschechoslowakischer Portlandzemente in den Jahren 1920—1923.* (Zement **15**. 403—04.) SALMANG.

Hans Kühl und **Fritz Klasse**, *Die Schnellbestimmung des Kalkes in Zementen und Zementrohstoffen.* Bei zersetzlichen Körpern wie bei Klinkern kann man CaO u. MgO als Sulfate zur Wägung bringen. Man schließt das Mehl mit Schwefelsäure u. mit Ammonbisulfat auf. Das Verf. versagt bei Schlacke, die unvollkommen aufgelöst wird. Durch Lösung derselben in konz. HNO_3 kann man CaO u. MgO als Nitrate wägen. CaO allein wird zweckmäßig durch Titration als Oxalat bestimmt. (Zement **15**. 385—88. Berlin, Techn. Hochsch.) SALMANG.

H. Richarz, *Die Schnellbestimmung des Kalkes in Rohmehlen und Zementen, die Hochofenschlacke enthalten.* (Zement **15**. 407—08.) SALMANG.

Wm. Lerch und **R. H. Bogue**, *Bestimmung von ungebundenem Kalk in Portlandzement.* Bei der Best. von freiem CaO in Zement gaben alle die Methoden falsche Werte, welche mit W. oder verd. Säuren arbeiten, da diese Umsetzungen in der Zementmasse hervorrufen. Brauchbare Werte liefern die mkr. Methoden. Vff. arbeiten wie folgt: 1 g Zement wird in einem Kolben mit 25—30 ccm absol. A., 5—6 ccm Glycerin u. 8—10 Tropfen Phenolphthaleinlsg. (0,2 : 100) zum Sieden erhitzt u. heiß mit 0,2-n.

Ammoniumacetatlsg. titriert, bis die Rotfärbung einige Minuten verschwunden bleibt. Das gebildete NH_3 entweicht aus der h. Lsg. u. stört die Titration nicht. Die Methode gibt gut übereinstimmende Werte. Anwesenheit von MgO stört nicht. An Stelle von absol. A. kann auch absol. denaturierter A. benutzt werden. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 739—43. Washington [D. C.].) GRIMME.

Otto Bartsch, *Fehlerquellen bei der Bestimmung der Druckerweichungstemperatur feuerfester Baustoffe.* Vf. tritt für die Temp.-Messung durch den hohlen Druckstempel nach STEGER-ENDELL ein. Er verlangt Vorbrennen des Prüfkörpers auf 1450° zur Beseitigung der Nachschwindung. Der Prüfkörper muß inmitten der Zone der Höchsttemp. liegen. Gleichmäßige Erweichung gibt sich durch faßartige Aufbauchung des Körpers kund. Vf. fordert Einführung von Normalkörpern für den Erweichungsversuch nach Vorbild der Segerkegel. (Sprechsaal **59**. 311—13.) SALMANG.

H. Kohl, *Das keramische Viscosimeter nach Dr. Kohl unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung für die feuerfeste Industrie.* Die Bruchfestigkeit des gegossenen Scherbens ist doppelt so groß wie die des geformten. Die Eignung von Gießmassen kann durch deren Prüfung in einem vom Vf. angegebenen Viscosimeter vorgenommen werden. (Feuerfest. **2**. 53—55. Meiningen, Labor. d. Forschungsges. Ver. Porzellanfabr.) SALMANG.

Ohio Brass, Co. Mansfield, übert. von: **Arthur O. Austin**, Barberton, V. St. A., *Pasten für die Herstellung keramischer Gegenstände.* Die Rohstoffe werden zunächst auf trockenem Wege von Verunreinigungen u. Bestandteilen ungeeigneter Größe befreit u. dann in dicht verschlossenen, evakuierten Räumen mit der erforderlichen Menge W. bei etwa 80° gemischt. Soll durch nachträgliches Evakuieren eingeschlossene Luft entfernt werden, so ist ein entsprechender Überschuß von W. zu verwenden. Die beim üblichen Verf. verwendeten g r o ß e n Überschüsse von W. u. das zeitraubende Absitzenlassen werden vermieden. (**A. P. 1 589 617** vom 1/3. 1923, ausg. 22/6. 1926.) KÜHLING.

Otto Kell, Des Moines, V. St. A., *Kunstmarmor und Kunststeine.* Mischungen von 2 Teilen Keenes Zement u. 1 Teil SiO_2 oder Marmorpulver werden mit einer h. wss., gegebenenfalls Zucker enthaltenden Lsg. von $KClO_3$ vermischt, die M. in Formen gegossen u. gegebenenfalls geadert. (**A. P. 1 590 523** vom 26/6. 1924, ausg. 29/6. 1926.) KÜHLING.

Government and People of the United States of America, übert. von: **Edwin C. E. Lord**, Washington, V. St. A., *Wasserfeste Zementgegenstände.* Zementgegenstände werden mit einer Lsg. von Kolophonium u. Paraffin in Leuchtöl bedeckt. (**A. P. 1 589 650** vom 14/12. 1925, ausg. 22/6. 1926.) KÜHLING.

Herman T. Briscoe und **Frank C. Mathers**, Bloomington, V. St. A., *Brennen dolomitischer Kalksteine.* Das Brennen erfolgt unter Zusatz von 0,6°/$_0$ eines Alkalimetallsalzes, besonders NaCl, in Substanz oder 10°/$_0$ig. wss. Lsg. Die Erzeugnisse lassen sich leichter pulvern als ohne Zusatz von Alkalimetallsalz erbrannte. (**A. P. 1 588 253** vom 14/7. 1925, ausg. 8/6. 1926.) KÜHLING.

Anaconda Sales Co., übert. von: **Julius H. Gillis**, Elizabeth, V. St. A., *Herstellung von Schindeln, Ziegeln o. dgl. zur Dachbedeckung.* Ein asphalthaltiger Grundkörper wird durch Bürsten, Zerstäuben oder Tauchen mit einer dünnen, gleichmäßigen Schicht einer gesätt. Lsg. von Asphalt in CCl_4 oder einer wss. Emulsion von Asphalt bedeckt, auf diese eine gleichmäßige dünne Schicht eines fein gepulverten, elektr. leitenden Stoffes, wie Metallpulver oder besser Graphitpulver aufgebracht u. die M. elektrolyt. mit einem Metallbelag, vorzugsweise von Kupfer, versehen. Die Erzeugnisse sind wetterfest, leiten die Wärme schlecht u. sind verhältnismäßig billig. (**A. PP. 1 589 636** vom 23/7. 1923 u. **1 589 637** vom 9/11. 1923, ausg. 22/6. 1926.) KÜHLING.

Curt Platzmann, Berlin-Schöneberg, *Herstellung feuerfesten Betons*, 1. dad. gek., daß der Zement mit Al_2O_3 enthaltenden Zuschlägen u. mit solchen Stoffen gemagert wird, welche l., von dem freien CaO des Zements zu Kalksilicaten bindbare SiO_2 enthalten, wobei die Zusatzstoffe in Sand- oder Kieskorngröße, die l. SiO_2 enthaltenden Zusatzstoffe in einer dem Bindemittel wesentlich gleichen Mahlfeinheit zugesetzt werden. — 2. dad. gek., daß der Zement mit tonerdehaltigen Zuschlägen, wie zerkleinerter Schamotte oder zerkleinerten Ziegelsteinen u. mit Stoffen vulkan. Ursprungs (Phonolith, Traß, Cernolit usw.) oder künstlich erzeugten Stoffen (Sistoff oder Ziegelmehl) gemagert wird, die einen hohen Brennprozeß durchgemacht haben. — Z. B. wird ein Gemisch von 1 Teil Zement, $^1/_3$ Teil Traß u. $^2/_3$ Teil Schamotte verwendet. (**D. R. P. 430 873** Kl. 80b vom 17/12. 1922, ausg. 22/6. 1926.) KÜHLING.

Karl Gustav Hauhart, Rüschlikon, Schweiz, *Mörtelschicht als Unterlage für organisch schmelzbare Überzüge*, hauptsächlich solche von Behältern aus Beton, dad. gek., daß der Mörtel aus einem Gemisch von Zement u. Graphitteilchen gebildet ist. — Der Mörtel besitzt ein großes Wärmeaufnahmevermögen. Asphaltüberzüge haften gut an aus dem Mörtel hergestellten Behälterwänden. (**D. R. P. 430 993** Kl. 80b vom 10/1. 1925, ausg. 23/6. 1926.) KÜHLING.

Rekord-Cement-Industrie G. m. b. H., Frankfurt a. M., und **Oskar Tetens**, Oerlinghausen, *Herstellung eines hydraulischen Bindemittels aus Ölschiefer und Kalkstein* usw. nach Patent 427801, dad. gek., daß das entfallende gebrannte Gut mit dem gleichfalls erhaltenen Schwelwasser unter Gewinnung von NH_3 in einem geschlossenen Raum gelöscht wird. — Die Gewinnung des im Schwelwasser enthaltenen NH_3 erfolgt fast kostenlos. (**D. R. P. 429 651** Kl. 80b vom 10/12. 1922, ausg. 1/6. 1926. **Zus. zu D. R. P. 427801; C. 1926. II. 100.**) KÜHLING.

Arthur Loessin, Charlottenburg, *Herstellung von keramischen Erzeugnissen aus Schlick*, 1. dad. gek., daß der Schlick, nachdem ihm etwa die Hälfte seines natürlichen Wassergehalts entzogen ist, in einer Knetmaschine unter Zusatz von Glaubersalz u. gegebenenfalls Sand durchgeknetet wird, hierauf geformt u. alsdann mindestens e i n e m Vorbrand bei etwa 400—450° unterworfen u. wieder abgekühlt wird, bevor er fertig gebrannt wird. — 2. Herst. von Klinkern nach Anspruch 1, dad. gek., daß die aus dem vorbearbeiteten Schlick geformten Steine einem zweimaligen Vorbrand bei etwa 400—450° u. Wiederabkühlung unterworfen werden, bevor sie fertig gebrannt werden. — Zur Herst. von Pflastermaterial bezw. Emaillierpulver wird bei 1300°, zur Herst. einer Kunstgußmasse bei 1350—1400° fertig gebrannt. (**D. R. P. 431 302** Kl. 80b vom 2/10. 1925, ausg. 3/7. 1926.) KÜHLING.

Le Roy Himes Minton, Metuchen, V. St. A., *Herstellung rauher Fußbodenplatten.* Die üblichen Rohstoffe zur Herst. von Fußbodenplatten u. dgl., z. B. Mischungen von Feldspat, Sand u. Ton, werden mit 20—80% Rutil versetzt u. dann in üblicher Weise auf Platten verarbeitet. (**A. P. 1 589 411** vom 24/8. 1925, ausg. 22/6. 1926.) KÜ.

Leon Louis Cailloux und **Louis Cailloux**, Montreal, Kanada, *Bodenbelag*, bestehend aus abgebundenen Mischungen von Asbest, Korkmehl, MgO, $MgCl_2$, Talkum u. wenig $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Die Mengenverhältnisse der Bestandteile wechseln nach dem gewünschten Härtegrad der Erzeugnisse. (**A. P. 1 587 938** vom 28/11. 1924, ausg. 8/6. 1926.) KÜHLING.

Urbain Chaudeysson und **Jean Massoulier**, Frankreich. *Bindemittel, Baustoffe o. dgl.* Feuchter, fein gemahlener Dolomit wird mit einer gleichfalls fein gepulverten Mischung von gerosteten Eisenspänen u. Eisensulfid oder Eisenerz oder mit Holzmehl oder Oliventrestern gemischt u. die Mischung als Bindemittel, Verputzmittel, zur Herst. von *Ziegeln* o. dgl. verwendet. (**F. P. 606 289** vom 24/7. 1925, ausg. 10/6. 1926.) KÜHLING.

Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Wilhelm Harnickell**, Ablaña, Spanien, *Einrichtung zur Prüfung der Bindezeit von Zement*, dad. gek., daß

an ein oder mehrere galvan. Elemente, die durch Zus. einer aus dem zu prüfenden Zement unter Zusatz von W. hergestellten M. mit 2 elektr. leitenden Körpern aus verschiedenem Material, vorzugsweise registrierende Spannungsmesser angeschlossen sind, wobei die Bindezeit des Zements aus dem Auftreten von schnell erfolgenden Spannungsänderungen (Knicken in der Registrierkurve) ermittelbar ist. — Als Spannungsmesser wird ein registrierender Vielfachschreiber verwendet. (**D. R. P. 430 768** Kl. 80b vom 15/2. 1925, ausg. 26/6. 1926.) KÜHLING.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

P. Vageler, *Moderne Erzaufbereitung.* Beschreibung der Geschichte der Erzaufbereitung u. Behandlung der Schwimm- u. Schwimmschaumaufbereitung. (Umschau **30**. 574—78.) ENSZLIN.

Th. Hoffmann, *Der heutige Stand des säurefesten Eisens.* Besprechung der Metallographie der *Fe-Si-Legierungen*, ihrer Eigenschaften, Beschreibung einer Reihe von App. aus säurefestem Guß u. Besprechung säurefester Legierungen anderer Zus. (Chem. Apparatur **13**. 69—70. 77—79. 103—06. 139—40. 152—54. Wittenberg.) JUNG.

Samuel Daniels, *Über Gußlegierungen von Aluminium, welche Kobalt enthalten.* (Vgl. Ind. and Engin. Chem. **18**. 393; C. **1926**. I. 3428.) Vf. hat Al-Co-Legierungen mit steigenden Co-Gehalte (0,5—10%) hergestellt u. diese auf ihre Eigenschaften geprüft. Es ergab sich, daß ein höherer Co-Gehalt als 0,5% eine größere Erstarrungskontraktion hervorruft u. daß bei einem Gehalt von über 1% Co krystallin. Bruch eintritt. Die Dehnbarkeit wird durch Co-Zusatz ungünstig beeinflußt. Al-Co-Legierungen widerstehen besser der Korrosion als Al-Cu-Legierungen. Der eutekt. Punkt der hypothet. Verb. Al-$Al_{13}Co_3$ scheint bei 0,6% Co zu liegen. — Eine Legierung aus 95% Al, 4% Cu- u. 1% Co hat gute Dehnbarkeit, schrumpft aber sehr beim Erstarren. Zugabe von 1% Si hebt die Schrumpfung auf. Im Original Schrumpfungsbilder von Legierungen mit verschiedenem Co-Gehalte. (Ind and Engin. Chem. **18**. 686—91. Dayton [Ohio].) GRIMME.

Tomimatu Isihara, *Eine weitere Untersuchung des Zustandsdiagrammes Aluminium-Zink.* Vf. führte eine Reihe von Unters. aus, um das von ihm aufgestellte Diagramm Al-Zn, das mit Verss. anderer in gewissem Widerspruch steht, zu stützen. Die Verss. erstreckten sich auf die Längenänderung der Legierungen beim Altern, die Shore-Härte, den Alterungseffekt selbst u. die mkr. Betrachtung. (The Science Reports of the Tôhoku Imp. Univ. **15**. 209—24. Sendai [Japan].) LÜDER.

Tomimatu Isihara, *Eine weitere Untersuchung des Zustandsdiagrammes Kupfer-Zinn.* Vf. hat einige Umwandlungen im System Cu-Sn dilatometr., mkr. u. auf ihre Härte untersucht. Die B. der Krystallart β aus α u. δ ist mit einer Abnahme des Vol. u. einer Erhöhung der Härte verbunden. Die B. von γ aus η u. δ wird von einer Volumenzunahme u. Verminderung der Härte begleitet. Bei den Umwandlungen von α in α' u. von ε in ε' treten keine Volumenänderungen ein. (The Science Reports of the Tôhoku Imp. Univ. **15**. 225—46. Sendai [Japan].) LÜDER.

Viktor Duffek, *Versuche über die genaue Bestimmung der Korrosion durch chemische Agentien an Stählen.* Vf. behandelt den Vorgang der Lsg. bei Einw. von 2%ig. H_2SO_4, HNO_3, HCl u. Oxalsäure bei 20° auf 3 Spezialstähle, deren Zus. nicht angegeben wird. Die Stärke des Angriffs hängt außer von der Zus. der Stahlprobe von der Konz. des Lösungsm., seiner Menge im Verhältnis zur Größe der Oberfläche des Probestückes u. von der Oberflächenbeschaffenheit der Versuchsprobe ab. Grob geschmirgelte Proben werden stärker angegriffen als hochpolierte, bei welchen leicht Passivitätserscheinungen eintreten, die entweder durch B. einer schützenden Gasbeladung, einer Deckschicht aus Primäroxyden, oder einer kleinporigen Sperrschicht von Verbb. hervorgerufen werden. Die Probekörper in den Abmessungen 10 × 10 × 20 mm wurden 24 Stdn. der Einw. von je 30 ccm Lsg. ausgesetzt. Gleichmäßige u. auswertbare Resultate wurden

nur dann erhalten, wenn die Einw.-Fl. bewegt wurde. Auch durften niemals mehrere Proben in einem Flüssigkeitsbade behandelt werden, weil sonst Beeinflussungen der Löslichkeit eintraten, bezw. das edlere Metall einer Probe in Lsg. ging u. sich an einer unedleren Probe abschied. Für die Behandlung der Probekörper in der Fl. wird eine Apparatur angegeben.

Um möglichst kleine Versuchsfehler zu erhalten, müssen folgende Punkte eingehalten werden: *1.* gleiche Oberflächengröße u. Form, *2.* Homogenität der Versuchsproben, *3.* gleiche Konz. des Lösungsmittels, *4.* gleiche Menge pro qcm Probenoberfläche, *5.* Durchführung des Vers. im Rührwerk, wobei für jede Probe ein eigenes Gefäß zur Anwendung gelangt, *6.* gleiche Aufhängung der Proben, *7.* Einhaltung des 24 Stdn.-Wertes. (Korrosion u. Metallschutz **2**. 149—52. Kapfenberg, Lab. der Fa. Gebr. BÖHLER u. Co., A.-G.) DERSIN.

M. v. Schwarz, *Untersuchung eines Messingkondensatorrohres mit eigenartiger Korrosion.* Ein Messingkondensatorrohr aus einwandfreiem Material (Analyse: 70,96% Cu, 27,09% Zn, 1,15% Sn + Sb, 0,27% Fe, 0,11% Pb u. Spuren Ni) zeigte im Innern Anätzungen. Diese waren oberflächliche Entzinkungen des Rohrmaterials, hervorgerufen durch Eindringen des Elektrolyten in die Risse des Kalksinterbelages. (Korrossion u. Metallschutz **2**. 152—54. München, Techn. Hochsch.) DERSIN.

Friedrich Brannolte, Delmenhorst, *Apparat zum Aufsuchen von Bodenschätzen, wie Kohle, Erdöl, Salz, Eisenerz usw., mittels auf dieselben ansprechenden, in horizontaler Ebene ausschwingenden Substanzen*, dad. gek., daß die diese einschließende Patrone unverrückbar von einem senkrecht an nachspannbaren Seidenfäden aufgehängten, einen Zeiger tragenden Rahmen in senkrechter Stellung gehalten wird. — Für jeden zu suchenden Stoff ist eine besondere Patrone erforderlich, über deren Art nichts angegeben ist. (**D. R. P. 431 329** Kl. 421 vom 1/2. 1923, ausg. 7/7. 1926.) KÜHLING.

Hindshaw Engineering and Development Co., übert. von: **Henry H. Hindshaw**, Minneapolis, V. St. A., *Aufarbeitung geringwertiger eisenhaltiger Erze.* Die Rohstoffe werden zerkleinert, mit C enthaltenden Stoffen, vorzugsweise Torf oder Braunkohle gemischt u. unter Luftabschluß bei 300—600° erhitzt. Hierbei entsteht magnet. Eisenoxyd, welches von Gangart u. dgl. magnet. geschieden wird. (**A. P. 1 588 420** vom 12/12. 1924, ausg. 15/6. 1926.) KÜHLING.

Combustion Utilities Corporation, New York, übert. von: **Albert L. Klees**, New York, *Flotationsmittel für die Erzkonzentration*, welches aus einer Mischung von ungesätt. aromat. KW-stoffen, phenolartigen Körpern u. ungesätt. heterocycl. N-Basen besteht. (**A. P. 1 590 196** vom 7/6. 1924, ausg. 29/6. 1926.) OELKER.

Robert D. Pike, San Mateo, übert. von: **George H. West**, Albany, V. St. A., *Metallurgisches Verfahren.* Sulfiderze werden fein zerkleinert u. mit einer wss. Lsg., welche ein Eisenoxydsalz neben einem Eisenoxydulsalz, vorzugsweise $FeCl_3$ u. $FeCl_2$ enthält, gekocht. Nach Lsg. der nicht eisenhaltigen Bestandteile, Cu, Ag, Au, Pb, Zn, As usw., wird gepulvertes Eisensulfid zugesetzt u. weitergekocht. Hierbei wird das in der Lsg. noch verbliebene $FeCl_3$ zu $FeCl_2$ reduziert u. zugleich das entstandene Cu_2Cl_2 u. AgCl in Cu_2S bezw. Ag_2S verwandelt. Nun wird, gegebenenfalls nach weiterem Erhitzen im Druckgefäß, filtriert. Der Rückstand enthält die Gangart, Cu, Ag, Au u. ungel. Fe, die Lsg. den Rest des Fe, Pb, Zn, As usw. Man trennt in üblicher Weise. (**A. P. 1 588 806** vom 8/7. 1924, ausg. 15/6. 1926.) KÜHLING.

Yulee A. Dyer, Cave Spring, V. St. A., *Eisen aus Erzen.* Ein geschlossener Ofen, in welchem abwechselnde Schichten von Brennstoff u. Erz unter Zuführung von am Boden eingeführter Preßluft erhitzt werden, ist mit einer Glocke verbunden, welche den Bodenraum eines zweiten, oben offenen, ebenfalls mit abwechselnden Lagen von Brennstoff u. Erz beschickten Ofens umgibt. Diese Glocke besitzt eine größere Anzahl Öffnungen, welche sie mit dem zweiten Ofen verbinden u. durch welche die h. gasförmigen

Prodd. des Schmelzvorganges im ersten Ofen in den zweiten Ofen treten. Eine seitliche Öffnung ergänzt die noch vorhandene Menge Verbrennungsluft. Die Abhitze des ersten Ofens wird ausgenutzt. (**A. P. 1 589 589** vom 4/2. 1925, ausg. 22/6. 1926.) KÜ.

Jacob G. Aarts, Dongen, Holland, *Gewinnung von Roheisen.* (**D. R. P. 431 326** Kl. 18a vom 9/5. 1923, ausg. 3/7. 1926. — C. **1924**. II. 1628.) KÜHLING.

Peter Jung, Neukölln, *Herstellung von Preßlingen aus an sich nicht oder nur schwierig brikettierbaren Rohstoffen, insbesondere Eisenerzen.* (**D. R. P. 430 999** Kl. 18a vom 9/7. 1922, ausg. 25/6. 1926. — C. **1923**. IV. 824.) KÜHLING.

Metals Recovery Co., übert. von: **Joseph T. Terry jr.**, San Francisco, *Erzbehandlung.* Oxyd. oder carbonat., vorzugsweise Kupfererze, werden gepulvert, unter Erhitzen mit verd. H_2SO_4 verrührt, mit einem Stoff, z. B. Fe, behandelt, der das gel. Metall als solches fällt, die M., um die letzten Metallreste zu fällen, unter Zusatz von KW-stoff mit H_2S behandelt, der Überschuß des H_2S durch Evakuieren entfernt u. der Rückstand dem Schaumschwimmverf. unterworfen. (**A. P. 1 589 615** vom 19/10. 1914, ausg. 22/6. 1926.) KÜHLING.

Fr. Curtius & Co., Duisburg, *Gewinnung des Kupfergehaltes aus Schwefelkiesabbränden* nach Patent 427011, dad. gek., daß man zunächst die Gesamtmenge der Abbrände auslaugt u. sie dann, nachdem sie hinreichend getrocknet sind, einer magnet. Scheidung unterwirft, worauf der hierbei erhaltene magnet. Anteil zwecks Gewinnung des Cu weiter behandelt wird, z. B. in bekannter Weise durch chlorierende Röstung oder durch nochmalige Erhitzung zusammen mit frischem Schwefelkies gemäß Anspruch 3 des Hauptpatentes 427011, während die unmagnet. Fraktion unmittelbar zur Gewinnung von Fe dienen kann. — Das Verf. ist in manchen Fällen vorteilhafter, als wenn ohne auszulaugen magnet. geschieden wird. (**D. R. P. 431 387** Kl. 40a vom 31/1. 1925, ausg. 6/7. 1926. **Zus. zu D. R. P. 427011; C. 1926. I. 3181.**) KÜHL.

Metals Production Ltd., England, *Aufarbeitung von Kupfererzen.* Schwefelfreie oxyd. oder abgeröstete sulfid. Kupfererze werden, gegebenenfalls nach Neutralisation vorhandenen freien Alkalis oder freier Säure u. Vorerhitzen, mit Kohle u. Halogenalkali oder -erdalkali gemischt u. die Mischung im Drehrohrofen in neutraler Atm. auf 500—700° erhitzt. Die M. enthält dann das vorhandene Cu getrennt von der Gangart in Form kleiner Metallkugeln. Sie wird in nicht oxydierender Atm. auf eine Temp. abgekühlt, in der keine Rückoxydation des Cu stattfindet u. mittels Ammoniumcarbonatlsg. ausgelaugt. (**F. P. 604 047** vom 11/9. 1925, ausg. 28/4. 1926.) KÜHLING.

Bethlehem Steel Co., übert. von: **Frank O. Kichline**, Lebanon, V. St. A., *Gewinnung von Nickel und Kobalt aus Eisenerzen.* Die Erze werden in Ggw. von Schwefel- u. Alkalimetallsalzen, vorzugsweise Na_2SO_4 oder $NaHSO_4$, bei 600—700° geröstet u. dann ausgelaugt. Der Zusatz von Alkalisalz bewirkt eine erhöhte Ausbeute an ausgelaugtem Nickel-, Kobalt- (u. Mangan-) -Salz. (**A. P. 1 590 525** vom 10/10. 1922, ausg. 29/6. 1926.) KÜHLING.

J. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Rudolf Caspari**, Uerdingen, Niederrhein), *Aufschließen von Chromerzen* durch Oxydation in Ggw. alkal. Mittel, dad. gek., daß die das Cr-Erz enthaltende Mischung in einer lockeren Schicht von geringer Dicke ohne jedes Aufrühren der Einw. der oxyd. Gase ausgesetzt wird. (**D. R. P. 431 644** Kl. 12m vom 23/3. 1924, ausg. 14/7. 1926.) KAUSCH.

Erich Langguth, Weisweiler, Rhld., *Gewinnung von Blei und Silber aus sulfidischen Blei-Zinkerzen* mittels Zn nach deren Eintragung in eine Schmelze von $ZnCl_2$-Chloralkali, dad. gek., daß dem Schmelzsalz oder dem Erze Chloride der Erdalkalien oder solche Erdalkaliverbb., die durch das $ZnCl_2$ in Chloride übergeführt werden, in einer dem Sulfatgehalt der Erze mindestens äquivalenten Menge zugesetzt werden. — Der durch den Sulfatgehalt der vorher dem Schaumschwimmverf. unterworfenen Erze bedingte hohe Verbrauch an Zn wird verringert. (**D. R. P. 430 919** Kl. 40a vom 1/1. 1925, ausg. 25/6. 1926.) KÜHLING.

Claude Georges Bossière, Paris, und **Hector Zanicoli**, Lardy, Frankreich, *Trennung von Metallegierungen.* (**D. R. P. 430 920** Kl. 40b vom 4/11. 1924, ausg. 25/6. 1926. — C. **1925**. II. 1312.) Kühling.

Kemet Laboratories Co., Inc., New York, *Eisen-Chrom-Aluminiumlegierung.* (**D. R. P. 431 314** Kl. 18b vom 13/7. 1923, ausg. 3/7. 1926. — C. **1924**. II. 543.) Kühl.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walther Schmidt**, Bitterfeld), *Magnesiumlegierungen von hoher Warmverformbarkeit* nach Patent 392022 (C. **1924**. I. 2629). 1. Anwendung zur Herst. von Formstücken, Blechen, Drähten usw. durch Warmverformung. — 2. dad. gek., daß sie neben Si noch andere Metalle von solcher Art u. Menge enthalten, daß der Soliduspunkt nicht unter 480° liegt. — Der für die Warmverformung zulässige Temperaturbereich liegt bei 400—480° u. ist viel größer als bei Zn u. Al enthaltenden Legierungen des Mg. (**D. R. P. 431 450** Kl. 40b vom 7/1. 1925, ausg. 7/7. 1926.) Kühling.

Thomas H. Reighard, Tarentum, V. St. A., *Legierungen.* Man schm. etwa 47 Teile Cu, gibt zu der Schmelze ein Flußmittel, welches durch Behandeln von Ofenschlacke mit verd. H_2SO_4 erhalten worden ist u. etwa 2 Teile Al, erhitzt die Mischung auf etwa 1650° u. gießt in Formen. Die Legierung zeichnet sich durch große Geschmeidigkeit aus. (**A. P. 1 588 468** vom 24/10. 1922, ausg. 15/6. 1926.) Kühling.

Westinghouse Electric & Manufacturing Co., übert. von: **Porter H. Brace**, Pittsburgh, V. St. A., *Legierungen,* bestehend aus 5—30% Cr, 1—75% Ni u. 25 bis 99% Ta. Die Legierungen sind sehr säurebeständig, widerstandsfähig gegen oxydierende Einflüsse u. geschmeidig. (**A. P. 1 588 518** vom 18/4. 1919, ausg. 15/6. 1926.) Kühling.

Alloys Foundry Co., übert. von: **Ray L. Spitzley** und **Allen M. Thompson**, Detroit, V. St. A., *Legierungen,* bestehend aus 50—60% Ni, 5—10% Cr, 2—12% Mn, 15—35% Fe, 0,5—4% Si u. 0,5—3% W bezw. 50—59% Ni, 5—10% Cr, 4—12% Mn, 10—20% Fe, 0,5—1% W u. 8—15% Cu bezw. 60—70% Ni, 4—10% Mn, 5—15% Fe, 0,5—3% Si, 0,5—2% W u. 5—15% Cu. Die Legierungen zeichnen sich durch Beständigkeit gegen hohe Hitzegrade u. oxydierende Einflüsse aus u. sind besonders zur Herst. von Gußformen für Schnellstahl geeignet. (**A. PP. 1 587 992, 1 587 993** u. **1 587 994** vom 15/11. 1924, ausg. 8/6. 1926.) Kühling.

John A. Daly, New York, *Metallisieren beliebiger Stoffe.* Die Grundstoffe, Holz, Ziegel, Metall, asphaltierter Filz o. dgl. werden zunächst mit einem klebenden Stoff, z. B. Asphalt, dann, zweckmäßig mittels des Schoopschen Metallspritzverf., mit einer zusammenhängenden Schicht feinst verteilten Metalls, vorzugsweise einer Blei-Zinnlegierung, u. schließlich auf elektrolyt. Wege mit Cu oder einem anderen Metall bedeckt. (**A. P. 1 589 841** vom 6/11. 1925, ausg. 22/6. 1926.) Kühling.

Pyrene Manufacturing Co., Newark, übert. von: **George Ennis Ferguson**, Spring Valley, V. St. A., *Lötmittel,* bestehend aus der alkoh. Lsg. eines Gemisches von $CuCl_2$ u. CuCl. (**A. P. 1 587 637** vom 29/7. 1922, ausg. 8/6. 1926.) Kühling.

Electro Metallurgical Co., übert. von: **Frederick M. Becket**, New York, *Herstellung nahtloser Hohlgefäße, z. B. Röhren.* Legierungen von Fe u. Cr, welche wenigstens 10% Cr u. zweckmäßig nicht mehr als 0,25% C enthalten, werden bei Tempp. zwischen 1000 u. 1175° verarbeitet. (**A. P. 1 590 277** vom 15/10. 1925, ausg. 29/6. 1926.) Kühl.

Verchromungsanlagen-G. m. b. H., Markranstädt b. Leipzig, *Erzeugung glänzender Chromniederschläge,* dad. gek., daß die aus dem Chrombad entnommenen Waren vor dem Wiedereinhängen auf mindestens die gleiche Temp. erhitzt werden, die das Chrombad besitzt. — Ohne das Erhitzen auf die Temp. des Chrombades vor dem Wiedereinhängen fallen die Chrombeläge matt aus u. müssen erst blank poliert werden. (**D. R. P. 430 953** Kl. 48a vom 7/5. 1925, ausg. 23/6. 1926.) Kühling.

Chromium Products Corp., Wilmington, übert. von: **Kevie Waldemar Schwartz**, New York, *Chrombeläge.* Bei der elektrolyt. Herst. von Chrombelägen werden aus Cr

oder Cr enthaltenden Legierungen bestehende Anoden in Form von Platten oder Körnern, die bei der Elektrolyse in Lsg. gehen u. eine vorzugsweise CrO_3 neben etwas $Cr(OH)_3$ u. $Cr_2(SO_4)_3$ enthaltende Lsg. als Elektrolyt verwendet. Die Badtemp. soll 40—80°, die Stromdichte 0,15—0,175 Amp. je qcm Kathodenfläche betragen. Man kann mit Spannungen von 4,5—6 V. arbeiten, zuweilen ist es zweckmäßig, mit 8—12 V. Spannung zu beginnen u. später auf 3—6,5 V. herabzugehen. (**A. P. 1 589 988** vom 11/11. 1924, ausg. 22/6. 1926.) Kühling.

Spiro Kyropoulos, Göttingen, *Chrombeläge auf Eisen und Eisenlegierungen.* Haltbare, nicht brüchige Chrombeläge auf Fe entstehen nur, wenn das Cr auf eine Schicht eines Metalles niedergeschlagen wird, welche ganz oder fast frei von C ist. Ist das zu chromierende Fe (oder Eisenlegierung) zu reich an C, so schlägt man auf ihn (elektrolyt.) eine Schicht von kohlenstoffreichem Fe, Ni o. dgl. nieder u. erzeugt auf dieser den Chrombelag. Gegebenenfalls wird auf diesem noch eine Schicht reines Fe niedergeschlagen. Beim anschließenden Erhitzen auf 1000—1300° im Vacuum oder in sauerstofffreiem Gas (H_2, N_2 o. dgl.) legiert sich das Cr mit dem benachbarten kohlenstoffreichen Metall. (**A. P. 1 590 101** vom 23/3. 1925, ausg. 22/6. 1926. D. Prior. 26/7. 1923.) Kühling.

Chromium Products Corp., Wilmington, übert. von: **John Merle Hosdowich**, Jersey City, V. St. A., *Elektrolytische Erzeugung von Chrombelägen.* Als Elektrolyt dient eine Lsg., welche als Hauptbestandteil CrO_3 neben $Cr(OH)_3$ u. dem Sulfat, Chlorid, Bromid o. dgl. eies Metalles, besonders Fe oder Ni enthält, welches elektronegativer ist als Cr. Die Menge dieses Metalles u. die des $Cr(OH)_3$ soll nicht mehr als das halbe Äquivalent des CrO_3, die des Fremdmetalles etwa 0,1—3°/$_0$ des Elektrolyten betragen. Elektrolysiert wird z. B. bei 35—45°, mit 2,5—5 V. u. 0,05—0,2 Amp. je qcm unter Verwendung von Bleianoden u. Ergänzung des niedergeschlagenen Cr durch Zusatz von CrO_3. (**A. P. 1 590 170** vom 10/9. 1925, ausg. 22/6. 1926.) Kühling.

Anaconda Sales Co., übert. von: **Thomas Robinson**, New York, *Elektrolytische Herstellung von Metallgegenständen.* Um das Ablösen von Metallbelägen von den Kathoden zu erleichtern, werden diese mit einer dünnen Schicht eines gegen den zu verarbeitenden Elektrolyten beständigen Metalls, z. B. Ag, Zn, vorzugsweise aber Pb überzogen, welche sich infolge geringer mechan. Festigkeit, niedrigem F. oder verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten dieses Metalls leicht von dem auf ihr niedergeschlagenen Metallgegenstand trennen läßt. (**A. P. 1 589 564** vom 27/6. 1924, ausg. 22/6. 1926.) Kühling.

Carl Christian Erdmann, Hamm i. W., *Gleichmäßige Erwärmung von Metallen, Drähten, Bändern und anderen Erzeugnissen des Walz- und Ziehverfahrens*, bei welchem das Glühgut in ununterbrochenem Arbeitsgange durch den Glühraum geführt wird, 1. dad. gek., daß das Glühgut durch den Induktionsstrom einer regelbaren Primärspule auf eine beliebig einstellbare Temp. gebracht wird. — 2. dad. gek., daß das als Schleife durch die Induktionszone geführte Glühgut zur B. eines Induktionskreises kurzgeschlossen wird. — 3. Einrichtung zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1 u. 2, dad. gek., daß ein Eisenkern auf dem einen Teil Primärspulen u. in dem anderen Teil die Schleife des zugeführten Glühgutes trägt. — Die Vorr. läßt sich auch zum *Verzinnen* oder *Verzinken* von Walzgut verwenden. (**D. R. P. 431 168** Kl. 18c vom 25/6. 1925, ausg. 6/7. 1926.) Kühling.

IX. Organische Präparate.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, *Herstellung von Aluminiumäthylat.* Man läßt Al in Ggw. eines Katalysators derart auf absol. *A.* einwirken, daß es sich diesem gegenüber stets im Überschuß befindet, was dadurch erreicht wird, daß man den A. allmählich nach Maßgabe seines Verbrauchs zu dem überschüssigen Al gibt. — Das Al wird zweckmäßig in wenig geschmolzenem Al-Äthylat oder einem

indifferenten Lösungsm., wie Toluol oder Xylol, suspendiert u. die Katalysatoren, wie $HgCl_2$, $SnCl_2$ oder J, in dem zuzusetzenden Ä. gel., so daß eine sofortige katalyt. Wrkg. während der ganzen Reaktionsdauer erreicht wird. — Man suspendiert z. B. Al-Grieß in Al-Äthylat durch Erhitzen des Gemisches auf den F. des Äthylats u. läßt *absol. A.*, in dem eine kleine Menge $HgCl_2$ gel. ist, allmählich unter Rühren zu der Schmelze fließen. Das *Al-Äthylat* wird auf einmal als dunkelgefärbte Schmelze erhalten u. sofort der Dest. unterworfen. — Oder man übergießt Al-Grieß mit Xylol u. erhitzt dieses zum Sieden. u. läßt den geringe Mengen $HgCl_2$ u. J gel. enthaltenden *absol. A.* allmählich zufließen. Die Rk. setzt sofort ein u. das Xylol bleibt, selbst nach Entfernung der Heizquelle im Sieden. Nach Zugabe der gesamten Menge des A. wird noch $^1/_4$ Stde. weitererhitzt, dann filtriert u. das Xylol abdest., wobei nahezu reines *Al-Äthylat* in guter Ausbeute zurückbleibt. Das Verf. ermöglicht einen ruhigen Verlauf der Rk. u. vermeidet langdauerndes Erhitzen. (**E. P. 245 473** vom 4/1. 1926, Auszug veröff. 3/3. 1926. D. Prior. 3/1. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Herstellung von Estern und Äthern des Vinylalkohols.* Man läßt C_2H_2 in Ggw. eines Hg-Katalysators auf fl. organ. Carbonsäuren bezw. auf Alkohole einwirken, ausgenommen $Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, u. entzieht dem Reaktionsgemisch die gebildeten Vinylverbb. sofort nach ihrer Entstehung u. vor Umwandlung in die Äthylidenverbb. — Zweckmäßig leitet man das C_2H_2 bei Tempp. unterhalb des Kp. der Reaktionsfl. ein u. entfernt die Vinylverbb. entweder durch Schütteln mit geeigneten Lösungsmm., durch Dest. unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck oder durch Einleiten von C_2H_2 im Überschuß, das nach Entfernung der Vinylverbb. in das Reaktionsgefäß zurückgeleitet wird. — Als Lösungsmittel eignen sich die entsprechenden Äthylidenverbb. ganz besonders. — Außer den Hg-Verbb. kann man noch kleine Mengen einer starken Säure als Katalysatoren zusetzen. Das C_2H_2 wird vorteilhaft in reinem Zustand verwendet. — Z. B. gibt man zu CH_3CO_2H etwas Hg-Acetat u. leitet überschüssiges C_2H_2 bei 70° durch die Fl. Das entstandene *Vinylacetat* dest. über u. scheidet sich zusammen mit CH_3CO_2H u. *Äthylidendiacetat* aus. In einem Waschgefäß entzieht man es dem C_2H_2-Strom mit CH_3CO_2H u. reinigt es durch Rektifikation. Der C_2H_2-Überschuß wird in das Reaktionsgefäß zurückgeleitet, in dem CH_3CO_2H u. Hg-Acetat nach Maßgabe ihres Verbrauchs erneuert werden. Die Abscheidung des Vinylacetats wird beim Arbeiten unter vermindertem Druck begünstigt. — Analog verläuft die B. des *Vinylacetats* unter Zugabe von kleinen Mengen H_2SO_4 zu obigem Ansatz. Die H_2SO_4 läßt sich durch H_3PO_4, Methansulfosäure oder $C_6H_5SO_3H$ ersetzen. Zugabe von Äthylidenacetat zum Ansatz verzögert oder verhindert die Rückbildung aus dem Vinylacetat. — Gibt man zu *Buttersäure* etwas HgO u. leitet unter obigen Bedingungen C_2H_2 ein, so erhält man den *Buttersäurevinylester.* — Beim Einleiten von C_2H_2 in eine Emulsion von wenig Hg-Phosphat in *absol. A.* u. Lg. erhält man den *Vinyläthyläther*, der aus dem entweichenden C_2H_2 durch Kondensation oder Absorption abgeschieden wird. (**E. P. 231 841** vom 2/3. 1925, ausg. 27/5. 1925. D. Prior. 1/4. 1924. **F. P. 594 219** vom 27/2. 1925, ausg. 8/9. 1925. D. Prior. 1/4. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **Ralph V. Heuser**, Elizabeth, V. St. A., *Herstellung von Cyanchlorid.* Eine stark verd. wss. Lsg. von CNH wird von der Spitze eines mit eine große Oberfläche darbietenden Füllstoffen beschickten Turmes einem am Boden dos Turmes eintretenden Strom von Chlorgas entgegengeführt. Man kann auch an der Spitze des Turmes reines W., eine konzentriertere Lsg. von CNH etwa in der Mitte des Turmes einführen. Das Erzeugnis kann in einem zweiten Turm mittels W. von HCl u. unveränderter HCN befreit werden. An Stelle von freier HCN kann auch von Cyanalkalien oder -erdalkalien ausgegangen werden, doch sind die Lsgg. dieser Salze zu neutralisieren. Die Tempp. sind zwischen 25 u. 60° zu halten. (**A. P. 1 588 731** vom 25/11. 1924, ausg. 15/6. 1926.) KÜHLING.

American Cyanamid Co., übert. von :**George Barsky**, New York, *Herstellung von Ferricyankalium.* Bei Ggw. von ungel. Salz wird eine mit etwas KHO versetzte gesätt. Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ ohne Kühlung durch Einleiten von gasförmigem Cl_2 oxydiert. Das ungel. $K_4Fe(CN)_6$ geht während des Einleitens in Lsg., während $K_3Fe(CN)_6$ auskrystallisiert. Die Mutterlauge wird mittels Calciumformiat reduziert u. kehrt in das Verf. zurück. (**A. P. 1 589 041** vom 2/10. 1925, ausg. 15/6. 1926.) KÜHLING.

A. Lederer, Wien, *Kohle und Schwefel.* Eine einfache Verb. der C, z. B. CS_2, wird in einem Gefäß in der Weise zur Zers. gebracht, daß man letzteres dort, wo die Zers. vor sich geht, auf die Zersetzungstemp. erhitzt u. den anderen Teil abkühlt. (**E. P. 251 244** vom 15/3. 1926, Auszug veröff. 30/6. 1926. Prior. 24/4. 1925.) KAUSCH.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, *Herstellung von N-Acylderivaten aromatischer Aminometallmercaptosäuren und deren Salzen.* Man behandelt entweder aromat. Aminometallmercaptosäuren oder deren Salze mit acylierenden Mitteln oder N-acyliert zunächst aromat. Aminomercaptosäuren oder deren Salze u. führt dann das Metall in die Sulfhydrylgruppe ein. — Die N-Acylaminometallmercaptosäuren der aromat. Reihe sind in wss. Lsg. beständiger u. haben günstigere chemotherapeut. Eigenschaften als die freien Aminosäuren. Z. B. wird zu einer nahezu neutralen wss. Lsg. des Na-Salzes der *4-Amino-2-argentomercaptobenzol-1-carbonsäure Essigsäureahnydrid* hinzugegeben u. die Mischung gerührt, bis keine freie NH_2-Gruppe mehr vorhanden ist. Das sorgfältig ausgewaschene Reaktionsprod. wird in der berechneten Menge Na_2CO_3 gel. u. aus der Lsg. durch A. das Na-Salz der *4-Acetylamino-2-argentomercaptobenzol-1-carbonsäure,* gelblich weißes, in W. mit neutraler Rk. ll. krystallin. Pulver, gefällt. — Leitet man $COCl_2$ unter Aufrechterhaltung schwach alkal. Rk. in die wss. Lsg. des Na-Salzes der *4-Amino-2-argentomercaptobenzol-1-carbonsäure* bis zum Verschwinden der Diazork. u. behandelt den entstandenen Nd. weiter wie oben, so entsteht das Na-Salz der entsprechenden *s. Diphenylharnstoffsäure,* in k. W. mit neutraler Rk. ll., schwach gelbes Pulver, dessen wss. Lsg. beim Kochen nicht zers. wird. — Aus $COCl_2$ u. dem Na-Salz der *4-Amino-2-auromercaptobenzol-1-carbonsäure* entsteht in analoger Weise das entsprechende *Diphenylharnstoffderiv.*, gelblich grünes, in Alkalien u. NH_3 ll. Pulver. Die wss. Lsgg. der Salze sind auch bei längerem Kochen beständig. — Beim Behandeln der *4-Amino-2-auromercaptobenzol-1-carbonsäure* (Na-Salz) mit *m-Nitrobenzoylchlorid* u. Red. des *Kondensationsprod.* mit $FeSO_4$ in alkal. Lsg., Entfernung des Fe-Schlammes u. Ansäuern mit verd. HCl. erhält man die *4,3′-Aminobenzoylamino-2-auromercaptobenzol-1-carbonsäure,* grünlichgraues, in verd. Alkalien ll. Pulver, u. aus dieser mit $COCl_2$ den *Di-(4,3-Aminobenzoylamino-2-auromercaptobenzol-1-carbonsäure)-harnstoff.* Na-Salz graues, in W. mit gelber Farbe ll., in den üblichen organ. Lösungsmm. unl. Pulver. — Bringt man *m-Nitrobenzoylchlorid* auf *4-Methyl-3-aminobenzol-1-carbonsäure* zur Einw. so entsteht die *4-Methyl-3,3′-nitrobenzoylaminobenzol-1-carbonsäure,* Krystalle, F. oberhalb 287° unter Zers., unl. in W. u. organ. Lösungsmm., l. in Alkalien, u. aus dieser durch Red. mit Zn-Staub die entsprechende *Aminosäure,* wl. in A., CH_3OH u. Aceton. Diese gibt beim Behandeln mit $COCl_2$ den *s. Di-(3,3′-Aminobenzoylamino-4-methylbenzol-1-carbonsäure)-harnstoff,* amorphes Pulver, u. 1 Mol. des letzteren mit 2 Moll. PCl_5 das entsprechende *Säurechlorid,* gelblich weiße, leicht zersetzliche M. Läßt man 1 Mol. dieses *Säurechlorids* auf 2 Moll. *4-Amino-2-auromercaptobenzol-1-carbonsäure* (Na-Salz) einwirken, so erhält man als Endprod. den *s. Di-(4,3″,3′,-Aminobenzoylaminobenzoylamino-4′-methyl-2-auromercaptobenzol-1-carbonsäure)-harnstoff,* der Zus. $CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3[CH_3] \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3[S \cdot Au] \cdot CO_2H)_2$, der ebenfalls ein ll. Na-Salz bildet. — Suspendiert man die durch Red. der *p-Nitrosulfhydrylzimtsäure* erhältliche *Aminomercaptosäure* in W., gibt NaOH-Lsg. hinzu, bis die Säure gel. ist, u. dann eine wss. Lsg. von $AuBr_3 \cdot KBr$ unter Rühren, so fällt ein rötlich braunes, amorphes *Au-Salz* aus, das mit W. u. A. gut ausgewaschen wird. Dieses gibt mit $COCl_2$ in alkal. Lsg.

u. weitere Verarbeitung wie oben das *Na-Salz* des *Diphenyl-p,α-auromercaptoacrylsäure)-harnstoffs*, rötlich braunes, in W. l. Pulver. — Durch Behandeln einer wss. Lsg. des Na-Salzes der *4-Amino-2-mercaptobenzol-1-sulfosäure* mit $COCl_2$ unter zeitweiser Neutralisation der HCl mit NaOH u. Red. des intermediär entstehenden *Disulfids* der *Harnstoffsulfosäure* durch Na-Amalgam, gewinnt man das Na-Salz des *s. Di-2-mercaptobenzol-1-sulfosäure)-harnstoffs.* Man gibt Säure bis zur kongosauren Rk. hinzu u. dann eine $10^0/_0$ig. wss. Lsg. von $AuBr_3 \cdot KBr$. Der Nd. wird mit W. gewaschen, in verd. NaOH gel. u. mit A. das *Na-Salz* der entsprechenden *Auromercaptoharnstoffsulfosäure,* schwach gelbliches, in W. ll. Pulver mit $42^0/_0$ Au-Gehalt, gefällt. (**E. P. 234 806** vom 22/5. 1925, Auszug veröff. 22/7. 1925. Prior. 2/6. 1924.) SCHOTTL.

Stuart Roy Mac Ewen, Toronto, Ontario, Canada, *Herstellung beständiger Lösungen von N-substituierten Derivaten des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols.* Man löst die *N-Monoformaldehydsulfoxylsäure* bezw. die *Formaldehyddisulfitverb.* des *Diaminodioxyarsenobenzols* zusammen mit einem *Zucker* u. einem *sauren Sulfit* oder *Hydrosulfit* in W. — Z. B. löst man das Na-Salz der *N-Monoformaldehydsulfoxylsäure* mit *Glucose* u. $NaHSO_3$ in W., füllt in Ampullen u. schm. diese zu. — Oder man man verwendet das Na-Salz der *N-Methylschwefligen Säure, Glucose* u. $Na_2S_2O_4$ u. verffährt wie oben. Das $NaHSO_3$ läßt sich durch $KHSO_3$, NH_4HSO_3, $Na_2S_2O_5$ u. $K_2S_2O_5$ ersetzen. Frisch bereitete Lsgg. geben mit einer Mineralsäure, wie HCl, sofort einen Nd. der freien Säuren, während längere Zeit aufbewahrte Lsgg., selbst nach 24-std. Stehen durch Mineralsäure nicht gefällt werden (vermutlich infolge von *Glucosidbildung*). Aus in der Patentschrift beschriebenen Vergleichsverss. ergibt sich, daß weder Zucker noch Sulfite u. Hydrosulfite für sich angewendet, die Haltbarkeit der Lsgg. erhöhen. (**A. P. 1 588 252** vom 31/5. 1923, ausg. 8/6. 1926. **E. P. 221565** vom 13/6. 1923, ausg. 9/10. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Darstellung von Arsenoverbindungen.* Man behandelt entweder o-Diaminodioxyarsenobenzole oder o-Aminooxybenzolarsinsäuren mit $COCl_2$ u. reduziert gegebenenfalls die enstandenen Benzoxazolonarsinsäuren zu den entsprechenden Arsenoverbb. nach den üblichen Methoden. — Z. B. wird *4,4'-Diamino-3,3'-dioxyarsenobenzolchlorhydrat* unter Luftausschluß in wss. NaOH gel. u. bei 15^0 in die Lsg. $COCl_2$ eingeleitet, bis zur sauren Rk., 10n. NaOH zugesetzt, wieder $COCl_2$ eingeleitet u. dies solange wiederholt, bis eine Probe sich nicht mehr diazotieren läßt. Der abgesaugte Nd. wird im N_2-Strom mit W., A. u. Ä. ausgewaschen u. im Vakuum getrocknet. Das *5-Arsenobisbenzoxazolon* ist ein stark eigelb gefärbtes Pulver, unl. in W., wl. in verd. NaOH, in salzsaurer Suspension mit $NaNO_2$ behandelt, entsteht eine farblose, mit Azokomponenten nicht kuppelnde Lsg. — Dieselbe Verb. entsteht auch beim Behandeln der *4-Amino-3-oxybenzol-1-arsinsäure* in Na-Acetatlsg. gel. mit $COCl_2$ wobei zunächst *Benzoxazolon-5-arsinsäure* gebildet wird. Diese wird dann mit H_3PO_2 u. methylalkoh. HCl in Ggw. von etwas HJ bei 35—40^0 zu der obigen *Arsenoverb.* reduziert. — Behandelt man das *3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzoldichlorhydrat* (Salvarsan) in alkal. Lsg. mit $COCl_2$, so geht es in das 6-*Arsenobisbenzoxazolon,* fahlgelbes, in W. unl., in w. n. NaOH vollkommen l., nicht diazotierbares Pulver, über. Die Prodd. zeigen trotz der verschlossenen NH_2- u. OH-Gruppen eine außerordentlich starke Heilwrkg. bei gewissen Infektionskrankheiten. Gegenüber den Ausgangsstoffen sind sie weniger tox. u. beständiger. (**E. P. 239 951** vom 27/6. 1924, ausg. 15/10. 1925. **Schwz. P. 111 664** vom 7/5. 1924, ausg. 1/9. 1925. D. Prior. 9/6. 1923 u. **Schwz. P. 112 330** [Zus.-Pat.] vom 7/5. 1924, ausg. 16/10. 1925. D. Prior. 9/6. 1923. **Schwz. P. 113 455** vom 7/5. 1924, ausg. 2/1. 1926. D. Prior. 9/6. 1923.) SCH.

National Aniline & Chemical Company, Inc., New York, V. St. A., *Herstellung von Nitrophenolalkyläthern.* Nitrochlorsubstitutionsprodd. der Benzolreihe werden mit einem Alkohol zum Sieden erhitzt u. alkoh. Ätzalkali allmählich zu der sd. Lsg. gegeben. — Man erhitzt hierzu das Nitrochlorderiv. mit dem Alkohol unter

Rückfluß u. läßt die kondensierten alkoh. Dämpfe vor ihrer Rückkehr in das Reaktionsgemisch durch Ätzalkali hindurchfließen. Auf diese Weise wird das Ätzalkali gel. u. bewirkt, daß in dem Reaktionsgemisch andauernd eine niedrige Ätzalkalikonz. vorhanden ist. Z. B. wird *o-Nitrochlorbenzol* in *CH_3OH*, D. 0,825—0,830, gel., die Mischung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt u. feingemahlenes NaOH in der angegebenen Weise während 60—65 Stdn. allmählich zugeführt. Nach beendeter NaOH-Zugabe wird weitere 40 Stdn. erhitzt, die erkaltete M. mit konz. H_2SO_4 neutralisiert u. der CH_3OH abdest. Das rohe *o-Nitranisol* wird mit überhitztem Wasserdampf bei ca. 150° dest. u. fraktioniert, wobei die leichter flüchtigen Verunreinigungen, wie o-Nitrophenol u. unverändertes o-Nitrochlorbenzol, entfernt werden. Oder man gibt zu dem Rohprod. NaOH 40—50 Bé, wobei das Na-Salz des o-Nitrophenols ausfällt u. durch Filtrieren über Kieselgur entfernt wird. Das Filtrat wird mit H_2SO_4 neutralisiert u. mit W. gewaschen. In analoger Weise erhält man aus *o-Nitrochlorbenzol* u. *A.* das *o-Nitrophenetol* u. aus *p-Nitrochlorbenzol* u. *Alkoholen* die entsprechenden *p-Nitrophenolalkyläther.* Die Nitrochlorderivv. lassen sich durch die entsprechenden Nitrobrom- u. Nitrojodderivv., das NaOH durch KOH ersetzen. Das Verf. verhindert die B. größerer Mengen der freien Nitrophenole. (**E. P. 239 320** vom 15/7. 1924, ausg. 1/10. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Établissements Poulenc Frères, Paris, *Herstellung von Chloriden der Urethanobenzoesäuren und ihrer Seitenkettenhomologen.* Man behandelt die Urethanocarbonsäuren mit $SOCl_2$ oder PCl_3. — Z. B. wird *p-Urethanobenzoesäure*, durch Einw. von *Äthylchlorocarbonat* auf das Na-Salz der *p-Aminobenzoesäure* erhalten, F. 201—202°, mit $SOCl_2$ bis zur Lsg. auf 100° erhitzt u. das überschüssige $SOCl_2$ im Vakuum abdest. Der Rückstand wird aus Bzl. umkrystallisiert. Das *p-Urethanobenzoylchlorid*, $C_6H_4\cdot(COCl)^1\cdot(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)^4$ erweicht ohne zu schmelzen bei 110° u. läßt sich auch im Vakuum nicht dest. — Das in analoger Weise aus *m-Urethanobenzoesäure*, F. 193°, gewonnene *Chlorid* ist auch bei tiefen Tempp. nicht krystalisierbar. — Aus $SOCl_2$ u. *p-Urethanophenylessigsäure*, durch Einw. von *Äthylchlorocarbonat* auf *p-Aminophenylessigsäure* gewonnen, F. 125—126°, erhält man das *Chlorid* $C_6H_4(NH\cdot CO_2C_2H_5)^4\cdot(CH_2\cdot COCl)^1$ u. aus der *p-Urethanophenoxyessigsäure* u. $SOCl_2$ das *Chlorid* $C_6H_4(NH\cdot CO_2C_2H_5)^4\cdot(O\cdot CH_2\cdot COCl)^1$. Diese Chloride sind sehr reaktionsfähige Verbb. u. geben mit *NH_3* die entsprechenden *Amide*, mit *Alkoholen* oder *Aminoalkoholen therapeut.* wertvolle *Ester.* Z. B. erhält man aus dem *p-Urethanobenzoylchlorid* u. *Diäthylaminoäthylalkohol* in alkoh. Lsg. bei 100° das *Chlorhydrat* des *p-Urethanobenzoesäurediäthylaminoäthylesters*, $C_6H_4(NH\cdot CO_2C_2H_5)^4\cdot(CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N[C_2H_5]_2)^1$, HCl, aus A. Blättchen, F. 172 bis 173°, anästhesiert auf die Zunge gebracht stark. — Das aus dem Chlorid u. *A.* erhältliche Chlorhydrat des *p-Urethanobenzoesäureäthylesters*, aus verd. A. Nadeln, schm. bei 125—127°. (**F. P. 579 203** vom 1/6. 1923, ausg. 13/10. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

The E. C. Klipstein & Sons Company, New York, übert. von: **Herbert G. Stone** und **Bernard H. Jacobson**, Charleston, West Virginia, V. St. A., *Herstellung von Benzoyl-o-benzoesäure.* Man vermahlt *Phthalsäureanhydrid* mit wasserfreiem $AlCl_3$, gibt *Bzl.* zu dem Gemisch, setzt das Vermahlen fort u. dampft das überschüssige Bzl. ab. Es hinterbleibt die *$AlCl_3$-Doppelverb.* der *Benzoyl-o-benzoesäure* in trockener, fein verteilter Form. Das Prod. ist zur Herst. von *Anthrachinon* besonders geeignet. (**Can. P. 254834** vom 28/1. 1924, ausg. 20/10. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

J. D. Riedel A.-G., Berlin-Britz, übert. von: **Friedrich Boedecker**, Berlin-Dahlem, *Herstellung von Halogenallylalkylbarbitursäuren.* Man führt entweder C-substituierte Malonsäureester der Zus. $C(R^1)\cdot(R^2)\cdot(CO_2R)_2$, worin R^1 einen *β-Halogenallyl-* oder *β,γ*-Dihalogenallylrest, R^2 die gleichen Reste oder beliebige andere aliphat., aromat. oder alicycl. Reste bedeutet, nach den üblichen Methoden in die C,C-disubstituierten Barbitursäuren über oder behandelt C-monosubstituierte Barbitursäuren nachträglich mit den Halogenallylhalogeniden. — Die *C-substituierten Malon-*

säureester erhält man durch Einw. von 1,2-Dihalogen-2,3-propylen auf die Na-Verbb. von Malonsäureestern oder deren monosubstituierten Derivv. — Zur Einführung des β-Halogenallylrestes ist es nicht mehr erforderlich, von reinem 1,2-Dihalogen-2,3-propylen auszugehen, sondern man kann auch unmittelbar 1,2,3-Trihalogenpropan auf eine monosubstituierte Barbitursäure in Ggw. von Alkali einwirken lassen. — Folgende Beispiele sind angegeben: Zu einer w. Lsg. von $NaOC_2H_5$ in A. gibt man unter starkem Rühren *i-Propylbarbitursäure* u. läßt alsdann langsam *1,2-Dibrom-2,3-propylen* zufließen. Nach mehrstd. Erhitzen auf 90—100° wird der A. abdest. Man erhält die *β-Bromallyl-i-propylbarbitursäure*, aus verd. CH_3CO_2H Krystalle, F. 181°. — Man kann dieselbe Verb. auch bei Verwendung einer verdünnten wss. NaOH in der Kälte erhalten. — Durch Einw. von 2 Moll. *Dibrompropylen* auf die wss. alkal. Lsg. von *Barbitursäure* entsteht die *Bis-β-bromallylbarbitursäure*, aus A. Krystalle, F. 232—233°, wl. in W. u. Bzl., ll. in A., Aceton u. Alkalien, weniger leicht l. in Ä. — Erhitzt man Tribrompropan mit festem NaOH auf 80° unter Rückfluß, gibt zur erkalteten Lsg. eine wss. alkal. Lsg. von *Phenylbarbitursäure*, verd. mit A. u. erhitzt mehrere Stdn. auf 100°, so gewinnt man die *β-Bromallylphenylbarbitursäure*, aus verd. CH_3CO_2H Krystalle, F. 188—189°, ll. in A., Eg. u. Alkalien. — Aus *i-Propylbarbitursäure* u. *2,3-Dichlorpropylen* (1) entsteht analog die *β-Chlorallyl-i-propylbarbitursäure* aus wss. A., verfilzte Nadeln, F. 171°, ll. in A., Ä., Aceton, wl. in Chlf., Tetralin u. W., ll. in Na_2CO_3 u. NaOH. Das *2,3-Dichlorpropylen* läßt sich auch durch 2-*Chlor-3-brompropylen* (*1*) ersetzen. — Durch Behandeln einer wss. alkal. Lsg. von *i-Propylbarbitursäure* mit *1,2,3-Tribrompropylen* in Ggw. von etwas NaJ erhält man die *β,γ-Dibromallyl-i-propylbarbitursäure*, aus CH_3OH Krystalle, F. 182—183°, ll. in A., Chlf., Ä., Bzl., Na_2CO_3-Lsg. Alkalien, wl. in W., PAe. u. cyclo-Hexan. — Die *Bis-β-bromallylbarbitursäure* läßt sich auch durch Kondensation von *Harnstoff* mit dem *Bis-β-bromallylmalonsäurediäthylester*, $Kp._{12}$ 148—152° (*Mono-β-bromallylmalonsäurediäthylester*-$Kp._{13}$ 122—125°), in Ggw. von $NaOC_2H_5$ gewinnen. Die Prodd. haben stark *schlafmachende Wrkg.* u. sind bereits in Dosen wirksam, die unter den sonst üblichen liegen. (**Can. P. 253 554** vom 23/9. 1924, ausg. 8/9. 1925. **E. P. 223 221** vom 30/9. 1924, Auszug veröff. 10/12. 1924. D. Prior. 10/10. 1923 u. **E. P. 236 146** [**Zus.-Pat.**] vom 1/10. 1924, Auszug veröff. 19/8. 1925. D. Prior. 28/6. 1924. **F. P. 586 254** vom 20/9. 1924, ausg. 20/3. 1925. D. Priorr. 10/10. 1923, 10/4. u. 28/6. 1924. **Schwz. P. 111 883** vom 27/5. 1924, ausg. 16/9. 1925. D. Priorr. 10/10. 1923 u. 10/4. 1924.) SCHOTTL.

Max Louis Charles Roger, Paris, *Herstellung der Äthylsekundärbutylbarbitursäure.* Man kondensiert entweder den *Äthylsekundärbutylcyanessigsäureäthylester* mit *Harnstoff* in Ggw. von $NaOC_2H_5$ u. verseift das *Iminoderiv.* mit verd. Mineralsäure oder unmittelbar den entsprechenden *disubstituierten Malonester* mit *Harnstoff*, bezw. behandelt man das Na-Salz der *Sekundärbutylbarbitursäure* mit *Äthylhalogeniden.* — *Äthylsekundärbutylcyanessigsäureäthylester*, farblose Fl., $Kp._{12}$ 120°. — *Äthylsekundärbutyliminobarbitursäure* Krystalle, F. oberhalb 240°. — *Äthylsekundärbutylbarbitursäure* aus h. W. feine Nadeln, F. 165°. — Die durch Kondensation von *Harnstoff* in Ggw. von $NaOC_2H_5$ mit *Sekundärbutylmalonsäurediäthylester*, Fl., $Kp._{14}$ 117°, gewonnene *Sekundärbutylbarbitursäure* bildet, aus h. W. umkrystallisiert, Täfelchen, F. 190°. — *Sekundärbutylcyanessigsäureäthylester*, Fl., $Kp._{17}$ 118°, gibt mit *Harnstoff* kondensiert die *Sekundärbutyliminobarbitursäure* u. diese, mit verd. Mineralsäure erhitzt, ebenfalls die *C-monosubstituierte Barbitursäure*, deren Na-Salz beim Erwärmen mit C_2H_5J in wss. Lsg. auf 100° in die obige *Äthylsekundärbutylbarbitursäure* übergeht. (**F. P. 598 072** vom 20/8. 1924, ausg. 5/12. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

S. Karpen & Bros, Chicago, Illinois, übert. von: **Carnie B. Carter**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von Hexamethylentetramin.* Man läßt CH_2Cl_2 auf fl. NH_3 unter hohem Druck bei Tempp. unter 100° einwirken, wobei das NH_3 in einem mehrere 100% der der Theorie entsprechenden Menge betragenden Überschuß

zur Anwendung gelangt. — Z. B. wird CH_2Cl_2 in einen starkwandigen Metallautoklaven gefüllt u. fl. NH_3 in einem Überschuß von 300% der der Theorie entsprechenden Menge eingepreßt. Hierauf wird ca. 50 Stdn. auf 60° erhitzt, das überschüssige NH_3 abdest., der krystallin. Rückstand, enthaltend *Hexamethylentetramin* u. NH_4Cl, mit Chlf., CCl_4 oder einem anderen geeigneten Lösungsm. extrahiert, wobei das NH_4Cl ungel. zurückbleibt, u. das Chlf. aus der $C_6H_{12}N_4$-Lsg. abdest. Das $C_6H_{12}N_4$ ist bei Verwendung von reinen Ausgangsstoffen sehr rein. Durch Behandeln des NH_4Cl mit $Ca(OH)_2$ u. Dest. wird das NH_3 wiedergewonnen, u. mit dem aus dem Autoklaven abdest. NH_3 nach Verflüssigung durch Kompression von neuem verwendet. Die Ausbeute an $C_6H_{12}N_4$ beträgt etwa 46,5% des angewandten NH_3. Verwendet man einen noch größeren Überschuß an NH_3 als 300%, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit noch vergrößert. (**A. P. 1 499 002** vom 10/1. 1924, ausg. 24/6. 1924. **Can. P. 242 857** vom 25/1. 1924, ausg. 9/9. 1924. **E. P. 234 192** vom 26/2. 1924, ausg. 18/6. 1925. **F. P. 578 095** vom 5/3. 1924, ausg. 16/9. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

S. Karpen & Bros, Chicago, Illinois, übert. von: **Carnie Blake Carter** und **Albert Edwin Coxe**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von Hexamethylentetramin.* Das Verf. nach A. P. 1499002 usw., vorst. Ref., kann auch unter Anwendung etwas geringerer Mengen NH_3, z. B. eines Überschusses von nur 100%, u. bei Tempp. von ca. 100—125° ausgeführt werden. Es gelingt alsdann bereits durch kürzeres Erhitzen hohe Ausbeuten an $C_6H_{12}N_4$ zu erzielen. Z. B. beträgt die Ausbeute bei 5-std. Erhitzen auf 100° 36,5%, bei 10-std. Erhitzen auf dieselbe Temp. ca. 81,2%, bei 20-std. nahezu 100% der Theorie. Noch kürzere Zeit benötigt die Umsetzung bei 120—125°. (**A. P. 1 499 001** vom 23/8. 1922, ausg. 24/6. 1924. **Can. P. 242 858** vom 14/2. 1924, ausg. 9/9. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

A. Foulon, *Die Bleichmethoden vom chemischen Standpunkt aus betrachtet.* Das Bleichen mit Cl_2, O_3, Sauerstoffbleichmitteln, $KMnO_4$, Luft u. SO_2, sowie deren Red.-Prodd. ist beschrieben. (Ztschr. f. ges. Textilind. **29**. 205—07.) SÜVERN.

S. R. Trotman und **E. R. Trotman**, *Einflüsse beim Bleichen von Wolle mit Wasserstoffsuperoxyd.* Die Ursache der beim Bleichen von Wolle mit H_2O_2 entstehenden Schädigungen der Faser sind ungeeignete [$H^{\cdot}$], hohe Temp. oder die Ggw. von Katalysatoren. Von diesen Einflüssen wird der erstere an Verss. verfolgt. Vff. finden, daß mit zunehmender p_H der Gewichtsverlust der Faser zunimmt, ebenso die Menge der geschädigten Fasern. Zur Best. des p_H empfehlen sie eine Mischung von 5 ccm einer gesätt. Lsg. von Dinitrodiazoaminobenzol mit 0,1 ccm der gewöhnlichen Phenolphthaleinlsg., von der 6 Tropfen auf 5 ccm Bleichlsg. genommen werden. Die größere Empfänglichkeit chlorierter Wolle für Schädigungen liegt weniger an der Bleiche, als an der vorangegangenen Behandlung der Wolle. (Journ. Soc. Dyers Colourists **42**. 154 bis 157.) BRAUNS.

F. Peterhauser, *Das Färben von Wolle mit Indigo.* Es wird die Hydrosulfitküpe, das Indigo-Sol 0, die Färbemethode damit, die Oxydationsmethoden u. andere Arten von Indigosolen beschrieben. (Journ. Soc. Dyers Colourists **42**. 152—54.) BRAUNS.

Louis J. Matot, *Das Färben von wiedergewonnener Wolle.* Nach Schilderung der Aufarbeitung der Lumpen gibt Vf. Vorschriften der zum Färben der wiedergewonnenen Wolle nach dem Metachrom- u. dem Nachchromierungsverf. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. **1926**. 149.) BRAUNS.

M. H., *Die Wollhutfärberei in alter und neuer Zeit.* Das Färben mit Holzfarbstoffen auf Stumpen u. losem Material u. mit Teerfarbstoffen, besonders sauren u. Nachchromierungsfarbstoffen, sowie den Radio- u. Supraminfarben ist beschrieben. (Ztschr. f. ges. Textilind. **29**. 190—191.) SÜVERN.

Siegfried Kosche, *Das Färben von Rips mit Indanthrenfarbstoffen.* Einzelheiten des Färbens werden mitgeteilt. (Ztschr. f. ges. Textilind. **29**. 191.) Süvern.

Kurt Brass, *Untersuchungen über das Zustandekommen von Färbungen.* (Rev. gén. des Matières colorantes etc. **1926**. 130—32. 165—68. — C. **1926**. I. 504.) Br.

Rudolf Ditmar, *Das vulkanisationsbeständige Färben von Latex.* Vf. untersucht eine Reihe von Anilinfarben auf ihre Fähigkeit, Latex zu färben. Er stellt fest, daß nur wenige den Ansprüchen genügen. Die Unters. erstreckt sich auf Löslichkeit in W., Beständigkeit gegen S_2Cl_2, Beständigkeit der vulkanisierten Filme gegen W. u. Ausgiebigkeit der Farben beim Anfärben. (Chem.-Ztg. **50**. 528—29. Graz.) Evers.

Hermann Weiss, *Über den Einfluß der Beleuchtung auf das Färben nach Muster.* Nach Schilderung der Ursachen, weshalb es unmöglich ist, bei künstlichem Licht Papier nach einem Muster zu färben, beschreibt Vf. eine Tageslichtbrille, mit deren Hilfe man bei jedem beliebigen Licht Farbtöne auf Gleichheit prüfen kann. (Wchbl. f. Papierfabr. **57**. 835—39. Wien.) Brauns.

H. Eigenbertz, *Färben im Schaum.* Vf. beschreibt eine Methode zum Färben von Geweben mit Hilfe von Schaum, die darin besteht, daß man auf Farbstofflsgg. durch Zusatz von Seife u. indirektem Erhitzen einen Schaum erzeugt, in dem das zu färbende Gut mit Hilfe eines käfigartigen Behälters so eingehängt wird, daß es nur mit dem Schaum in Berührung kommt u. durch diesen ausgefärbt wird. Der Vorteil der Methode liegt in der Billigkeit, ihre Anwendbarkeit ist jedoch beschränkt. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. **1926**. 181.) Brauns.

J. Pokorný, *Rote und weiße Ätzdrucke auf dunklem Indigogrund.* (Vgl. Bull. Soc. ind. Mulhouse **91**. 759; C. **1926**. I. 2845.) Nach der Methode von Skoupil nimmt der rote Ätzdruck oft einen orangenen Ton an. Die Zugabe von $NaClO_3$ u. MnO_2 ist zwecklos, dagegen gibt Bleichromat ein volles Rot. Das Tuch wird unmercerisiert tiefindigo gefärbt, dann mercerisiert, mit Naphthol-Na-Lsg. getränkt u. nach bekannter Vorschrift bedruckt. Auf diese Weise wird ein leuchtendes u. gleichmäßiges Rot ohne Schwächung der Faser erzielt. Weißer Druck wird nach Skoupil, aber ohne Verwendung von $NaClO_3$ erhalten. (Journ. Soc. Dyers Colourists **42**. 157—58.) Br.

Wilhelm Sieber, *Die Anwendbarkeit von Kaliumverbindungen in der Druckereipraxis.* Vf. zeigt an verschiedenen Beispielen, wie irrig es ist, in der tinktoriellen u. speziell in der Druckereipraxis die K-Verbb. durch die entsprechenden Na-Verbb. zu ersetzen. (Melliands Textilber. **7**. 615—16. Reichberg.) Brauns.

Haller, *Beiträge zur Theorie der Färbungen. Über den Einfluß von Zusätzen zur Indigoküpe und auf die mit derselben hergestellten Färbungen.* (Vgl. auch S. 497.) Nach Schilderung der Wirkungsweise der bisherigen Zusätze zur Indigoküpe berichtet Vf. über eigene Verss. mit Zusätzen zur Küpe, die er auf Haltbarkeit u. Dispersitätsgrad prüft. Diese ergeben, daß ein Zusatz von typ. Emulsionskolloiden auf die Küpe ebenso wie auf die damit hergestellten Färbungen ungünstig wirkt. Der Dispersitätsgrad wird vergrößert u. damit die Ablagerung auf der Faser ungünstig beeinflußt. Zusatz von Alkoholen, welche die Zerteilung der Teilchen erhöhen, ist günstig. Netzmittel wie *Nekal* u. *Curacit-Na* wirken ungünstig auf die Küpe, desgl. sind Elektrolytzusätze wertlos u. sogar schädlich. Traubenzucker zeigt keine besondere Wrkg., dagegen erhöht ein Zusatz von *Tonerdenatron* die Haltbarkeit der Küpe außerordentlich. (Melliands Textilber. **7**. 612—15.) Brauns.

A. V. Blom, *Zur Morphologie der Pigmente.* Zusammenfassender Bericht über die Struktur der Pigmente u. Vers. einer Systematik der Pigmente auf Grund ihres Zerteilungsgrades. (Korrosion u. Metallschutz **2**. 158—64. Bern.) Dersin.

Wilhelm Roiger, *Das färberische Verhalten der Schwefelfarbstoffe.* Vf. gibt Vorschriften für ein gleichmäßiges Färben mit Schwefelfarbstoffen u. für das Verhindern des bei Schwefelfärbungen häufig auftretenden Bronzierens. (Ztschr. f. ges. Textilind. **29**. 413.) Brauns.

Wallace R. Brode, *Verunreinigende Farbstoffe im Agalma Schwarz 10 B. des Handels.* Vf. beschreibt eine spektrophotometr. Methode ,mit der er die verunreinigenden Farbstoffe im handelsüblichen Agalmaschwarz 10 B identifizieren u. quantitativ bestimmen kann. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 708—12. Washington.) Brauns.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G., Aachen (Erfinder: **Karl Pulvermüller**, Mannheim-Wohlgelegen), *Wiedergewinnung von Quecksilber beim Beizen von Haaren,* 1. dad. gek., daß man die den Beizraum verlassenden, an Quecksilberdämpfen reichen Gase einer Waschung mit geeigneten Fll. oder einer Behandlung mit großoberflächigen Stoffen oder solchen Metallen unterwirft, die ein Amalgam zu bilden vermögen. — 2. gek. durch die kombinierte Anwendung der im Anspruch 1 aufgeführten einzelnen Maßnahmen. — Z. B. kann man die das Hg enthaltenden Gase durch ein mit akt. SiO_2 gefülltes Filter leiten. (**D. R. P. 431 388** Kl. 40a vom 22/11. 1924, ausg. 6/7. 1926.) Kühling.

Fernand Louis Pollain, Seine, Frankreich, *Bleichen von Wolle, Seide, Jute usw. mit schwefliger Säure.* Das Bleichen der Faser findet in einem geschlossenen Kreislauf statt. Das kontinuierlich durch Verbrennen von Schwefel erzeugte Gasgemisch mit einem Gehalt von etwa 10% SO_2 wird in den oberen Teil der Bleichkammer eingeleitet u. im unteren Teil wieder abgesaugt, im Inneren des Bleichraumes ist für eine gute Ventilation zu sorgen, damit alle Teile des Bleichraumes mit dem Bleichgas in Berührung kommen. (**F. P. 603 253** vom 28/5. 1925, ausg. 12/4. 1926.) Franz.

Emile Théodore Joseph Watremez, Haut-Rhin, Frankreich, *Abkochen und Bleichen von pflanzlicher Faser.* Bei dem Verf. des Hauptpatentes wird die Natronlauge durch eine Lsg. von Natriumaluminat ersetzt. (**F. P. 30 200** vom 23/10. 1924, ausg. 29/3. 1926. **Zus. zu F. P. 592397; C. 1926. I. 3948.**) Franz.

Cleophas Brodrique, Quebec, Kanada, *Färben von Sand.* Der Sand wird mit einer Mischung von Farbstoff, Öl u. Terpentin getränkt, getrocknet u. gerollt. Die Erzeugnisse dienen zum Verzieren von Geweben, Holz, Ton, Metallen o. dgl., die vor dem Aufbringen des gefärbten Sandes mit einer Schicht von Leim, Harz o. dgl. überzogen werden. (**A. P. 1 590 076** vom 18/1. 1924, ausg. 22/6. 1926.) Kühling.

Henri Dourif, Huntington, V. St. A., *Mischfarbstoff.* Eine Suspension von feinst verteiltem Ultramarin wird mit einer Chromat- oder Bichromatlsg. gemischt u. durch Zusatz der Lsg. von Salzen eines oder mehrerer Erdalkalimetalle, z. B. von $BaCl_2$ oder $SrCl_2$, in der Mischung ein Nd. von Erdalkalichromat erzeugt. (**A. P. 1 587 704** vom 1/4. 1924, ausg. 8/6. 1926.) Kühling.

Compagnie Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies, Etablissements Kuhlmann, Seine, Frankreich, *Reduzieren der Küpenfarbstoffe zu ihren Leukoverbindungen.* Man reduziert die in einem wasserfreien organ. Lösungsm. suspendierten Küpenfarbstoffe mit H_2 in Ggw. von Katalysatoren, wie Ni, Co, Fe, Cu, allein oder in Mischung mit ihren niederen Oxyden. Man suspendiert fein pulverisierten trockenen Indigo in trockenem Dimethylanilin, gibt den Katalysator, auf Kieselgur niedergeschlagenes Ni, zu, erwärmt auf 90—100° u. leitet H_2 ein; der so erhaltene in dem Lösungsm. suspendierte Leukoindigo eignet sich besonders zur Herst. der Ester. (**F. P. 601 632** vom 6/11. 1924, ausg. 5/3. 1926.) Franz.

G. S. Hay, London, *Bituminöse Anstrichmittel.* Eine wss. Bitumenemulsion wird durch Zusatz geeigneter Stoffe (Salze) oder auf anderem Wege (Erhitzen, Ausfrieren) in ihre Bestandteile zerlegt, dann mit einem Lösungsm. für das Bitumen (Naphtha, Petroleum, Bzn. etc.) versetzt u. schließlich, event. nach Zusatz von Leinöl, Schellack, Celluloseacetat etc. so lange gerührt, bis wieder eine Emulsion entstanden ist. (**E. P. 251 323** vom 1/1. 1925, ausg. 27/5. 1926.) Oelker.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

E. Geiger, *Über die Konstitution der Hochpolymeren.* Aus dem Vergleich der kolloiden Kondensationsprodd. von Ketenen mit Arylisocyanaten mit Kautschuk u. anderen Polymeren zieht Vf. den Schluß, daß es sich bei den polymeren Körpern um valenzchem. Verknüpfung handelt, weniger um Assoziation. Das Verh. des *Kautschuks* bei Erhitzung auf höhere Temp. wird studiert u. gefunden, daß der gebildete Polycyclokautschuk nur 1 Doppelbindung auf 4 Ringbildungen enthält. Das physikal. u. chem. Verh. stimmt mit diesem Befund überein. Der pyrogene Zerfall des Kautschuks findet in zwei Stufen statt. Zuerst entstehen niedrigere KW-stoffe u. Polycyclokautschuk, der dann bei höherer Erhitzung zerfällt. Damit stehen die Ausbeuten an KW-stoffen in Einklang. Die Hydrierung des Kautschuks bei höherer Temp. liefert ein Gemisch von Hydrokautschuk u. Hydropolycyclokautschuk. Auch hier spricht alles für eine valenzchem. Verknüpfung von Isoprenresten. Zum Schluß werden die Additionsprodd. von Triphenylphosphin an Kautschuktetrabromid beschrieben. (Gummi-Ztg. **40**. 2143—44. Zürich.) EVERS.

E. Lindmayer, *Das nadelförmige Kautschukmolekül als eine praktische Strukturtheorie.* Vf. stellt eine neue Theorie des Kautschukmoleküls auf, indem er annimmt, daß das Kautschukmolekül 14-mal so lang als breit sei u. eine nadelförmige Gestalt besitze. Die Zweiphasentheorie von HAUSER wird abgelehnt, weil die äußere Schale durch die außerordentlich hohe Oberflächenspannung des Kautschuks hervorgerufen wird. Vf. wendet dann seine Theorie auf die wissenschaftlichen u. prakt. Forschungsergebnisse der Kautschukchemie an. Die Erscheinungen bei der Mastikation, Lsg., Vulkanisation, bei der physikal. Unters. u. bei der Krystallisation lassen sich durch Annahme der Nadelstruktur des Kautschuks erklären. (Einzelheiten im Original.) (Gummi-Ztg. **40**. 2261—62. Buenos Aires.) EVERS.

M. Kröger, *Die Packungsdichte des Kautschuks in Abhängigkeit von Aggregation, Vulkanisation, Deformation und Temperatur.* Folgende Ursachen vergrößern die Packungsdichte des Kautschuks: Aggregation, Vulkanisation, Deformation u. Temp. Erniedrigung. Vf. verfolgt die Änderung der Packungsdichte bei seinen Verss. durch Best. der D. An einem Kautschuk-S_2Cl_2-Gel ließ sich mit ultraviolettem Licht keine Beugung beobachten. (Gummi-Ztg. **40**. 2319—21. Leipzig, Phys.-chem. Inst.) EVERS.

M. Kröger, *Die elastischen Eigenschaften des Rohkautschuks in Abhängigkeit von der Packungsdichte.* Die elast. Eigenschaften des Rohkautschuks sind abhängig von der D., aber auch von der Temp. Die dichtere Packung durch Temp.-Erniedrigung ist nicht ident. mit der dichteren Packung, die durch Reaggregation hervorgerufen wird. Diese letztere Erscheinung sowie den Zusammenhang von Kältevulkanisation, Packungsdichte u. Temp. veranschaulicht Vf. in einem Diagramm u. diskutiert dieses. Über Einzelheiten wolle man im Original nachlesen. Es gelingt so, das elast. Verh. des Rohkautschuks auf den Aggregationszustand u. Reaggregationsvermögen bei der Deformation zurückzuführen. Von Einfluß sind ferner der Wärmeinhalt u. Abschreckungsvorgänge. (Gummi-Ztg. **40**. 2373—76. Leipzig, Phys.-chem. Inst.) EVERS.

Lothar Hock und **Siegfried Bostroem**, *Beiträge zur Thermodynamik des Jouleeffektes am Rohkautschuk.* 1. Mitt. *Die mechanische Arbeit.* (Vgl. S. 831.) Vff. wenden den 1. Hauptsatz der Thermodynamik auf den Jouleeffekt des Kautschuks an. Sie finden, daß die Hysterese eines Rohkautschukringes bei der ersten Dehnung viel größer ist als bei der unmittelbar darauffolgenden Dehnung. In einer Reihe von Kurven u. Tabellen wird diese Erscheinung quantitativ ausgewertet. Vff. beabsichtigen, diese erhaltenen Werte als Richtschnur für einen verbesserten App. zur Best. dieser Zahlen zu verwenden. (Kautschuk **1926**. 130—36. Gießen.) EVERS.

H. Ch., *Ein Beitrag zur modernen Einrichtung der Mischkammern.* (Gummi-Ztg. **40**. 2380—81.) EVERS.

Donald Mac Gillavry, *Eine verbesserte Latex-Siebeinrichtung.* Bei der neuen Vorr. (Zeichnung u. Abb. in der Quelle) strömt die Fl. in eine besondere Kammer u. tritt dann von unten her durch die von der Luft abgeschlossenen Siebe, die sich daher infolge koagulierter kleiner Kautschukteilchen viel weniger leicht verstopfen. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **10**. 229—31. Siloewok Sawangan.) GROSZFELD.

W. Jaeckel, *Temperaturmessungen in Vulkanisierkesseln.* Vf. empfiehlt beim Vulkanisieren von Gummiwaren elektr. Widerstandsthermometer zur Kontrolle der Tempp. zu verwenden. (Arch. f. Wärmewirtsch. **7**. 196—97. Charlottenburg.) NEID.

G. Martin und **W. S. Davey**, *Die Wirkung der Bildung kolloider Niederschläge während der Vulkanisation des Kautschuks auf die mechanischen Eigenschaften.* Kolloidales ZnS hat die Eigenschaft Vulkanisate zu versteifen. Seine Bildungsmöglichkeit ist gebunden an das Vorhandensein von Harzsäuren u. Beschleunigern. Die Best. des ZnS geschieht durch Messung des H_2S bei der Einw. von HCl u. Ä. auf das Vulkanisat. Bei Ggw. von fetten Säuren ist nur ein Zusatz von 5% ZnO nötig, während die Abwesenheit fetter Säuren einen Gehalt von 10% ZnO nötig macht, wenn man dieselben mechan. Eigenschaften erzielen will. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T. 174 bis 176.) EVERS.

G. Bode, *Normen für den Bezug von Flaschenscheiben und Bierschläuchen.* Kritik an den Ausführungen DITTMARS (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 534; C. **1926**. II. 115). Faktis sind in *Flaschenscheiben* wegen des Gummigeschmacks u. weil sie schaumzerstörend wirken, ausgeschlossen. Scheiben u. *Schläuche* werden rissig, wenn die Menge der anorgan. Füllstoffe zu groß ist; besonders gefährlich ist Kreide. Die Forderung der schwimmenden Scheiben ist eine Härte für den Fabrikanten. Nach den vom Vf. aufgestellten Normen können der Mischung unbedenklich 30% kolloide SiO_2 zugesetzt werden. Über Farbstoffe sind keine Vorschriften gemacht. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 855—56. Berlin.) JUNG.

Werner Esch, *Alterungsschutzmittel für Gummiwaren.* Vf. schildert die Eigenschaft der Phenole, Vulkanisate vor dem Altern zu schützen u. erwähnt im Zusammenhang damit das neueste Mittel — *Age-Rite* — das aus Aldol-α-Naphthylamin besteht. (Gummi-Ztg. **40**. 2318. Hamburg-Uhlenhorst.) EVERS.

Felix A. Elliott, *Die elektrische Abscheidung des Kautschuks und ihre möglichen industriellen Anwendungen.* Vf. beschreibt die Methode der Elektroplattierung von Gegenständen durch die Kataphorese von Latex. Der Ersatz von auf mechan. Wege hergestellten Mischungen durch den elektr. niedergeschlagenen Kautschuk erscheint deswegen aussichtsreich, weil man die meisten Füllstoffe im Latex dispergieren u. mit dem Kautschuk niederschlagen kann. (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 358—59. Rochester, N. Y.) EVERS.

Franz Druckenmüller, *Hartgummi in der chemischen Technik.* (Apparatebau **38**. 149—51.) EVERS.

C. Frewen Jenkin, *Formgebung von Kautschuk im Laboratorium.* Vf. schildert, wie man im Laboratorium aus käuflichen Gummimischungen Gegenstände formen u. vulkanisieren kann. (Journ. Scient. Instruments **3**. 322.) EVERS.

Rudolf Ditmar, *Latexviscosimeter für Latexbetriebe.* Das leicht zu reinigende *Viscosimeter* für *Latex* (Hersteller: HUGO KEYL, Dresden) besteht aus einer oben erweiterten, unten verjüngten zylinderförmigen Röhre mit Marken bei 200 u. 100 ccm. An den verengten Teil wird mit Gummischlauch ein Auslaufröhrchen angebracht, in den erweiterten Teil ein mit einem Tuch überspannter Reifen zum Zurückhalten von Kautschukkoagulaten eingelegt. (Chem.-Ztg. **50**. 497—98. Graz.) JUNG.

The Naugatuck Chemical Company, Naugatuck, Connecticut, V. St. A., *Verfahren zur Regelung der Vulkanisation von Kautschuk oder kautschukähnlichen Stoffen.*

(**D. R. P. 431 038** Kl. 39 b vom 13/5. 1924, ausg. 29/6. 1926. A. Prior. 25/6. 1923. — C. **1924**. II. 2705.) FRANZ.

Goodyear Tire & Rubber Company, übert. von: **Lorin B. Sebrell**, Akron, Ohio, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk.* Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man *2-Methyl-2-hydro-3-phenyl-5-mercapto-1,3,4-thiodiazol* in An- oder Abwesenheit von Metalloxyden oder seinen Metallsalzen. (**A. P. 1 583 762** vom 9/2. 1924, ausg. 4/5. 1926.) FRANZ.

Goodyear Tire & Rubber Company, übert. von: **Lorin B. Sebrell**, Akron, Ohio, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk.* Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man *3-p-Tolyl-5-mercapto-1,2,4-thiodiazol* oder seine Metallsalze mit oder ohne Zusatz von Metalloxyden, wie ZnO. (**A. P. 1 583 763** vom 9/2. 1924, ausg. 4/5. 1926.) FRANZ.

Pierre Gabriel Edmond Albert Deshors, Haute-Vienne, Frankreich, *Kautschukmasse.* Man vermischt etwa 8—10 Teile Kautschuk mit 76—72 Teilen Steinkohlenteer u. 16—18 Teilen Schwefel; die Mischung dient zum Überziehen von Straßen, Mauern, usw. (**F. P. 601 594** vom 23/7. 1925, ausg. 4/3. 1926.) FRANZ.

The Naugatuck Chemical Company, Naugatuck, Connecticut, übert. von: **Sidney Marsh Cadwell**, Leonia, New Jersey, V. St. A., *Kondensationsprodukte aus Acetaldehyd und aromatischen Aminen, die als Verzögerer der Zerstörung von Kautschuk wirken.* Kurzes Ref. nach F. P. 599 411; C. **1926**. I. 3281. Nachzutragen ist folgendes: Z. B. gibt man zu einer wss. *Anilinchlorhydratlsg.* unter Rühren u. Vermeidung einer Steigerung der Temp. über 25° (durch Zugabe von Eis) eine wss. 40—50%ig. Lsg. von *Acetaldehyd.* Nach weiterem 1/2-std. Rühren wird durch vorsichtige Zugabe von NaOH die HCl teilweise neutralisiert, wobei das *Acetaldehyd-Anilinkondensationsprod.* (vermutlich der Zus. $C_6H_5N:CH\cdot CH_3$, der Referent!) ausfällt u. abfiltriert wird. Es ist ein gelbes, amorphes Pulver, F. unterhalb 130 u. oberhalb 50°, l. in Anilin u. Mischungen von A.-Bzl. teilweise l. in A., Bzl. u. Ä., in 4-n. HCl mit hellrötlicher, in H_2SO_4 mit rötlich brauner Farbe l., längere Zeit unzers. haltbar, bei längerem Stehen an der Luft etwas an der Oberfläche nachdunkelnd. Die Ausbeute beträgt 95% der Theorie. Will man das Verf. kontinuierlich gestalten, so neutralisiert man die saure Lsg. des Kondensationsprod. mit Anilin, wobei die *Verb.* ebenfalls pulverförmig ausfällt u. die *Anilinchlorhydratlsg.* in einem neuen Arbeitsgang verwendet werden kann. Analoge *Kondensationsprodd.* erhält man aus *CH_3CHO* u. *o-Toluidin*, bezw. *m-Toluidin*, *N-Monomethylanilin* oder *4-Amino-1,3-dimethylbenzol.* (**E. P. 240 407** vom 5/5. 1925, Auszug veröff. 18/11. 1925. A. Prior. 23/9. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Carl L. Beal** und **Leon W. Eberlin**, Rochester, V. St. A., *Elektrisches Niederschlagen organischer Stoffe aus wässerigen Emulsionen.* Um den entstehenden O_2 unschädlich zu machen, werden an der Anode leicht oxydierbare Metalle, wie Zn, Cd oder Mg angeordnet, z. B. indem man die Anode selbst aus diesen Metallen herstellt, ihre Oberfläche mit einer Mischung von Gelatine u. einem Pulver der genannten Metalle überzieht oder eine kolloide wss. Lsg. des betreffenden Metalles in der zu behandelnden Suspension löst. Das Verf. dient vorzugsweise zur Abscheidung von *Kautschuk* aus seinen wss. Suspensionen, wobei das anod. entstehende Metalloxyd als Füllmittel dient. (**A. P. 1589324** vom 7/5. 1925, ausg. 15/6. 1926.) KÜ.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Samuel E. Sheppard** und **Carl L. Beal**, Rochester, *Elektrisches Niederschlagen organischer Stoffe.* Um gleichmäßige Schichten der niederzuschlagenden Stoffe, Kautschuk oder Celluloseverbb. zu erhalten, werden die Anoden, zu denen die Stoffe wandern, mit einem gleichmäßigen Überzug von Gelatine, Leim, Kautschuk o. dgl. versehen, z. B. durch Tauchen, Besprühen o. dgl. der Anoden mit den Lsgg. bezw. Suspensionen dieser Stoffe. Der Zusatz hygroskop. Stoffe ist zweckmäßig. — Um poröse Stoffe, wie Gewebe elektr. mit Kautschuk zu imprägnieren bezw. zu überziehen, werden sie zunächst entfettet u. dann mit einer

mittels organ. Säuren oder Lsgg. saurer Salze schwach angesäuerten Lsg. von Leim, Stärke, Dextrin o. dgl. getränkt. (**A. PP. 1 589 325** vom 1/4. 1926 u. **1 589 326** vom 22/4. 1925, ausg. 15/6. 1926.) Kühling.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Leon W. Eberlin**, **Carl L. Beal** und **Samuel E. Sheppard**, Rochester, V. St. A., *Herstellung von zur elektrischen Bildung von Niederschlägen geeigneten Emulsionen von Kautschuk und Celluloseestern.* In einem geeigneten Lösungsm., z. B. Bzl., Aceton, Amylacetat, $CHCl_3$, $C_2H_2Cl_4$ u. dgl. oder mehreren dieser Lösungsmm. gel. Kautschuk bezw. Celluloseester, gegebenenfalls Mischungen von solchen Lsgg. werden mit einer verd. wss. Lsg. eines Schutzkolloids, z. B. Gummi arabicum u. eines Emulgierungsmittels, wie Türkischrotöl, Seife, Alkaliphenolat in der Kolloidmühle gemischt. Der Mischung kann auch eine kolloide Lsg. von Schwefel, als Vulkanisationsmittel, sowie Farbstoffe, wie Ruß u. Mittel zur Erhöhung der Geschmeidigkeit u. dgl., wie Campher, Monochlornaphthalin, Triphenylphosphat usw. zugefügt werden. Bei der elektr. Behandlung dieser Mischungen werden an den Anoden dichte Beläge von Kautschuk bezw. Celluloseestern abgeschieden. (**A. PP. 1 589 327, 1 589 328, 1 589 330, 1 589 331** u. **1 589 332** vom 7/4. 1925, ausg. 15/6. 1926.) Kühl.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Samuel E. Sheppard** und **Leon W. Eberlin**, Rochester, V. St. A., *Bekleiden eines Metalldrahtes mit Kautschuk.* Der Draht wird mittels einer Anzahl von Führungsrollen durch ein Reinigungsbad, welches ein Alkali, eine Säure, ein Salz oder eine Metallschmelze enthält, über eine positive, rollenförmige Kathode, dann durch einen Zylinder geleitet, welcher die gleichfalls zylindr. durchbrochene negative Elektrode u. eine Kautschuk, Seife, Türkischrotöl, Schwefel, Anilinsulfat u. Ruß enthaltende wss. Suspension enthält. Von diesem aus gelangt er zu einer Trockenkammer, einer Preß- u. Plättvorr., einer zweiten Trockenkammer u. einem Vulkanisationsraum. (**A. P. 1 589 329** vom 20/11. 1925, ausg. 15/6. 1926.) Küh.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Jar. Dědek und **Peter Těrechov**, *Die Saccharose als Säure.* Jede Melassetheorie muß eine chem. Rk. zwischen der *Saccharose* u. den Nichtzuckerstoffen, insbesondere den Salzen, annehmen, an der die Saccharose als Säure teilnimmt. Vff. haben deshalb die Einw. der NaOH u. $Ca(OH)_2$ auf die Saccharose in wss. Lsg. verfolgt. Dabei gelang es den Vff., durch geeignete Verss., die eingehend nach Anstellung u. Ergebnissen beschrieben werden, nachzuweisen, daß die Saccharose sehr leicht als Säure reagiert u. zwar unter den der Praxis entsprechenden Bedingungen als einwertige, höchstens zweiwertige Säure. Bei Anwendung dieser Ergebnisse auf die Melassetheorie ergab sich, daß in einer u. derselben Melasse die molare Konz. der Saccharose nahezu genau mit der äquivalenten Konz. von $K^{\cdot}$ u. $Na^{\cdot}$ übereinstimmt. (Listy Cukrovarnické **44**. 177; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **50**. 349—55.) Rühle.

E. Parisi und **A. Corazza**, *Die stickstoffhaltigen Verbindungen der Rübenmelasse und die Veränderungen, welche der Melassestickstoff während der alkoholischen Gärung erleidet.* (Vgl. Parisi, Annali Chim. Appl. **15**. 555; C. **1926**. I. 2153.) Das Ausgangsmaterial enthielt 3,32% Gesamt-N. Hiervon ließen sich nach Neuberg als Hg-Salz 1,75% N fällen, der in 0,28% Basen-N u. 1,47% Monaminosäure-N zerlegt werden konnte. Im Filtrat verbleiben 1,57% N u. zwar 0,79% Basen-N u. 0,83% N aus anderen Verbb. An wohldefinierten Verbb. konnten isoliert werden Betain, Tyrosin, d-Isoleucin u. Glutaminsäure. (Annali Chim. Appl. **16**. 224—30. Bologna.) Grimme.

H. Claassen, *Die Melasse als Rohstoff für die Herstellung von Hefe nach dem Lüftungsverfahren.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 443; C. **1926**. I. 3103.) Vf. erörtert an Hand des Schrifttums die Bedeutung der Melasse der Rübenzuckerfabriken u. Raffinerien als Hefenährstoff in den Hefefabriken u. gelangt auf Grund von Verss. im Laboratorium u. im großen Betriebe zu dem Schlusse, daß solche Melasse hin-

sichtlich Zuckergehaltes u. Gehaltes an assimilierbaren, N-haltigen Nährstoffen ein vollwertiger Rohstoff für die Herst. von Bäckereihefen ist, aus dem man nach Zusatz der fehlenden P_2O_5 triebkräftige, haltbare u. weiße Hefe in guter Ausbeute erhält. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1926**. 349—68.) RÜHLE.

—, *Sirupe.* Ahornsirup darf höchstens 35% W. u. 2,5% Asche enthalten. Melassen sollen ca. 25% W. u. höchstens 5% Asche enthalten. Eine Probe Schleuderhonig enthielt 20,58% W. (im Vakuum bei 60—65°), 0,10% Asche, 1,55% Sucrose. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. **48**. 455—56. Sep.) GRIMME.

L. Kayser, *Zur Bestimmung des Aschengehaltes von Rohzucker durch Leitfähigkeitsmessung.* Vf. erörtert die Ausführung des Verf. u. zeigt dessen Vorteile gegenüber dem Sulfatverf. Die Übereinstimmung der Ergebnisse zwischen beiden Verff. ist bei den Rohzuckerarten von Fabrik zu Fabrik verschieden. Zum Teil überschreiten die method. Unterschiede nicht die Fehlergrenzen des Sulfatverf., zum Teil ist jedoch das Leitfähigkeitsverf. im Vergleich zum Sulfatverf. nur brauchbar, wenn Korrekturen berücksichtigt werden, die sich aus den durchschnittlichen method. Unterschieden ergeben. Zu einem letzten Teile, besonders Nachprodd., zeigen sich ganz abnormale method. Unterschiede, die kaum durch Korrekturen gefaßt werden können. In allen Fällen ist es deshalb notwendig, Vergleichsverss. anzustellen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1926**. 369—80. Frankenthal.) RÜHLE.

F. Kessler, San Fernando, Buenos Aires, *Gewinnung von Zuckersaft aus Zuckerrohr u. dgl.* Das Ausgangsmaterial wird zunächst mittels eines endlosen Transportbandes durch Preßwalzen geführt, danach aufgelockert, mit W. oder verd. Zuckersaft besprengt, welcher mittels Preßluft, Dampf o. dgl. gleichmäßig in der M. verteilt wird, u. schließlich nochmals durch Preßwalzen hindurchgeleitet. (**E. P. 250 889** vom 12/6. 1925, Auszug veröff. 23/6. 1926. Prior. 18/4. 1925.) OELKER.

Hugo Altmann, Agram, *Gewinnung von Stärke aus stärkehaltigen Materialien.* Das stärkehaltige Material wird mit der zur üblichen Vorbehandlung (Lsg. der Nichtstärkestoffe) verwendeten Elektrolytlsg. der Elektrolyse bei gleichzeitiger Verwendung von Diaphragmen unterworfen, wobei das zur Trennung der Stärke von den Nichtstärkestoffen erforderliche osmot. Druckgefälle durch Zulauf der Elektrolytlsg. aufrecht erhalten wird. (**Oe. P. 103 349** vom 7/10. 1924, ausg. 10/5. 1926.) OELKER.

XV. Gärungsgewerbe.

Joh. Dehnicke und **W. Kilp**, *Über die Verwendbarkeit von Beton, Zement und Schutzmitteln für Gärbottiche in Brennereien.* Beton u. Zement leisten auch nach Härtung mit Lithurin gärender Brennereimaische nicht genügend Widerstand, auch Stahlbeton entspricht nicht ganz allen Anforderungen. Die Innenflächen von Gärbottichen aus Mauerwerk müssen deshalb mit einem Schutzanstrich versehen werden, wozu sich Silolack u. Mammutpech als geeignet erwiesen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **49**. 191. 198—99.) RÜHLE.

Richard Feibelmann, *Theorie und Praxis des Aktivins.* Es wird als Desinfektionsmittel für die Bierbrauerei in einer Reinheit von 85—90% von der Chemischen Fabrik Pyrgos G. m. b. H. in Radebeul-Dresden in den Handel gebracht. Vf. bespricht an Hand des Schrifttums die Geschichte, Chemie u. Bakteriologie des *Aktivins*, seine Unterschiede zu andern Desinfektionsmitteln, sein Verh. gegen Bier u. Materialien der Bierbrauerei, das Verf. bei der Anwendung des Aktivins u. die dabei entstehenden Kosten u. allgemeine Fragen der Desinfektion. (Wchschr. f. Brauerei **43**. 302—06.) RÜ.

E. Baumgartner, *Würzezufärbung im Sudhaus und Pfannenform.* Besprechung der Einflüsse physikal. u. chem. Art darauf. (Wchschr. f. Brauerei **43**. 299—301. Neisse-Neuland O.-S.) RÜHLE.

J. Olberg, *Günstige und nachteilige Faktoren und deren Einflüsse auf die Haltbarkeit der Biere.* Zusammenfassende Erörterung solcher Einww. von der Mälzerei bis zum Keller. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. **66**. 857—58.) RÜHLE.

Harald Heron, *Sauerstoff als Faktor bei der Herstellung eines gesunden Bieres.* Zusammenfassende Darst. der Bedeutung des O_2 für die Herst. eines gesunden Bieres an Hand des einschlägigen Schrifttums. (Journ. Inst. Brewing **32**. 261; Wchschr. f. Brauerei **43**. 280—82. 294—96.) RÜHLE.

Hans Eggebrecht, *Über das spezifische Gewicht des Essigs und über seine Bedeutung für die Praxis der Gärungsessigindustrie.* Zusammenfassende Erörterung der Beziehungen. (Dtsch. Essigind. **30**. 221—23.) RÜHLE.

G. Mezzadroli, *Ein automatischer, kontinuierlicher Essigbildner mit großer Leistung.* Vf. beschreibt an Hand dreier Abbildungen einen Weinessigbildner, der selbständig ohne Unterbrechung mit großer Leistung arbeitet. (Dtsch. Essigind. **30**. 213—15. 223—24.) RÜHLE.

Viktor Bermann, *Über die Farbbestimmung im Malz.* Zusammenfassende Erörterung gelegentlich eines Vortrages des analyt. Verf. der Farbenbest. der Würzen nach OSTWALD als Grundlage für die technolog. Betrachtung. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **49**. 97—100.) RÜHLE.

Fr. Mestan, *Die Farbmesser nach der Ostwaldschen Theorie.* Zusammenfassende Erörterung gelegentlich eines Vortrages. Die Einführung des physikal. einwandfreien Verf. der Farbenbest. nach OSTWALD bedeutet einen großen, Erfolg versprechenden Fortschritt auf dem Wege der *Best. der Würzefarben.* (Ztschr. f. ges. Brauwesen **49**. 100—04. Brünn.) RÜHLE.

Luckow, *Über die Bestimmung des Alkoholgehaltes mit dem Destillierapparat.* (Vgl. S. 669.) Man titriert zweimal je 100 ccm *Essig* mit NaOH u. Phenolphthalein, vereinigt die neutralen Fll., dest. 100 ccm ab, gibt zum Destillat 100 ccm W. u. spindelt den Gehalt an A. darin. (Dtsch. Essigind. **30**. 215.) RÜHLE.

G. Bonifazi, *Die Bestimmung der Milchsäure im Wein.* (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **8**. 193—96. — C. **1926**. I. 3365.) JUNG.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Ad. Steinruck, *Die Chemie der Nahrungs- und Genußmittel in den Jahren 1922 bis 1925.* (Chem.-Ztg. **50**. 290—91. 314—17. 350—52. 359—61. 476—78. 526—28. 546—48. 554—56.) JUNG.

D. Marotta und **F. di Stefano**, *Das Bleichen von Mehl.* Zum Bleichen von Mehl wird neuerdings unter der Bezeichnung „*Novadelox*" eine Mischung von 75% Ca-Phosphat u. 25% Benzoylperoxyd empfohlen. Letzteres ist der wirksame Bestandteil. Die Bleichung ist sehr gut u. geht schnell vor sich, indem der Carotingehalt des Mehles oxydiert wird. Dabei scheint das Benzoylperoxyd weitgehend zers. zu werden, da es nicht gelang, die Benzoesäure mit den schärfsten Rkk. nachzuweisen, d. h. bei Verwendung der vorgeschriebenen Menge Peroxyd. (Annali Chim. Appl. **16**. 191—200. Rom.) GRIMME.

Fred W. Tanner und **H. G. Harding**, *Thermophile Bakterien aus Milch.* In allen Proben von Milch nach Verlassen des Stalles wurden, wenn auch nicht zahlreich, thermophile Bakterien gefunden, vielfach auch schon nach Verlassen des Euters, was aber einer Luftinfektion zugeschrieben werden kann. Unters. von 73 aus Milch isolierten Kulturen derartiger Bakterien zeigte sie sämtlich beweglich, grampositiv, sporenbildend, von gutem Wachstum bei Pasteurisierungstempp. Einige waren streng thermophil, andere wuchsen auch bei 37° u. einige selbst bei 20°. Die meisten waren fakultativ anaerob, viele strenge Aerobier. Die meisten verdauten Stärke, erzeugten aus Dextrose u. Saccharose Säure ohne Gas, nicht aber aus Lactose. Die Einw. auf Milch führte meist nach vielen Tagen zu Gerinnselbildung u. schwacher Alkalinität, doch blieben

viele Kulturen ohne Einw. auf Lackmusmilch. In der Widerstandsfähigkeit von auf Agar bei 55° gebildeten Sporen gegen Erhitzen in neutraler Salzlsg. auf 100—103° ergaben sich weite Schwankungen, die Sporen einer streng thermophilen Form überstanden diese Behandlung > 6 Stdn. Die thermophilen Bakterien scheinen die B. nadelspitzförmiger Kolonien auf Platten aus pasteurisierter Milch mit zu veranlassen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. **67**. 330—47. Urbana, Univ. of Illin.) SPIEGEL.

Eberhard Henninger, *Über die Baktericidie der Milch.* Verss. mit Einsaat verschiedener pathogener Bakterienarten, wie sie NICKL (Arch. f. Hyg. **89**. 355; C. **1921**. I. 513) zur Unters. der Alexine im Blutserum benutzte, ergaben folgendes: Die frische rohe Milch hat baktericide Eigenschaften, die aber bei Proben verschiedener Herkunft schwanken u. im günstigsten Falle nicht ausreichen, um eine Einsaat von 300 Keimen pro ccm restlos zu vernichten. Spätestens nach 48 Stdn. läßt sich zunehmende Vermehrung einzelner am Leben gebliebener Keime nachweisen. Bestimmte Bakterienstämme kommen in roher u. in gekochter Milch innerhalb der ersten Stdn. nach Einsaat nicht so rasch zur Vermehrung wie in Milch mit Bouillonzusatz oder in reiner Bouillon; doch ist dieser Faktor für die Baktericidie der Rohmilch nicht von entscheidender Bedeutung. Diese ist unabhängig von etwaiger Vermehrung hineingelangter saprophyt. Keime. Sie entspricht nach allen Merkmalen der Wrkg. von Alexinen u. Leukinen. (Arch. f. Hyg. **97**. 183—94. München, Univ.) SPIEGEL.

L. Brétignière, *Mitteilung über die Ensilage von Grünfutter in England.* Sammelbericht über das Wesen der Ensilage, die verschiedenen Methoden u. App. sowie über die Verfütterung von Silofutter. (Anales Asoc. Quim. Argentina **43**. 65—84. Grignon.) GRIMME.

Dalmiro Corti, *Mitteilung über den glänzend gemachten (gerösteten) Kaffee. Schnellmethode zur Bestimmung des zugefügten Zuckers.* Der nach erstem Rösten mit karamelisiertem Zucker zusammengebrachte Kaffee wird zu 5 g mit 5 ccm PAe. behandelt, nach Trocknen 3—4-mal mit sd. W. ausgezogen, die Lsg. mit 5 ccm A. von 90° versetzt, mit 10 ccm Bleiessig gefällt u. nach Zusatz von $10^0/_0$ig. Na_2SO_4-Lsg., bis kein Nd. mehr entsteht, durch ein Faltenfilter filtriert, auf ein bestimmtes Vol. (z. B. 250 ccm bei ca. $10^0/_0$ Zuckergehalt) aufgefüllt. Dann wird mit HCl invertiert u. der Invertzuckergehalt mit Fehlingscher Lsg. bestimmt. Besondere Verss. stellten den Verlust an Zucker beim Karamelisieren fest. Aus den gefundenen Werten für Invertzucker wird dann mit Hilfe einer auf Grund von Verss. u. Interpolation aufgestellten Korrekturtabelle der dem ursprünglich vorhandenen Rohrzucker entsprechende Invertzucker u. daraus jener berechnet. (Anales Asoc. Quim. Argentina **14**. 62—74. Santa Fé.) SPIEGEL.

François Billon, Frankreich, (Seine), *Konservieren von fäulnisfähigen animalischen und pflanzlichen Stoffen.* Man verwendet zur Konservierung eine Mischung von *Milchsäure* mit *Senföl* oder einer anderen Allylverb. (**F. P. 606 253** vom 20/2. 1925, ausg. 10/6. 1926.) OELKER.

Northwestern Yeast Company, Chicago, übert. von: **Charles B. Hill**, Glencoe, und **Maurice H. Givens**, Evanston, Ill., V. St. A., *Nährmittel.* Man läßt *Hefe* auf einem Nährmedium wachsen, welches durch Vermaischen von Getreidemehl mit Malzmehl hergestellt ist, gibt Milch hinzu u. trocknet dann die M. bei einer zur Abtötung der Hefe genügenden Temp. (**A. P. 1 589 853** vom 14/1. 1925, ausg. 22/6. 1926.) OELK.

Mühlenchemie G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Erhöhung der Backfähigkeit von Mehlen*, dad. gek., daß einem Mehl oder Teig eine Verb. der Perborsäure allein oder in Mischung mit anderen Substanzen zugesetzt wird. — Es wird eine wesentliche Vergrößerung der Gebäcke u. eine Verfeinerung der Porenbildung der Krume erreicht. (**D. R. P. 431 749** Kl. 2c vom 22/1. 1924, ausg. 17/7. 1926.) OELKER.

Josua Oertli, Charlottenburg, *Darren von Getreide.* Das Verf., bei welchem das Getreide durch Doppelkammern mit schneckenförmigen Führungen fortlaufend geführt wird, ist dad. gek., daß das Trocknen nach dem Gegenstromprinzip erfolgt, indem das Heizmittel die Schneckenzüge der Kammern in entgegengesetzten Sinne vom Trockengut durchströmt. — Es wird eine vollständige Trocknung des Getreides im ununterbrochenen Betriebe erreicht. (**D. R. P. 426 561** Kl. 82a vom 2/6. 1923, ausg. 1/7. 1926.) OELKER.

Max Wilcke, Hamburg, *Trockendarre für Getreide*, dad. gek., daß auf einem Gestell ein Siebboden zur Aufnahme des Trockengutes nach einer Seite kippbar gelagert u. von unten beheizbar angeordnet ist, wobei unterhalb des Siebbodens eine gewölbte Decke zur Ableitung des fertigen Gutes u. oberhalb des Siebbodens eine fahrbare Wendevorr. vorgesehen ist. (**D. R. P. 431 563** Kl. 82a vom 13/1. 1923, ausg. 12/7. 1926.) OELKER.

Thermokept Corporation, New York, übert. von: **Walter W. Willison**, Brooklyn, N. Y., *Einmachen von Reis.* Man wäscht u. kocht den Reis in angesäuertem W., bis er so stark wie möglich gequollen ist, taucht ihn hierauf in eine Kochsalzlsg., entfernt den Überschuß desselben, bringt das Prod. in geeignete Gefäße, verschließt diese im Vakuum u. sterilisiert die Gefäße. (**A. P. 1 589 672** vom 6/9. 1924, ausg. 22/6. 1926.) OELKER.

Francis D. Collins, San Francisco, übert. von: **Auguste Gay**, San Francisco, und **James W. Booth**, Piedmont, Calif., *Konservieren von frischen Früchten.* Die zunächst entwässerten Früchte, wie Birnen, Äpfel, Aprikosen usw. werden zerschnitten u. dann wiederholt gemahlen, worauf die erhaltene M. in beliebige Formen gepreßt wird. (**A. P. 1 586 893** vom 3/10. 1924, ausg. 1/6. 1926.) OELKER.

John A. Wesmer, Chicago, *Nährmittel aus Cerealien.* Um das Ranzigwerden von Hafernährmitteln o. dgl. zu verhüten, werden die nicht enthülsten Getreidekörner gekocht u. die darin enthaltenen Säuren genau neutralisiert, worauf man die Körner trocknet u. sie enthülst. (**A. P. 1 586 869** vom 24/3. 1924, ausg. 1/6. 1926.) OELKER.

P. Kaiser, Dresden, *Herstellung von Schokolade.* Die Kakaobohnen werden nacheinander mittels geeigneter Maschinen sortiert, geröstet, geschält, gebrochen u. gereinigt, danach mit Zucker u. anderen Geschmacksstoffen (Nüssen etc.) gemischt, gewalzt u. gemahlen. Die M. wird dann einem weiteren Verfeinerungsprozeß unterworfen u. schließlich zu Tafeln o. dgl. geformt. (**E. P. 250 951** vom 14/4. 1926, Auszug veröff. 30/6. 1926. Prior. 14/4. 1925.) OELKER.

Alexander Lowy, Pittsburgh, Pa., *Herstellung und Konservierung von Kakaoprodukten.* Zu einer Mischung von Sirup, Kakao u. Milch gibt man eine verd. Lsg. von H_2O_2 bei so niedriger Temp., daß eine Zers. des H_2O_2 nicht eintritt (25—30°), verd. die Mischung event. noch weiter mit W. u. füllt sie in geeignete Gefäße. (**A. P. 1 587 485** vom 28/10. 1925, ausg. 1/6. 1926.) OELKER.

San-A-Ham Company, Fort Wayne, Indiana, übert. von: **Aloysius E. Magers**, Denver, Colorado, *Herstellung von Fleischprodukten.* Gekochtes u. danach sogleich zerkleinertes Fleisch wird in der Hitze mit gekochten u. zerkleinerten leimhaltigen Gewebeteilen vermischt. (**A. P. 1 590 306** vom 29/1. 1926, ausg. 29/6. 1926.) OELKER.

Theodore C. Manchester, Kent, Washington, *Behandlung von Milch.* Zur Erhaltung des Vitamingehaltes der Milch beim Konservieren entzieht man ihr u. den sie enthaltenden Behältern die Luft, führt dann ein indifferentes, nicht oxydierendes Gas in die Behälter ein u. unterwirft sie dem Pasteurisierprozeß. (**A. P. 1 589 192** vom 16/3. 1922, ausg. 15/6. 1926.) OELKER.

Jean Seipel, Kansas City, Miss., übert. von: **Herbert Jakob Hof**, Aschaffenburg, Deutschland, *Apparat zur Herstellung von Yoghurt und ähnlichen Bakterienkulturen.* Der App. besteht aus einem um seine horizontale Achse drehbaren schalenförmigen Behälter für die mit den Bakterien geimpfte Milch u. einer darüber angeordneten, den

Behälter dicht abschließenden Haube, welche mit Kleie gefüllt u. von dem Behälter durch ein Drahtnetz getrennt ist. Der Behälter ist ferner mit einer Vakuum- u. einer Dampfleitung verbunden. — Nach dem Evakuieren des Behälters wird dieser um 180° gedreht, das Vakuum abgestellt u. die Milch dann durch Dampfdruck gezwungen, in die mit Kleie gefüllte Haube einzutreten. — Nachdem die Kleie genügend Milch absorbiert hat, wird erstere getrocknet u. gepulvert oder zu Tabletten komprimiert. (**A. P. 1 589 693** vom 29/1. 1925, ausg. 22/6. 1926.) OELKER.

Joseph Daniel, Frankreich (Seine), *Herstellung eines Produktes in Pulver-, Pasten- oder Tablettenform für die Eiskrembereitung.* Eine Mischung von 69,5 g Zucker, 22 g Milchpulver, 5 g Gelatine o. dgl., 2,5 g Fett u. 1 g eines Aromastoffes wird mit Hilfe eines geeigneten App. in die gewünschte Form gebracht. (**F. P. 606 570** vom 24/2. 1925, ausg. 16/6. 1926.) OELKER.

Hamburger & Co. G. m. b. H., Fulnek, übert. von: **Hugo Liebers**, Fulnek, Tschechoslow., *Herstellung von Käse mit gesteigertem Vitamingehalt.* Man verknetet den halbreifen Käse bei einer Temp. von 60—70° mit Hefe (20—50%) zu einer homogenen M. u. verpackt diese unter sterilen Bedingungen. (**A. P. 1 590 837** vom 9/4. 1924, ausg. 29/6. 1926. D. Prior. 21/12. 1923.) OELKER.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Louis C. Whiton, *Ölextraktion in Theorie und Praxis.* Es ist zweckmäßiger, mehrere kleine Destillatoren statt eines großen zu betreiben. Infolge der kürzeren Erhitzungsdauer wird die Ölqualität nicht sehr beeinträchtigt. Entleeren der Extrakteure von Hand schließt die durch Rührwerk möglicherweise bedingte Explosionsgefahr aus u. dauert kaum länger. Erfahrungsgemäß sind Extrakteure mit höchstens 6000 Pfd. Nutzinhalt am geeignetsten. Kontinuierliche Extraktion dürfte sich als unrentabel erweisen. Extraktionsmittel: Bzn., das zwischen 60 u. 80° sd. Abbildung eines prakt. wohlbewährten App. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 605—06. New York (N. Y.). 101 Park Ave.) HELLER.

I. Davidsohn, *Die Fetthärtung.* Kennzeichnung ihres Wesens, der drei prakt. angewendeten Verff. Eigenschaften gehärteter Öle u. Nachweis. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **23**. 307—08. 325—26. 336—38.) HELLER.

Otto Merz, *Über das trübe Trocknen von chinesischem Holzöl.* Nach Schilderung der verschiedenen Verff. der Vorbehandlung von Holzöl u. der beim trüben Trocknen desselben auftretenden Erscheinungen wie Runzelbildung, klare u. trübe Eisblumenbildung u. Netzbildung berichtet Vf. über zahlreiche eigene Verss. über diese Erscheinungen. Er findet, daß der Trockenvorgang durch Licht beschleunigt wird. Die ultravioletten Strahlen verursachen nicht die Eisblumenbildung, sondern die Wärmestrahlen, die ihrer Qualität nach ident. sind. Der Trockenvorgang kann daher auch durch Wärmezufuhr bei Abwesenheit von Licht beschleunigt werden. (Farbe u. Lack **1926**. 332—33. 343—44.) BRAUNS.

Torsten Hasselstroem, *Die Fettsäuren im Tallöl.* Vf. untersucht 4 Fraktionen von raffiniertem Kiefernöl (Tallöl) auf ihren Gehalt an Fettsäuren u. ist zu folgendem vorläufigen Ergebnis gelangt. Diese bestehen hauptsächlich aus *Ölsäure* neben wenig *Palmitin-* u. *Linolensäure* u. einer unbedeutenden Menge einer ungesätt. Säure. Weiter findet er eine geringe Menge einer festen Säure, die wahrscheinlich mit der von SANDQWIST im Kiefernöl gefundenen hochmolekularen Laktonsäure ident. ist. Auch glaubt Vf. eine geringe Menge *Leinölsäure* gefunden zu haben. Da Ölsäure beim Schmelzen mit NaOH quantitativ in Palmitinsäure übergeht, hält Vf. es für möglich, daß letztere im Kiefernöl ein sekundäres Prod. ist. (Paper Trade Journ. **83**. No. 2. 60—64.) BR.

R. Krings, *Neue Vorrichtungen zur Erhaltung dauernd sauberer Kernseifenkessel (Kesselböden) und dadurch erreichte ununterbrochene Benutzungsmöglichkeit der Kessel*

und dauernd saubere und helle Leimkerne. Auf dem Kesselboden streifen durch Wellenübertragung bewegte Stahlbürsten. (Seifensieder-Ztg. **53**. 486—88. Berlin.) Heller.

C. H. Keutgen, *Über Fettsäuredestillationsanlagen.* Ausführliche Beschreibung neuzeitiger Anlagen, nebst Erfahrungen aus der Praxis des Vf.s Die Beheizung von Blase u. Überhitzer sollten unabhängig voneinander sein. Frederkingapp. brauchen mehr Kohle u. sind teilweise starkem Verschleiß u. damit baldiger Unbrauchbarkeit ausgesetzt, schließen aber jede Feuersgefahr aus. Ideal ist die Ölfeuerung. Vakuumdestst. verdienen den Vorzug. Luftkühlung wird verworfen. *Al* als Baustoff ist manchmal noch unerklärten Korrosionen unterworfen, wird aber durchweg (mit Ausnahme der Blase) empfohlen. Mit Kolonnenapp. hat Vf. schlechte Erfahrungen gemacht. — Kurze Übersicht über die Betriebsführung. (Seifensieder-Ztg. **53**. 382—83. 399—401. 416—17. 436—37. 452. 470—72. 488—89.) Heller.

Stiepel, *Über einen neuen Entstearinisierungsapparat, insbesondere für Zwecke der Oleinfabrikation.* Kontinuierlich arbeitender App. mit großer, intensiv wirkender Kühlfläche, der von Friedrich Heckmann, Berlin-SO., Brückenstraße 6b, gebaut wird. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **46**. 419.) Heller.

G. A., *Seifenpulverfabrikation.* Einige prakt. Winke. (Seifensieder-Ztg. **53**. 468—69.) Heller.

—, *Burmol und Perborat.* Es werden die Eigenschaften des *Na-Perborats* u. des *Burmols*, einer Verb. der hydroschwefligen Säure, u. ihre Verwendung in der Wäscherei beschrieben. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. **1926**. 25—26.) Brauns.

H. P. Kaufmann, *Die Rhodanometrie von Fetten und Fettgemischen.* In Fortsetzung früherer Verss. (vgl. Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **263**. 675; C. **1926**. I. 2021) stimmten bei *Kakaobutter* bromometr. (*b*) u. rhodanometr. (*r*) Jodzahl überein (37,6); ebenso bei *Cocosnußöl* (9,4); bei *Mohnöl*: *b* 133,6, *r* 78,7; bei 5 *Arachisöl*proben: *b* 87—89, *r* 68,1—78,5; bei 3 *Sesamöl*proben: *b* 107—109, *r* 75,7 bis 77,0. Für *Gemische von 2 Fetten* mit einem indifferenten Fremdstoff oder mit einem dritten Fett liefert *r* neben *b* ein weiteres Kennmerkmal, mit dessen Hilfe die Analyse z. B. der Gemische Palmitinsäure-Arachisöl-Kakaobutter oder Cocosnußöl-Sesamöl-Kakaobutter oder Mohnöl-Arachisöl-Cocosnußöl bei Kenntnis der betreffenden Kennzahlen der einzelnen Bestandteile (nach der Mischungsregel) gelang. (Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel **51**. 15—27. Jena, Univ.) Groszfeld.

F. Canzoneri, *Über ein neues Reagens auf Sulfuröle.* Vf. hat die Methode von Saccardi (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **8**. 11; C. **1926**. I. 3290) zum Nachweis von Sulfurölen durch Pb-Seife nachgeprüft u. gefunden, daß sie bei frischen Ölen, welche CS_2 frei enthalten, nicht eintritt, sondern erst nach gewisser Alterung. (Annali Chim. Appl. **16**. 217—19. Bari.) Grimme.

W. Ismailski, *Materialien zur Methodik der Seifenanalyse.* I. Eine genaue Best. des freien Alkalis in der Seife ist unmöglich, weswegen bei der Analyse ein konventionelles Verf. benutzt werden muß. Als solches leistet die besten Dienste die alte Titration mittels HCl nach der Fällung der Fettsäuren mit $BaCl_2$. (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **2**. 639—44.) Bikerman.

Rudolf Dittrich, *Zur Bestimmung der Schaumzahl.* Um die Schwierigkeiten bei der Benutzung des App. von Stiepel auszuschalten, bedient sich Vf. eines im Original abgebildeten einfachen App. Dieser besteht im wesentlichen aus dem Gefäß eines Schütteltrichters mit in dieses übergehendem graduierten, unten geschlossenen Rohransatz. Abmessung des Vol. Seifenlsg. erfolgt im App. selbst, der, in ein Wasserbad eingehängt, Bestst. bei erhöhter Temp. erlaubt. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **46**. 401—02. Aussig a. E., Georg Schicht A.-G.) Heller.

—, *Zur Bestimmung des Trübungspunktes von Seifenlösungen.* Grün hat die Zugrundelegung des Fettsäuregehaltes der Lsgg. unabhängig von Braun vorgenommen. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **46**. 404.) Heller.

Comamala y Ginebreda, Spanien, *Wiedergewinnung von flüchtigen, zur Fettextraktion verwendeten Lösungsmitteln, insbesondere Trichloräthylen.* Die Extraktionsrückstände werden mit Wasserdampf behandelt, welcher unter Anwendung eines Vakuums erzeugt ist u. mithin eine niedrige Temp. besitzt. (**F. P. 606 258** vom 9/8. 1924, ausg. 10/6. 1926.) OELKER.

Cocoa Products Company of America, Inc., Long Island City, N. Y., übert. von: **Frank Curtis Gephart**, New York, *Raffinieren von Ölen und Fetten.* Man erhitzt die Öle oder Fette mit Weidenholzkohle u. Infusorienerde auf eine Temp. von 160—212° F. (**A. P. 1 588 405** vom 11/5. 1923, ausg. 15/6. 1926.) OELKER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung haltbarer Emulsionen.* (**D. R. P. 429 445** Kl. 23c vom 5/8. 1924, ausg. 27/5. 1926. **Zus. zu D.R.P. 397396; C. 1924. II. 1236.** — C. **1926.** I. 1733.) OELKER.

V. R. Kokatnur, New York, *Verseifung von Glyceriden und anderen Estern.* Die Verseifung, welche durch Säuren, Alkalien, nach dem Twitchellverf. oder durch andere Mittel erfolgen kann, erfolgt in Ggw. eines Verdünnungsmittels, welches Glycerin oder andere Alkohole nicht löst, wohl dagegen die Glyceride oder sonstigen Ester, u. das einen derartig niedrigen Kp. hat, daß es mit dem betreffenden Alkohol bei einer Temp. abdestilliert werden kann, welche für die übrigen Prodd. unschädlich ist. — Als Verdünnungsmittel kommt z. B. Petroleum in Betracht. (**E. P. 251 290** vom 23/4. 1926, Auszug veröff. 7/7. 1926. Prior. 23/4. 1925.) OELKER.

A. Riebeck'sche Montanwerke Akt.-Ges., Halle a. S., *Darstellung fettsäureartiger Körper* nach Pat. 361734, dad. gek., daß das bei Natronsulfatverf. entstehende fl. Harz, z. B. Tallöl, nur so lange der Einw. von H_2 unterworfen wird, bis es geruchlos geworden ist. — Das erhaltene Prod. ist fl. u. kann z. B. in der Textilindustrie als Ersatz für Olein Verwendung finden. (**D. R. P. 429 272** Kl. 12o vom 22/10. 1921, ausg. 31/5. 1926. **Zus. zu D.R.P. 361734; C. 1923. II. 270** [Meilach Melamid].) OELKER.

Raymond Vidal, Frankreich (Seine), *Herstellung von Alkaliverbindungen der Fettsäuren.* Zu dem Ref. nach E. P. 223601 (C. **1926.** I. 2412) ist nachzutragen: An Stelle von Hypochloriten u. Acetaldehyd können auch andere Aldehyde oder Ketone oder auch beide Körper zusammen in Verb. mit Hypochloriten bei der Herst. der Seifen verwendet werden. (**F. P. 584 738** vom 19/10. 1923, ausg. 12/2. 1925.) OELKER.

Raymond Vidal, Frankreich, *Fettsäuren und ihre Alkaliverbindungen.* Man verseift Öle u. Fette fraktioniert in Ggw. von Alkalihypochloriten. (**F. P. 29 825** vom 18/11. 1924, ausg. 9/11. 1925. **Zus. zu F.P. 584738; vorst. Ref.**) KAUSCH.

S. H. Simpson, Camphillfield, Kirn, Argylshire, Engl., *Reinigungsmittel*, welches durch Vermischen von 12 Gallonen W., 15 Pfund aus Baumwollsaatöl hergestellter Seife, 1,5 Pfund Naphtha, 1,5 Pfund Borax, 0,880 Pfund NH_3 u. 3 Pfund Na_2CO_3 hergestellt wird. (**E. P. 251 395** vom 13/3. 1925, ausg. 27/5. 1926.) OELKER.

Chemische Werke Herkules G. m. b. H., Staufen i. Br. (Erfinder: **Victor Scholz**, Jauer i. Schles.), *Herstellung von Wasch- und Bleichmitteln*, dad. gek., daß die Peroxyde oder Ozonide der ungesätt. organ. Säuren von der Art der ungesätt. Harzsäuren u. der ungesätt. Fettsäuren oder der natürlichen oder künstlichen Ester u. dgl. dieser Säuren mit Alkalien oder Alkalien abspaltenden Stoffen u. gegebenenfalls geeigneten Zusatzstoffen, wie Ammoniumsalzen gemischt werden. — 2. daß als Sauerstoff abspaltende Stoffe die beständigen Peroxydpolymerisate von natürlichen oder künstlichen Estern u. dgl. Verbb. der ungesätt. organ. Fett- oder Harzsäuren verwendet werden. — 3. daß als Alkali abspaltende Stoffe anorgan. Peroxyde u. Perborate verwendet werden. — Bei der Einw. von *Alkalisuperoxyd* auf *Leinölperoxydpolymerisat* (*Linoxyn*) u. Soda erhält man unter Abgabe von Sauerstoff eine Leinölseife, man kann hiernach Waschmittel mit 10—20% aktiven Sauerstoff herstellen. (**D. R. P. 429855** Kl. 8i vom 23/9. 1922, ausg. 3/6. 1926.) FRANZ.

XVIII. Faser- und Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

—, *Die Bedeutung der Seife in der Textilindustrie.* Die Verwendung der Seife beim Färben, Walken u. Fertigmachen wird besprochen. (Ztschr. f. ges. Textilind. **29**. 188—90.) SÜVERN.

Hugo Kauffmann, *Die Einwirkung des Lichts auf Baumwolle.* Bei der Einw. von Lichtstrahlen einer Quecksilberquarzlampe ohne u. unter Zwischenschalten von Glasplatten auf Baumwolle findet Vf., daß nur die ultravioletten Strahlen die Baumwolle schädigen. Dabei bildet sich sogenannte *Photocellulose*, die dieselbe Zus. wie die Cellulose hat. Ausblicke für die Rasenbleiche u. den Schutz der Faser gegen Lichtwrkg. (Melliands Textilber. **7**. 617—18.) BRAUNS.

Donald B. Anderson, *Die Struktur und Bildung der Bastfaser im Flachs.* Vf. gibt eine Erklärung für die Entstehung der Bastfaser im Flachs, die etwa in folgenden Stufen verläuft: Celluloselamellen, die sich zunächst im gelatinösen Zustand befinden u. nicht mit der Zellmembran zusammenhängen, lagern sich period. auf dieser ab, ohne mit ihr verkittet zu werden. Sie bestehen aus spiralförmig gewundenen, krystallinen Fibrillen, deren Drehungssinn innerhalb ein u. derselben Lamelle der gleiche, aber von Lamelle zu Lamelle verschieden ist. Dies legt den Gedanken nahe, daß man in den aufeinanderfolgenden Lamellen isomere Modifikationen der Cellulose zu erblicken hat. (Science **64**. 64—65. Ohio State, Univ.) BRAUNS.

Robert M. Boehm, *Bleichen von Holzzellstoff.* Vf. beschreibt die Vorteile des BATSCH-Bleichsystems gegenüber dem kontinuierlichen Verf., die in folgenden Punkten bestehen: es wird ein gleichmäßigerer Stoff erzielt; der Verbrauch an Bleichlauge ist geringer; das Verf. ist einfacher in der Handhabung u. läßt sich leicht kontrollieren. (Paper Trade Journ. **83**. No. 2. 59. Appeton, Wis.) BRAUNS.

—, *Die Oxycellulose und ihre Reaktionen.* Je nach der [$H^{\cdot}$] der Hypochloritlsg. werden 2 verschiedene Arten von Oxycellulose erhalten: Im sauren Medium eine solche von hoher Cu-Zahl u. geringem Absorptionsvermögen gegenüber Methylenblau, in alkal. eine solche mit umgekehrten Eigenschaften. Das Verh. der Oxycellulosen in Hinsicht auf diese beiden Rkk. gibt also einen besseren Anhalt für ihren Nachweis, als nach den bisherigen Methoden. Für die Praxis ergibt sich daraus, daß man bei der *Bleiche* mehr Wert auf die Erhaltung der Faser als auf das Erzielen eines hohen Weißgehaltes legen muß. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. **1926**. 121—22.) BR.

Julius Funcke, *Der Thorne-Bleichprozeß.* (Paper Trade Journ. **83**. Nr. 3. 49—52. — C. **1926**. II. 133.) BRAUNS.

E. Oeman, *Aluminiumresinat bei der Harzleimung von Papier.* Eine Literaturübersicht zeigt, daß die Ansichten über die Wrkg. der leimenden Stoffe sehr verschieden sind. Auch die Kolloidchemie hat keine genügende Erklärung geben können. Vf. untersucht deshalb das Verh. des Al-Resinates gegenüber Säuren u. dessen Veränderung beim Erhitzen u. findet, daß es von Säuren in freie Harzsäure gespalten wird. Die Erhitzung bringt eine Veränderung der Löslichkeit mit sich. Weiter wird das Verh. des Al-Resinats gegenüber Sulfitzellstoff sowohl beim Lufttrocknen wie beim Trocknen bei höherer Temp. untersucht. Leimstrichproben beweisen, daß das Resinat ein leimender Stoff ist, jedoch von schlechterer Beschaffenheit als das freie Harz, da ersteres grobkörniger ist u. einen hohen F. hat. Schließlich werden die Möglichkeiten besprochen, die bei der Harzleimung zur B. von $Al(OH)_3$ führen können. Letzteres scheint sich jedoch nicht zu bilden. (Papierfabr. **24**. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 410—13. 451—55. Stockholm.) BRAUNS.

Fritz Hoyer, *Neue Wege zur Entwässerung, Auslaugung und Waschung von Halbstoffen.* Nach Schilderung der Nachteile der bisher gebräuchlichen Entwässerungsvorrichtungen behandelt Vf. eingehend die Vorteile der Entwässerung durch die Mose-

bach-Spiralpresse, die in einer Vereinfachung des Betriebes bestehen. Von größter Bedeutung ist ihre Verwendung in der Strohstoffabrikation. (Papierfabr. **24**. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 462—64.) BRAUNS.

Hans Heß, *Fortschritte in den Maschinen zur Herstellung von Celluloid.* Im Anschluß an die Abhandlung von KIEFER (Kunststoffe **15**. 6; C. **1925**. I. 1825) beschreibt Vf. Maschinen (Knetmaschinen, Koch-Blockpressen, Celluloidschneidmaschinen u. Polierpressen), die l. c. nicht aufgeführt wurden. (Kunststoffe **15**. 118—19.) PFLÜCKE.

F. Kiefer, *Fortschritte in den Maschinen zur Herstellung von Celluloid.* Erwiderung an HESZ (vorst. Ref.). Weitere Kochblockpressen u. Polierpressen werden besprochen. (Kunststoffe **16**. 91—92.) PFLÜCKE.

Ernst Wilke-Dörfurt, **A. Simon** und **E. Gühring**, *Vergleichende Untersuchungen über Linoleum und Triolin.* Die chem. u. mechan. Eigenschaften der beiden Stoffe wurden untersucht. Zur Feststellung, ob Unterschiede hinsichtlich des Haftens der Sohle beim Gehen, also der guten Begehbarkeit bestehen, wurden Gleitverss. angestellt. Nach ihnen hat Linoleum eine um 10% größere Haftfähigkeit, was mit einer größeren Sicherheit beim Gehen verbunden ist. Triolin u. Linoleum gleicher Stärke haben ziemlich die gleiche Zugfestigkeit. Zur Ermittlung der elast. Eigenschaften angestellte Dornbiegeproben zeigten, daß die Elastizitätsverhältnisse in Richtung der Kettfäden für Linoleum, in Richtung der Schußfäden für Triolin etwas günstiger liegen, beide Stoffe haben gleiche Biegeelastizität. Belastungen durch Stempeldruck ergaben, daß die Elastizität in Richtung der Dicke bei Linoleum mehr als $^1/_3$ größer ist als beim Triolin. Weiter ist der Abnutzungsgrad beim Linoleum 20% geringer als der von Triolin. Gegen Na_2CO_3- u. NH_3-Lsgg. verhalten sich beide Stoffe gleich, durch verd. Seifenlsg. wird Triolin nach kurzer Zeit aufgrauht u. zeigt bei weiterer Einw. kleine warzige Erhöhungen. Gegen Säuren u. NaOH-Lsg. verhalten sich die beiden Stoffe ziemlich gleichmäßig. Der offenen Flamme widersteht Triolin weniger als Linoleum, es entwickelt dabei einen stickenden Rauch. Verss. über die Wrkg. von Wärmestrahlung zeigten, daß beim Triolin schon bei 85° Gasentw. u. Blasenbildung eintritt, bei 125° tritt Entzündung u. völlige Verbrennung unter starker Rauchentw. ein, während bei Linoleum bei 280° schwache Blasenbildung u. geringe Rauchentw. festzustellen war, ohne daß das Linoleum sich entzündete oder verkohlte. Die bei Linoleum entstandenen Blasen lassen sich leicht ohne einzubrechen wieder anpressen, u. der Stoff zeigt noch seine ursprüngliche Festigkeit. (Kunststoffe **16**. 21—22. 43—49. 63—64. 83—84. Stuttgart.) SÜVERN.

W. Prager, *Kork und seine Verwendung.* (Vgl. S. 134.) Kunstkork, seine Darst., Eigenschaften u. Verwendung, werden bechrieben. Der erste Kunstkork wurde versuchsweise in Frankreich, dann in großem Maßstabe von HAGEMANN unter dem Namen *Suberit* hergestellt. (Seifensieder-Ztg. **53**. 457.) HELLER.

Max Speter, *Die Eigenelektrisierbarkeit der Seide.* Seide gehört zu den eigenelektrisierbaren Stoffen. Kunstseide, gewöhnliche u. mercerisierte Baumwolle u. Leinen sind nur unter gewöhnlichen Umständen nicht idioelektrisierbar, weil die in ihnen enthaltene Feuchtigkeit die durch Reiben entstehende elektr. Erregung sofort zur Erde ableitet. Bei Seide hört bei bestimmten Erschwerungen über pari die Idioelektrisierbarkeit auf. Sind Seidenproben nur nach Auflegen auf eine w. Unterlage durch Reiben elektr. erregbar, so sind sie entweder stark erschwert oder mit Kunstseide, Baumwolle oder mercerisierter Baumwolle verwebt. (Ztschr. f. ges. Textilind. **29**. 204—05. Wehlen, Sächs. Schweiz.) SÜVERN.

Max Speter, *Über „idio"- und „amphoter"-elektrisierbare Stoffe.* (Vgl. vorst. Ref.) Die idioelektrisierbaren Stoffe werden besprochen. Die „Umsetzung" oder „Mutierung" der auf dem geriebenen Objekt als Edukt auftretenden Elektrizitätsart wird von der Oberfläche des idioelektrisierbaren Stoffes beeinflußt. *Nitrocelluloid* ist der einzige idioelektrisierbare Stoff, der gegenüber allen Reibmitteln negativ elektrisierbar bleibt. Idioelektrisierbare Stoffe, die unter gleichbleibenden äußeren Verhältnissen

lediglich durch langsames oder rasches Reiben verschiedenartig elektr. erregt werden, werden amphoter-elektrisierbar genannt. Ein Prüfstreifen-Elektroskop ist beschrieben. (Kunststoffe **16**. 61—62. 85—87. Wehlen, Sächs. Schweiz.) SÜVERN.

J. Centmaier, *Kolbenflüssigkeitsmesser in der Textilindustrie.* Vf. bespricht die Konstruktion u. die Vorteile der Eckardt-Kolbenflüssigkeitsmesser. (Ztschr. f. ges. Textilind. **29**. 401—03.) BRAUNS.

Santiago Colomer Boadas, Spanien, *Imprägnieren von Geweben usw. aus Jute oder anderen pflanzlichen Fasern.* Man imprägniert die Jute mit schweren *Mineralölen*, schweren Steinkohlen- oder *Holzteerölen*; das Verf. eignet sich besonders zum Imprägnieren von *Jute*säcken, die zum Verpacken von sauer reagierenden, die pflanzliche Faser angreifenden Stoffen dienen. (**F. P. 603 182** vom 16/9. 1925, ausg. 10/4. 1926.) FRANZ.

British Silk Research Association, W. S. Denham und **W. Brash**, London, *Seidebehandlung.* Die Seide wird zwecks Beseitigung ihrer mineral. Bestandteile mit einer Säure (HNO_3) behandelt, u. zwar in einem geringen Überschuß behandelt. Die Konz. der Säure darf nicht größer als $p_H = 3,8$ sein. (**E. P. 252 064** vom 13/2. 1925, ausg. 10/6. 1926.) KAUSCH.

Judson A. De Cew, New York, *Leimen von Papier.* Der Harzleim u. das $Al_2(SO_3)_4$ werden der Papiermasse erst zugesetzt, nachdem diese die sogen. Jordanmaschine passiert hat. — Es soll eine bessere Leimung erzielt werden. (**A. P. 1 589 947** vom 19/9. 1925, ausg. 22/6. 1926.) OELKER.

Todd Company, Inc., Rochester, N. Y., übert. von: **Wallace J. Murray**, Boston, Mass., V. St. A., *Schutz von Dokumenten u. dgl.* Man imprägniert das Papier mit einer Mischung aus Dehydrothioparatoluidin, β-Naphthol u. $NaNO_2$, welche beim Behandeln des Papiers mit einer Säure einen Farbstoff im Papier erzeugen. (**A. P. 1 589 210** vom 7/4. 1922, gusg. 15/6. 1926.) OELKER.

Jean François Puttaert und **Henry Francis Joseph Puttaert**, San Francisko, *Herstellung von Papierstoff aus Reisschalen.* Man kocht die Schalen unter Druck in einer schwachen NaOH-Lsg., entfernt die entstandene Natriumsilicatlsg. u. verarbeitet die M. im Holländer zu Cellulose. (**A. P. 1 588 335** vom 12/2. 1920, ausg. 8/6. 1926.) OEL.

Erik Ludvig Rinmann, Djursholm b. Stockholm, *Trockene Destillation von alkalisierten Ablaugen der Natroncellulosefabrikation.* (**D. R. P. 431 217** Kl. 12r vom 3/6. 1924, ausg. 3/7. 1926. Schwed. Prior. 6/6. 1923. — C. **1924**. II. 2693.) OELKER.

N. V. Hollandsche Kunstzijde-Industrie, Breda, Holland, *Kunstseide aus Viscose.* (**D. R. P. 431 924** Kl. 29b vom 8/3. 1924, ausg. 19/7. 1926. Holl. Prior. 7/3. 1923. — C. **1924**. II. 715.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation**, Treptow, Berlin, *Behandlung von Celluloseabfallaugen.* Es werden nicht hygroskop. pulverförmige Prodd. dadurch aus den Abfallaugen hergestellt, daß man diese bei Tempp. über 100° eindampft oder sie vor dem Eindampfen auf Tempp. über 100° erhitzt. (**E. P. 250 956** vom 15/4. 1926, Auszug veröff. 30/6. 1926. Prior. 15/4. 1925.) OELKER.

Taylor Laboratories Inc., New York, übert. von: **Edwin Taylor** und **Edward F. Chandler**, Brooklyn, V. St. A., *Vorrichtung zur elektrolytischen Erzeugung von Celluloseschichten.* Durch eine geschlossene, in stetigem Betriebe mit einer Lsg. von Cellulose in ammoniakal. Kupferlsg. beschickte Zelle läuft ein endloses, als Anode dienendes Band, auf dem sich die Cellulose niederschlägt. Mit dieser Zelle sind Räume verbunden, in denen der Belag gewaschen, getrocknet, abgel., mit Amylacetat behandelt u. kalandert wird. (**A. PP. 1 590 608** vom 11/3. 1920 u. **1 590 609** vom 2/12. 1919, ausg. 29/6. 1926.) KÜHLING.

Marcel Emile Paul Favresse, Seine, Frankreich, *Kunstleder.* Man vermischt eine Lsg. von Kautschuk, Kautschukabfällen in Bzn., Naphtha, Terpentinöl, mit mineralischen Füllmitteln u. Farbstoffen wie Kreide, Schwerspat, Talk, Infosorienerde usw. u. tier. u. pflanzlichen Abfallstoffen u. vulkanisiert. Die pflanzlichen Stoffe, wie Leinen, Papier usw. werden vor dem Vermischen mit Hypochloriten behandelt, gewaschen u. in eine Paste übergeführt, die tier. Abfallstoffe, Sehnen, Leder usw. werden nach dem Trocknen u. Pulverisieren mit Fetten oder Ölen gekocht u. die erhaltene Paste dann mit Magnesiumcarbonat oder Schwefelzinn vermischt. (**F. P. 603 517** vom 24/9. 1925, ausg. 17/4. 1926.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Gustav Bodmer, *Über das Kohlensäure-Kohlenoxydgleichgewicht und die Reaktionsfähigkeit verkokter Brennstoffe.* Einleitend wird die wirtschaftliche Wichtigkeit der Best. der Rk.-Fähigkeit verkokter Brennstoffe, das wachsende Bestreben, unabhängig von der verwendeten Kohle beliebig leicht oder schwer verbrennlichen Koks herzustellen, der vermutliche Wechsel der Rk.-Fähigkeit bei höheren u. niedrigeren Tempp., das durch die Ergebnisse neuerer Verss. zweifelhaft erscheinende Vorherrschen völligen Gasgleichgewichtszustandes u. die Best. des letzteren erörtert. Nach theoret. Betrachtungen über das CO_2-CO-Gleichgewicht u. einer Übersicht der früheren Arbeiten zur Best. desselben, insbesondere der Nachprüfung der von BOUDOUARD ermittelten Werte durch verschiedene Forscher sowie der von ihnen benutzten Arbeitsweisen werden die eingehenden Verss. des Vf.s zur tatsächlichen Ermittlung der Rk.-Fähigkeit von Koks bei verschiedenen Tempp. u. die im Zusammenhang damit ausgeführten Messungen der Einstellungsgeschwindigkeit des CO_2-CO-Gleichgewichtes bei wechselnden Tempp. u. mit verschiedenen Verkokungsprodd. ausführlich beschrieben. (Monats-Bulletin Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachm. **6**. 181—86. Zürich.) WOLFFRAM.

Wilfrid Francis und **Richard Vernon Wheeler**, *Harze in Kohlen. Untersuchungen über die Zusammensetzung der Kohle.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 2236; C. **1926**. I. 961.) Vff. behandeln Vitrain aus Hampstead-Kohle mit H_2O_2 (l. c.) u. entfernen die „regenerierten“ Huminstoffe von Zeit zu Zeit durch verd. NaOH, wobei sich vorübergehend undeutlich Fiberzellen u. Tracheiden erkennen lassen. Nach der vollkommenen Entfernung der Humine bleiben gelblich gefärbte, längliche (bis zu 0,02 Zoll) Streifen übrig, welche als Harzeinschlüsse zu deuten sind, die sich in den ursprünglichen Holzgeweben befunden haben. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1410—12. Sheffield, Grubensicherheitslab.) TAUBE.

Fritz Aeberhard, *Einrichtung zur trockenen Kokslöschung und Kokssortieranlage im Gaswerk Langenthal.* Eingehende Beschreibung der Anlage zur Trockenlöschung des glühenden Koks mittels direkter Wärmeübertragung auf Wasser in doppelwandigem Kessel nach Angaben des Gasmeisters PAUL GYGAX, der Kokssortierung u. mechan. Kohlenentladung. Arbeitsweise, Betriebsergebnisse, Anlage- u. Bedienungskosten. (Monats-Bulletin Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachm. **6**. 167—73. Langenthal.) WFR.

H. Strache, *Die Steigerung des Heizwertes von Gasen durch Zersetzung der Teerdämpfe.* Vf. bespricht die Möglichkeit, den Heizwert von Gasen durch die Zers. von Teerdämpfen zu erhöhen, wie das früher in großem Maße bei der Ölcarburation von Wassergas geschah. Verss. in der Praxis wie im Laboratorium ergaben aber, daß bei der Erzeugung von Wassergas oder Doppelgas infolge der hohen Temp. u. durch die Ggw. von unzers. W.-Dampf eine fast völlige Zers. der Teerdämpfe in CO_2 u. H_2 u. dadurch keine oder nur unerhebliche Steigerung des Heizwerts erzielt wird. Vf. scheidet nun nach einem neuen Verf. bei der Herst. von Doppelgas aus Kohle den Teer bei bestimmter Temp. ohne wesentliche Verdichtung von W. ab u. bringt ihn dann unter dauernder Rückführung in immer heißere Zonen, so daß unter Verkrackung eine schonende allmähliche Zerlegung der KW-stoffe u. eine Heizwertsteigerung um etwa

400 Wärmeeinheiten eintritt. (Ztschr. Ver. Gas- u. Wasserfachmänner Öst. **64**. 111 bis 16. Wien.) WOLFFRAM.

E. P. Harding und **William Thordarson**, *Verteilung von Schwefel in Ölschiefer.* Die mit einem Ölschiefer aus De Beque (Colorado) durchgeführten Bestst. ergaben 1,373% Gesamtschwefel, welcher sich wie folgt verteilt: Sulfat-S 0,865%, Sulfid-S 0,6375%, organ. S 0,649% (davon Humus-S 0,644% u. Harz-S 0,005%). Best. des Gesamt-S: 1 g Schiefermehl mischen mit 4 g Eschka-Mischung u. bedecken mit weiteren 1 g. Glühen in elektr. Muffel. Auskochen mit W., Lsg. zur Trockne verdampfen, Rückstand mit HCl abrauchen u. in verd. HCl gel. Fe mit NH_3 ausfällen u. im Filtrat S nach ESCHKA bestimmen. — Best. von Sulfat-S. 5 g Schiefermehl mit 300 ccm 3%ig. HCl 40 Stdn. bei 60° behandeln, Filtrat mit Br oxydieren, $Fe(OH)_3$ mit NH_3 fällen u. Fe nach ZIMMERMANN-REINHARDT mit $KMnO_4$ titrieren. S als $BaSO_4$ fällen. — Best. des Sulfid-S. 1 g Schiefermehl mit 80 ccm verd. HNO_3 (1 HNO_3 [D. 1,42] + 3 W.) 72 Stdn. in der Kälte stehen lassen, Filtrat mit 2 ccm konz. HCl zur Trockne verdampfen, aufnehmen mit 5 ccm konz. HCl u. 25 ccm W., Fe mit NH_3 h. fällen, wie oben mit $KMnO_4$ titrieren. S als $BaSO_4$ bestimmen. Sulfid S = in HNO_3 l. S-Sulfat-S. — Best. des in Phenol l. S (= Harz-S.) 1 g Schiefermehl mit 25 ccm geschmolzenem Phenol 20 Stdn. im Ölbad bei 145° ausziehen, Lsg. h. durch Asbest filtrieren, mit 95%ig. A. waschen, dann mit Ä. u. bei Zimmertemp. trocknen. Im Rückstand Gesamt-S bestimmen. Differenz = Harz-S. Differenz zwischen Gesamt-S u. anorgan. S = organ. S, Differenz zwischen organ. S u. Harz-S = Humus-S. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 731—33. Minneapolis [Minn.].) GRIMME.

Maria Marconi, *Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Schieferöl.* Wasserfreies $AlCl_3$ reagiert sehr energ. mit Schieferölen u. setzt ihren Schwefelgehalt um 80—90% herab. Man erhält dabei Öle mit bedeutend verkleinerter D. u. erniedrigtem Kp.-Beginn. Die Einw. findet außer auf den Schwefel auf die ungesätt. Verbb. statt, welche in gesätt. übergehen, erkennbar am starken Rückgang der Jodzahl. (Annali Chim. Appl. **16**. 230—36. Florenz.) GRIMME.

Benjamin T. Brooks, *Wissenschaftliche Forschung in der Petroleumindustrie.* Vortrag. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 518—23. New York.) LINDENBAUM.

G. G. Brown und **A. R. Carr**, *Reine Kohlenwasserstoffe aus Petroleum.* Ein Gasolin von Cabin Creek Field gab bei intensiver fraktionierter Dest. an wohldefinierten reinen KW-stoffen *n-Pentan*, *Isopentan*, *n-Hexan*, *Isohexan*, *n-Heptan*, *Isooctan*, *n-Octan* u. *n-Nonan*. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 718—22. Ann Arbor [Mich.].) GRI.

Jacque C. Morrell, *Systematische Raffinierung von Crackdestillaten.* Die bei der Crackdest. sich bildenden Nebenprodd. erfordern eine ziemlich komplizierte Reinigung des Rohprod. Als Raffinierungsmittel kommen in Frage H_2SO_4, NaOH u. eine Lsg. von PbO in NaOH mit nachfolgenden Waschungen mit W. Vf. beschreibt eine prakt. techn. Anlage für den Großbetrieb. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 733—38. Chicago [Ill.].) GRIMME.

L. J. Catlin, *Kresylsäure aus Petroleumdestillaten.* Crackdestillate wurden mit NaOH ausgeschüttelt u. das hierin gel. durch Neutralisation mit H_2S wieder abgeschieden. Das abgeschiedene Öl wurde fraktioniert dest. u. auf Kresylsäuren geprüft. Es ergab sich ein Gehalt von 0,00678 Vol.-%. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 743—44. Neodesha [Kans.].) GRIMME.

A. M. Erskine, *Der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen in Naturgasgasolin.* Aus pennsylvan. Naturgasgasolin wurden aus verschiedenen Fraktionen die Gesamtmenge an aromat. KW-stoffen mittels fl. SO_2 extrahiert unter Abkühlung in Eis-NaCl-$CaCl_2$-Gemisch. Überschüssiges SO_2 durch Erwärmen verjagen. 225 ccm Fraktion 50—95° ergaben 1,6 ccm, 200 ccm Fraktion 95—124° 6,2 ccm u. 60 ccm Fraktion über 124° 4,6 ccm KW-stoffe. Diese wurden nitriert u. ergaben Nitroprodd. vom F. 89,5—90° (m-Dinitrobenzol hat F. 90°), 69,7—70,7° (2,4-Dinitrotoluol hat

F. 70,1°) u. 181—182° (2,4,6-Trinitro-m-xylol hat F. 182°). Nach Umrechnung ergab sich ein Gehalt von 0,6°/₀ Benzol, 0,6°/₀ Toluol u. 1,2°/₀ m-Xylol. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 722—23. Clinton [N. Y.].) GRIMME.

Heinrich Mallison, *Teer und Bitumen. Begriffserklärung, Einteilung und Benennung.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70**. 421—23. Charlottenburg.) SALMANG.

Fr. Kirchdorfer, *Über die Holzbeizen.* Ausführliche Schilderung der Anforderungen an die verschiedenen Beizen, Zus., Eigenschaften u. Verwendung chem. Beizen, Farbstoffbeizen, Spiritus-, Terpentin- u. Wachsbeizen, von denen zahlreiche Vertreter genannt sind. (Seifensieder-Ztg. **53**. 388—89. 406—07. 422—23. 441—42.) HELLER.

A. M. Erskine, *Die genaue Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gasolin.* Die Methode beruht auf der Beobachtung der Erniedrigung der krit. Lsgs.-Temp. von Gasolin u. Nitrobenzol durch aromat. KW-stoffe. Die zu untersuchende Probe (300—500 ccm) wird mit hochwirksamer Kolonne in die Fraktionen 50—95°, 95—124° u. 124—150° zerlegt (bezw. Rückstand oberhalb 124°). Entfernen der Olefine durch Behandeln mit Mercuriacetat, darauf Sulfurieren von 25—50 ccm jeder Fraktion mit dem doppelten Vol. 98°/₀ig. H_2SO_4, waschen mit W., NaOH u. wieder W. bis zur neutralen Rk., trocknen über $CaCl_2$. Mit je 1 ccm mit H_2SO_4 behandelter bezw. unbehandelter Fraktion u. trocknem Nitrobenzol Best. der krit. Lsgs.-Temp. Erhöhung der letzteren vermindert um 0,60 bezw. 0,52° in der Toluol- u. Xylolfraktion × 0,845 für Benzol, 0,890 für Toluol, 0,938 für Xylol ergibt den °/₀-Gehalt an aromat. KW-stoffen in den Fraktionen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 694—98. Clinton [N. Y.].) GRIMME.

R. M. Byrd und **F. C. Vilbrandt**, *Flammpunktkohlenprobe.* Man bestimmt in üblicher Weise den Flammpunkt, läßt das ausgegossene Öl 1 Stde. lang abkühlen, verd. mit 50 ccm Gasolin (Kp. 88,9°) u. filtriert durch gewogenen Goochtiegel über Filtrierpapier. Auswaschen bis auf 250 ccm Filtrat mit Gasolin, trocknen u. wägen. Schweröle geben 0,010—0,011°/₀ Rückstand, mittelschwere 0,006—0,009°/₀, mittlere u. leichte Öle 0,004—0,005°/₀. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 699—701. Chapel Hill [N. C.].) GRIMME.

William Tyrrell, Seattle, Washington, V. St. A., *Herstellung von Brennstoffbriketten.* Man befeuchtet eine Mischung aus 1 Teil Diatomeenerde u. 1 Teil NaOH mit w. W., erhitzt die Mischung unter Rühren auf 220° F., gibt dann soviel h. W. hinzu, daß eine plast. M. entsteht, vermengt etwa 2 Teile dieser Mischung mit 100 Teilen gemahlenem Brennstoff u. preßt die M. in die Form von Briketts. (**A. P. 1 588 823** vom 31/12. 1924, ausg. 15/6. 1926.) OELKER.

Seydel Chemical Company, West-Virginia, übert. von: **Hugh Mc Curdy Spencer**, Newark, *Brennstoffbriketts.* Man vermischt das zerkleinerte kohlenstoffhaltige Material (Pflanzenfaserstoffe etc.) mit saurem Calciumphosphat, formt das Gemisch u. erhitzt die Formlinge auf eine über 200° liegende Temp. (**A. P. 1 590 706** vom 17/1. 1923, ausg. 29/6. 1926.) OELKER.

Minerals Separation Ltd., London, *Erzeugen von Brennstoffbriketten.* (**D. R. P. 430 730** Kl. 10b vom 24/2. 1925, ausg. 22/6. 1926. E. Prior. 18/3. 1924. — C. **1926**. I. 801.) OELKER.

Kohlenveredelung G. m. b. H., Berlin, übert. von: **Oskar Lasche**, Berlin-Charlottenburg, *Destillation von bituminösen Stoffen.* Man läßt das Material in dünner Schicht von ringförmigem Querschnitt über einen erhitzten Hohlkörper rieseln, dessen Beheizung von innen durch einen massiven Heizkörper erfolgt. (**A. P. 1 590 895** vom 15/11. 1923, ausg. 29/6. 1926.) OELKER.

Jura Oelschiefer-Werke A.-G. und **Kurt Nagel**, Stuttgart, *Schwelen so heizarmer, bituminöser Stoffe wie Schiefer* unter Erzeugung der zur Schwelung nötigen Wärme durch Verbrennung eines Teiles des Bitumens selbst mittels eines im Kreislauf befindlichen Gasstromes, dem O in regelbarer Menge zugeführt wird, dad. gek., daß der durch

Entleerung abgekühlte Luftstrom bereits vor dem Wiedereintritt in den Ofenraum (Schwelraum) in dem Zuführungskanal oder -rohr mit einer solchen Menge O (Luft oder andere freien O enthaltende Gase) gemischt wird, daß ohne Zusammensinterung oder Schmelzung der Rückstände diese ausgebrannt werden u. die Schwelung schonend durchgeführt wird. Es wird eine derartige Erhöhung des Heizwertes der abziehenden Schwelgase erzielt, daß diese zum Antriebe von Gasmaschinen oder für Heizzwecke verwertbar sind. (**D. R. P. 427 781** Kl. 10a vom 29/11. 1921, ausg. 15/4. 1926.) Oel.

Kurt Matthaei, Dortmund, *Verschwelung von Kohle, Schiefer, Holz u. dgl.* zwecks Gewinnung von Tieftemperaturteer u. anderen Schwelprodd. in Drehtrommeln, wobei das zu verschwelende Gut unmittelbar mit dem Heizmedium in Berührung gebracht wird, dad. gek., daß das Heizmedium die an den Kopfenden verschlossene Trommel quer zur Längsachse durchströmt, wobei die Temp. dieses Mediums in den einzelnen Trommelabschnitten geregelt werden kann. — Zur Durchführung des Verf. dient eine in einem das Heizmedium enthaltenden Gehäuse angeordnete Trommel, die an ihren Stirnseiten geschlossen ist u. einen Mantel besitzt, der aus jalousieartig übereinandergreifenden u. mit Zwischenraum übereinanderliegenden Längsstreifen aus Eisenblech besteht, u. in ihrem Innern in bekannter Weise Einbauten enthält, um bei freiem Durchgang für das Heizmedium ein Abrieseln des Gutes über den ganzen Trommelquerschnitt zu bewirken. (**D. R. P. 430 159** Kl. 10a vom 8/5. 1924, ausg. 11/6. 1926.) Oelker.

Jens Rude, London, *Entgasung von Brennstoffen.* (**D. R. P. 429 271** Kl. 10a vom 11/12. 1923, ausg. 21/5. 1926. — C. **1926**. I. 3196.) Oelker.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., *Vorrichtung zur Destillation von Brennstoffen bei niedriger Temperatur.* Die Verkohlungskammer u. der Ofen für die Wiedererhitzung des Verkohlungsmittels sind so miteinander verbunden, daß die durch die Wände des Ofens erzeugte Wärme zur Durchführung der Verkohlung verwendet wird. (**F. P. 603 194** vom 17/9. 1925, ausg. 10/4. 1926. D. Prior. 4/11. 1924.) Kausch.

Hermann Pape, Oker a. Harz, *Entschwelen von Kohle.* Zur Entschwelung von getrockneter Klarkohle in schachtartigen Räumen, in denen h., von unten hochsteigende Gase oder Dämpfe das von oben nach unten niedersinkende Gut entschwelen, wird die Klarkohle durch Sichten vorher in verschiedene Korngrößen zerlegt, jede Schwelkammer mit nur je einer Klassierung beschickt, worauf die einzelnen Schwelkammern unter verschiedenem Anfangsdruck der das Gut durchdringenden Gase oder Dämpfe betrieben werden, entsprechend der Feinheit der einzelnen Beschickungen. — Der Schwelprozeß verläuft durchaus regelmäßig u. liefert teerhaltige Gase, welche eine Beschaffenheit haben, die für die Ausscheidung des Teeres u. den gesamten Schwelbetrieb durchaus günstig ist. (**D. R. P. 431 322** Kl. 10a vom 3/6. 1923, ausg. 3/7. 1926.) Oelker.

Richard Neumann, Brünn, *Aus Destillierblase und einem außerhalb derselben angeordneten Vorwärmer bestehende Destilliereinrichtung für Mineralöl, Teer und dgl.*, dad. gek., daß der Vorwärmer aus einem großen Durchlaufbehälter für die vorzuwärmende Fl. u. einem außerhalb desselben angeordneten Wärmeaustauschapp. besteht, der mit dem Durchlaufbehälter unter Vermittlung einer Zirkulationseinrichtung zusammengeschaltet ist, mit welcher die vorzuwärmende Fl. in zweckmäßig regelbarem Strom im Kreislauf beliebig oft durch den Wärmeaustauschapp. geleitet wird, so daß die Fl. in beliebigen Teilmengen, aber kontinuierlich der Vorwärmung unterworfen werden kann. — Es wird erreicht, daß für das Destilliergut u. für die Kondensate der Destillatdämpfe bestimmte, durch Regelung veränderbare Tempp. eingehalten werden können u. bei wasserhaltigen Ölen die Wasserabsonderung außerhalb der Destillierblase erfolgt. (**D. R. P. 428 005** Kl. 23b vom 2/8. 1918, ausg. 24/4. 1926. Oe. Prior. 13/2. u. 24/7. 1918.) Oelker.

Erwin Blümner, Charlottenburg, *Zersetzungsdestillation von Teeren und Ölen.* Das Verf. des Hauptpat. wird in der Weise abgeändert, daß die Ableitung der sich im Raum oberhalb der Metallschmelze im Druckbehälter sammelnden, aus der Metallschmelze aufsteigenden, zu dest. Fl. aus dem Druckbehälter mittels eines in das Innere des Druckbehälters ein beträchtliches Stück hineinragenden, zweckmäßig in seiner inneren freien Länge von außen verstellbaren Ableitungsrohres ermöglicht wird, dessen Länge innerhalb des Druckbehälters die Abmessungen des Flüssigkeitsraumes u. des Dampf- oder Gasraumes oberhalb der Schmelze zueinander bestimmt. — Es wird ein sehr günstiger Verlauf der Dest. erzielt. (**D. R. P. 431 516** Kl. 12r vom 14/1. 1922, ausg. 12/7. 1926. **Zus. zu D. R. P. 340991; C. 1922. II. 718.**) Oelker.

Zeche Mathias Stinnes und **Anton Weindel**, Essen, Ruhr, *Herstellung beständiger, nicht verharzender Produkte aus Steinkohlenurteer*, dad. gek., daß die gemäß dem Verf. des Pat. 420394 (C. **1926**. I. 2274) aus Urteer ohne Dest. erhaltenen Rohprodd. zur Abscheidung der leicht verharzenden Asphaltstoffe bei gewöhnlicher Temp. mit etwa der drei- bis vierfachen Menge Bzn. zusammengebracht, die benzinige Lsg. der fl. Teerprodd. von den sich fest oder plast. weich ausscheidenden Asphalten abgegossen, das Bzn. in bekannter Weise abgetrieben u. die zurückbleibenden gereinigten Prodd. als solche gebraucht oder für spezielle Zwecke nochmals einer Dest. bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck unterworfen werden. (**D. R. P. 430 438** Kl. 23c vom 5/9. 1923, ausg. 16/6. 1926.) Oelker.

William F. Dietzsch, Chicago, Ill., V. St. A., *Wiedergewinnung von Teer und Leichtölen aus dem Emulsionskondensat von Gasanlagen.* Man erhitzt die Emulsion langsam auf eine Temp., welche unter dem Kp. des W., aber über dem Kp. der Leichtöle liegt, wobei die letzteren abdest. u. durch Kondensation gewonnen werden, während der Teer sich am Boden des Destillierkessels abscheidet. (**A. P. 1 589 374** vom 17/12. 1924, ausg. 22/6. 1926.) Oelker.

Frank F. Marquard, Clairton, V. St. A., *Ammoniumsulfat aus Kokereigasen u. dgl.* Beim Einleiten des Gases in den Sättiger wird der Säurezufluß zum Bad zeitweilig unterbrochen, so daß das Bad unter der Einw. der Gase schwach alkal. wird. Dabei wird im Bade entstandenes Pyridinsulfat unter B. freien Pyridins zersetzt, das mit den Gasen entweicht u. in der H_2SO_4 enthaltenes Fe gefällt u. durch Abschöpfen oder Filtern des Bades entfernt. (**A. P. 1 589 809** vom 5/2. 1925, ausg. 22/6. 1926.) Kühl.

G. F. Uhde, Bövinghausen, Westfalen, *Gasreinigung.* Gase, insbesondere Hydrogenisiergase, werden von CO, CO_2, O_2, S-Verbb. u. W. durch Behandeln mit einem Alkali oder Erdalkali oder einem Amid befreit. (**E. P. 250 963** vom 16/4. 1926, Auszug veröff. 30/6. 1926. Prior. 16/4. 1925.) Kausch.

A. M. A. Struben, Redhill, Surrey, Engl., *Destillation kohlenstoffhaltiger Substanzen. Kohle, Ölschiefer, Braunkohle, Torf* usw. werden in Ggw. eines fl. oder schmelzbaren Körpers, welcher bei einer höheren Temp. sd. als die Destillate, welche gewonnen werden sollen, dest. — Die entstehenden Dämpfe können durch fraktionierte Kondensation gewonnen werden. (**E. P. 250 699** vom 26/1. 1925, ausg. 13/5. 1926.) Oelk.

Sinclair Refining Company, Chicago, V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffen.* (**D. R. P. 428 392** Kl. 23b vom 20/4. 1922, ausg. 1/5. 1926. A. Prior. 10/9. 1917. — C. **1925**. I. 454.) Oelker.

Universal Oil Products Company, Chicago, V. St. A., *Vorrichtung zur Spaltung von Öl*, dad. gek., daß die Verdampfungsräume als verhältnismäßig große u. weite Kammern ausgebildet sind, die unter demselben Druck stehen, wie die Heizröhren, u. deren Reinigung in beliebigen Zwischenräumen dadurch erleichtert wird, daß im Innern der Kammern keine Verteilungskegel o. dgl. angeordnet sind, während am Bodenende der Kammern ein Auslaßstutzen die Entfernung der in diesen Verdampfungskammern angesammelten Rückstände erleichtert. (**D. R. P. 429 052** Kl. 23b vom 16/3. 1921, ausg. 17/5. 1926.) Oelker.

Société Anonyme des Petroles, Houilles et Derives, Paris, *Spaltung von Schwerölen*. (**D. R. P. 430 902** Kl. 23b vom 11/5. 1924, ausg. 29/6. 1926. F. Prior. 10/11. 1923. — C. **1925**. I. 1380.) OELKER.

Standard Development Company, Delaw., übert. von: **Frank A. Howard**, Elizabeth, New Jersey, *Kracken von Kohlenwasserstoffölen*. Man unterwirft die KW-stofföle der Einw. der indirekten Hitze von Quecksilberdampf, welcher durch Erhitzen von Hg in einem geschlossenen System auf 700—1000° F. erzeugt wird u. kondensiert die dadurch aus den Ölen entwickelten Dämpfe. (**A. P. 1 586 994** vom 16/8. 1922, ausg. 1/6. 1926.) OELKER.

Power Specialty Co., New York, *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Zur Spaltung nach dem Krackprozeß werden röhrenförmige Destillierblasen verwendet, die durch Ofengase erhitzt werden, welche durch Verbrennung von Kohle o. dgl. in einem Überschuß von Luft erhalten werden. — Es werden auf diese Weise reichliche Mengen von Heizgasen von verhältnismäßig niedriger Temp. gewonnen. (**E. P. 251 404** vom 24/3. 1925, ausg. 27/5. 1926.) OELKER.

Soc. Anon. d'Explosifs et de Produits Chimiques, Paris, übert. von: **L. Blanchet**, Frankreich (Seine), *Behandlung von Kohlenwasserstoffen*. Die durch Spalten (Kracken) von KW-stoffen erhaltenen Gase werden fraktioniert kondensiert, worauf die fl. Fraktionen, sowie die unverflüssigt gebliebenen Gase, z. B. durch Behandlung mit Cl_2, in Derivv. übergeführt werden. (**E. P. 251 652** vom 30/4. 1926, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 1/5. 1925.) OELKER.

A. E. Dunstan, **R. Pitkethly** und **E. S. L. Beale**, Sunbury-on-Thames, *Spalten von Kohlenwasserstoffen*. Als *Motortreibmittel* geeignete aromat. KW-stoffe werden durch Kracken des Rückstandes erhalten, welcher bei der Reinigung von Mineralölen mittels SO_2 verbleibt. Man neutralisiert den Rückstand nach Verdampfung der SO_2 mit Alkali u. erhitzt ihn dann auf 420—440° unter einem Druck von 400—1000 Pfund pro Quadratzoll. — Aus dem so behandelten Rückstand werden die leichteren KW-stoffe dann durch Dest. gewonnen. (**E. P. 250 701** vom 29/1. 1925, ausg. 13/5. 1926.) OE.

Wm. S. Barnickel & Co., Webster Groves, Missouri, übert. von: **Melvin de Groote**, St. Louis, Missouri, *Behandlung von Petroleumemulsionen*. Man unterwirft die Emulsion der Einw. eines Erdalkalisalzes eines sulfonierten Mineralöles u. überläßt dann die Mischung der Ruhe, wobei sich Öl u. W. voneinander scheiden. (**A. P. 1 590 617** vom 23/12. 1924, ausg. 29/6. 1926.) OELKER.

John Robert Mc Connell, Whittier, Calif., *Herstellung farbloser Kohlenwasserstofföle*. Man unterwirft die Öle der Einw. gewöhnlicher oder künstlicher Lichtstrahlen, wodurch die Farbstoffe in den Ölen fixiert werden, u. dest. die letzteren alsdann. (**A. P. 1 590 841** vom 27/7. 1925, ausg. 29/6. 1926.) OELKER.

J. H. Brégeat, Paris, *Wiedergewinnung flüchtiger Flüssigkeiten*. Die Prodd. der Hydrogenisierung acycl. Verbb. (Terpene, wie Pinen, Terpentinöl) werden als Waschfll. für absorbierende Dämpfe flüchtiger Fl. aus Gasen (natürliche Gase aus petroleumhaltigen Gegenden, Kohlendestillationsgase usw. oder Gase vom Cracken von Schwerölen) verwendet. (**E. P. 251 492** vom 30/7. 1925, ausg. 27/5. 1926.) KAUSCH.

W. J. Mc Givern, Lower Bebington, **J. H. Foster & Co.**, **Ltd.** und **R. Swift**, Liverpool, *Bituminöse Emulsionen*, welche besonders für Straßenbehandlung Verwendung finden sollen, werden in der Weise hergestellt, daß man geschmolzenes *Bitumen* mit Seife u. einer Proteinlsg. vermischt. (**E. P. 251 098** vom 29/4. 1925, ausg. 20/5. 1926.) OELKER.

Printed in Germany

Schluß der Redaktion: den 9. August 1926.

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II. Nr. 10. 8. September.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

—, *Sir James Dewar.* Nachruf für den am 20.9. 1842 geb., am 27. 3. 1923 gest. Forscher. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **111**. 13—23.) LESZYNSKI.

F. Reiche, *Otto Lummer.* Nachruf auf den am 5. Juli 1925 verstorbenen Physiker. (Physikal. Ztschr. **27**. 459—67.) ENSZLIN.

E. Sucharda, *Über die wissenschaftliche Tätigkeit von St. Niementowski †.* Nachruf. (Roczniki Chemji **5**. 405—18. 1925.) SCHÖNFELD.

Richard Lorenz, **W. Fraenkel** und **Marianne Ganz**, *Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. 5. Über das Gleichgewicht von Zinn und Blei mit Zinnchlorür und Bleichlorid.* (4. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **138**. 285; C. **1924**. II. 2314.) Untersucht wurde nach der Schüttelmethode des erstgenannten Vf. bei 500—600° das Gleichgewicht $Sn + PbCl_2 \rightleftharpoons Pb + SnCl_2$. Durch die sehr große Zahl von Punkten, die als Ergebnisse der zahlreichen Verss. erhalten u. in ein Koordinatensystem (Abscissen: Atom-% Pb in der Metallphase, Ordinaten: Mol.-% $PbCl_2$ in der Salzphase) eingetragen wurden, wird eine glatte Kurve gelegt, für deren einzelne Punkte man bei Zugrundelegung des Massenwirkungsgesetzes Werte für die „Konstante" erhält, die einen deutlichen Gang zeigen derart, daß sie mit steigendem Gehalt an $PbCl_2$ erst ab- u. dann wieder zunimmt. Die Kurve, die man nach dem idealen Massenwirkungsgesetz (LORENZ u. MANNHEIM, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150**. 343; C. **1926**. I. 3381) erhält, ist von anderer Form als die durch die experimentell gefundenen Punkte gelegte, wenn auch gewisse Analogien vorhanden sind. Zusatz von KCl zum $PbCl_2$ bewirkt eine Verschiebung des angegebenen Gleichgewichtes von rechts nach links, die aber bereits beim Zusatz von $^1/_2$ Mol. KCl auf 1 Mol. $PbCl_2$ ihren Endwert erreicht hat. Geht man von äquivalenten Mengen Sn u. $PbCl_2$ aus, so rückt die Verschiebung des Äquivalenzpunktes, d. h. des Gleichgewichtes, welches erreicht wird, wenn 1 Mol. $PbCl_2$ mit 1 Mol. Sn geschüttelt wird, in die Mitte des Koordinatensystems; sowohl in der Metall- als in der Salzphase sind dann gleiche Molenmengen vorhanden, u. die Metalle sind somit ungefähr gleich edel geworden. NaCl bewirkt eine weniger starke Verschiebung des Gleichgewichtes. Beim Schütteln von Sb u. Bi mit $PbCl_2$ wurde keines der beiden Metalle in der Salzphase gefunden. Innerhalb der analyt.-chem. Genauigkeitsgrenzen existieren somit die Gleichgewichte Sb-$PbCl_2$ u. Bi-$PbCl_2$ nicht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 281—88. Frankfurt a. M., Univ.) BÖTTGER.

G. Tammann, *Über chemische Reaktionen in Gemengen fester Stoffe bei erhöhter Temperatur.* Vf. gibt eine Übersicht über die von ihm u. seinen Mitarbeitern sowie von HEDVALL ausgeführten Arbeiten über chem. Rkk. im festen Zustande (vgl. TAMMANN, WESTERHOLD, GARRE, KALSING u. KORDES, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **149**. 21; C. **1926**. I. 807, HEDVALL u. HEUBERGER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **135**. 49; C. **1924**. II. 164). (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 869—75. Göttingen.) LESZ.

E. Briner, **J. Boner** und **A. Rothen**, *Über die Bildung des Stickoxydes bei hohen Temperaturen.* Vff. geben zunächst ein Verf. zur genaueren Best. kleiner Mengen NO an, die bei hohen Tempp. aus den Elementen gebildet werden, u. weisen nach, daß ein Parallelismus zwischen der katalyt. Beschleunigung der Entstehung von NO durch gewisse Stoffe (SiO_2, ThO_2, CaO, SrO, BaO) u. ihrem Emissionsvermögen für Elektronen besteht. Die möglichen Gründe für diesen Parallelismus werden diskutiert.

Der 2. Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Ermittlung der Gleichgewichtskonzz. des Vorgangs $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ bei hohen Tempp. Es wird ausgeführt, daß die Messungen von Nernst u. seinen Mitarbeitern (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **45**. 117, 122; C. **1905**. II. 12) wegen des Vorhandenseins mehrerer Fehlerquellen unrichtig sind. Bei Vermeidung dieser Fehler erhält man für die Gleichgewichtskonz. des NO bei 1607 ± 5° Zahlen, deren Mittelwert 0,81% ± 0,05 ist. Die Nernstschen Werte sind somit im Sinne einer Erhöhung zu verbessern, die bis zu 100% betragen kann. Die zur Berechnung der Gleichgewichtskonzz. anzuwendende Formel lautet:

$$\log [NO]^2/[N_2]\cdot[O_2] = -9452/T + 1{,}63.$$

(Helv. chim. Acta **9**. 634—48. Genf, Univ.) Böttger.

E. Abel und **F. Stadler**, *Revision der Kinetik der HJO_3-HJ-Reaktion.* Vff. prüfen die Kinetik der Rk. zwischen HJO_3 u. HJ nach der Bruttogleichung:

$$JO_3' + 5J' + 6H^{\cdot} = 3J_2 + 3H_2O\,,$$

die von Dushman (Journ. Physical Chem. **8**. 453 [1904]) zuerst ermittelt worden war, nach. Die Rk. wurde einerseits in dauernd mit J_2 gesätt., andererseits dauernd durch Ausschütteln mit Bzl. von J_2 befreiten Lsgg. verfolgt. Dadurch ließen sich sowohl die Jodat-Jodid-Rk. von der Jodat-Trijodid-Rk. trennen, als auch die Rechnung bedeutend vereinfachen. Unter den Versuchsbedingungen ist die Rk. bei jeweils konstantem Elektrolytgehalt pentamolekular. Sie wurde in H_2SO_4 bezw. in HJ u. in Essigsäure-Acetat-Pufferlsgg. untersucht. Die Geschwindigkeit der Rk. nimmt mit wachsendem SO_4''-Gehalt stark ab, während sie in Essigsäure-Acetatlsgg. zunächst nahezu konstant bleibt, um dann mit steigendem Acetatgehalt stark anzusteigen. Diese Verschiedenartigkeit der Rk.-Geschwindigkeit ist in Übereinstimmung mit der Brönstedschen Theorie in erster Linie eine Folge des Elektrolyteinflusses auf das die $[H^{\cdot}]$ bestimmende vorgelagerte $CH_3COOH \rightleftharpoons H^{\cdot} + CH_3\cdot COO'$-Gleichgewicht; erst bei hohem Elektrolytgehalt überwiegen spezif. Elektrolytwrkgg. diesen Einfluß. (Ztschr. f. physik. Ch. **122**. 49—80. Wien, Techn. Hochsch.) Raecke.

J. Zawidzki und **T. Witkowski**, *Über die Verseifungsgeschwindigkeit der Alkalicyanide in wässerigen Lösungen.* Vff. haben die Verseifung der Alkalicyanide in wss. Lsg. bei 100—120° studiert u. sind zu folgenden Ergebnissen gelangt. Das Zeitgesetz dieser Rk. in verd. Lsgg. (0,125—1,0-molar) wird durch die Geschwindigkeitsgleichung monomolekularer Prozesse: $d\,x/d\,t = k\,(a - x)$ ausgedrückt. Geschwindigkeitskonstanten $k\cdot 10^5$ bei 100, 110 u. 120°: *LiCN*: 169, 352, 756. *NaCN*: 139, 310, 654. *KCN*: 135, 305, 629. *RbCN*: 119, 276, 599. *CsCN*: 121, 251, 611. — Temperaturkoeffizienten t: für 100—110°, *LiCN* 1,80, *NaCN* 2,22, *KCN* 2,26, RbCN 2,28, CsCN 2,07. 2. für 100—120°: LiCN 2,12, NaCN 2,17, KCN 2,16, RbCN 2,22, CsCN 2,25. Die Verseifungsgeschwindigkeit der Cyanide nimmt also mit steigendem At.-Gew. des Kations ab. Zwischen dem Dissoziationsgrad α (für 0,25-molare Lsgg.) der Alkalihydroxyde u. der Geschwindigkeitskonstanten k der Verseifung der entsprechenden Cyanide ergab sich die Beziehung, daß das Prod. $\alpha^3\sqrt{k}$ eine konstante Größe darstellt. Aus alledem würde folgen, daß der Verseifung nicht die Alkalicyanide selber, sondern die hydrolyt. abgespaltene freie HCN unterliegt. Das Zeitgesetz dieses Prozesses wäre dann: $d\,x/d\,t = k\cdot(a-x)/x$, was aber nicht der Fall ist. (Roczniki Chemji **5**. 515—28. 1925. Warschau, Polyt. Lab. f. anorg. Chem.) Schönfeld.

H. Freundlich und **H. Kroepelin**, *Über die Kinetik der Umwandlung von Halogenalkylaminen in heterocyclische Verbindungen.* IV. (III. vgl. Freundlich u. Neumann, Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 69; C. **1914**. I. 1739.) Vff. bestimmen die Kinetik des Ringschlusses von *Bromäthylamin* zu *Dimethyleniminbromhydrat* in alkal. Lsg. an reinem *β-Bromäthylaminbromhydrat* (F. 173,5°, korr.). Die Geschwindigkeit der Ringbildung wurde an der Zunahme der Bromionenkonz. verfolgt. Die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung weichen nicht wesentlich von früheren, mit unreineren Präparaten er-

zielten Werten ab. Ein Gleichgewicht zwischen den beiden Verbb. in neutraler Lsg. konnte nicht beobachtet werden; Nebenrkk. des Imins sind die Ursache für dieses unregelmäßige Verh. In Wasser-Methanolgemischen verschiedener Zus. ist die Geschwindigkeit des Ringschlusses vom Bromäthylamin stets durch eine Gleichung erster Ordnung ausdrückbar; die Konstanten nehmen mit steigendem Gehalt an Methanol ab. Vff. vergleichen dann die Ringschlußkonstanten des *β-Bromäthylamins, γ-Brompropylamins, δ-Brombutylamins, ε-Bromamylamins* u. des *ζ-Bromhexylamins* u. finden, daß das γ-Brompropylamin am langsamsten, das δ-Brombutylamin am raschesten reagiert. Das Verhältnis der Konstanten ist etwa 1 : 100000. Die Basizität des Bromäthylamins wurde bei 20° zu etwa $3 \cdot 10^{-7}$ bestimmt. Die Kinetik der B. von *Taurin* aus Dimethylenimin u. H_2SO_3 konnte nicht verfolgt werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **122**. 39—48. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochemie.) RAECKE.

Lise Meitner, *Einige Bemerkungen zur Isotopie der Elemente.* Zwischen At.-Gew., Stabilität (Lebensdauer) des Atoms u. der Art seiner Umwandlung stellt Vf. folgende einfache empir. Beziehung auf: Ist das stabilste Element einer Isotopenreihe, d. h. das Element mit der größten Lebensdauer, dasjenige mit dem höchsten At.-Gew., so zerfallen alle Glieder der Reihe unter α-Strahlenaussendung. Besitzt das stabilste Element dagegen das kleinste vorkommende At.-Gew., so erfolgt die Umwandlung unter β-Strahlenemission. Naturgemäß muß dann, wenn das stabilste Element ein mittleres At.-Gew. aufweist, der Zerfall der schwereren Isotopen unter Abspaltung eines β-Teilchens, der der leichteren unter Abspaltung eines α-Teilchens vor sich gehen. Diese Beziehung liefert eine Erklärung dafür, warum in den verschiedenen Isotopenreihen nur α- oder nur β- oder schließlich beide Arten von Umwandlungen auftreten. Eine Anzahl von Beispielen bestätigen obige Regel. Eine Ausnahme bilden die Poloniumisotope. Po, das das kleinste At.-Gew. (210) der Reihe besitzt, ist zugleich das stabilste bekannte Prod., trotzdem sind alle seine Isotopen, deren At.-Gew. bis zu 218 betragen, α-Strahler. Zum Schluß geht Vf. noch auf die Stabilität von isobaren Atomen (mit gleichem At.-Gew. aber verschiedener Kernladungszahl) ein. Bei diesen ist stets das mittlere Atom instabiler als das vorangehende. (Naturwissenschaften **14**. 719—20. Berlin-Dahlem.) JOSEPHY.

Fritz Ephraim und **Oscar Schütz**, *Über die Volumverhältnisse bei Kobaltiaken.* Vff. haben die DD. einer großen Anzahl von Kobaltiaken bei 25° bestimmt, daraus deren Molekularvol. berechnet, es von der Summe der Atomvoll. der in den Verbb. enthaltenen Elemente subtrahiert u. daraus die prozent. Kontraktion berechnet, die bei der Entstehung der Verbb. aus den Elementen eintritt. Wie bei den Ammoniakaten der Halogenide zweiwertiger Metalle ist auch hier die Natur des Anions maßgebend derart, daß alle Chloride prozentual gleich stark kontrahiert sind, ebenso alle Bromide u. alle Jodide, die ersteren am stärksten, die letzteren am wenigsten stark. Den Daten für die Kobaltiake sind noch einige ältere für Cr- u. Ir-Ammoniakate beigefügt. Der Ersatz von Co durch diese beiden Metalle macht keinen wesentlichen Unterschied, ebensowenig wie der von Cl durch Br, J oder NO_2 im Kerne. Ferner ist der Ersatz von einem oder zwei NH_3 durch H_2O, Cl, Br, J oder NO_2, außer bei einigen Dinitroverbb. nahezu ohne Einfluß. Die Kontraktion der mit Krystallwasser krystallisierenden Salze ist gleich derjenigen der krystallwasserfreien; entfernt man aber das Krystallwasser durch Trocknen, so ergibt sich aus der D. des Rückstandes eine ganz andere Kontraktion. Die Kontraktion der Kobaltiake $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]Me^I$, in denen $Me^I = K$, NH_4, Rb oder Cs ist, erweist sich als fast gleichartig, ebenso diejenige einer Anzahl von Doppelhalogeniden von Kobaltiaken mit Hg, Pb u. Cd. Die absoluten Raumänderungen beim Übergang von einem Kobaltiak zum anderen oder vom Chlorid zum Bromid oder Jodid sind sehr unregelmäßig, so daß die Koppsche Regel aus den

früher (Helv. chim Acta **2**. 273; C. **1919**. III. 551) angegebenen Gründen versagt. (Helv. chim. Acta **9**. 626—31. Bonn, Univ.) Böttger.

W. Ewald, *Untersuchungen über Verfestigungserscheinungen am Steinsalz.* Die Festigkeit des Salzes von Wieliczka betrug 1192 g/qmm ($\pm$ 1,2% Fehler), während die des Stassfurter Salzes stark schwankte (1400—1800 g/qmm). Zu den folgenden Verss. wurde nur ersteres verwandt. Die Festigkeit wird durch Schleifen u. Polieren um 4,2% erhöht. Wird ein Prisma nur geschliffen, so zeigt es noch eine größere Festigkeit, Polieren setzt dieselbe wieder um 13% herab. Anrauhen eines polierten Stücks hat keinen Einfluß. Poliert man die Seitenflächen eines Prismas u. läßt die Zug- u. Druckflächen nur geschliffen, so ist die Festigkeit um 9% höher als wenn alle Seiten poliert sind. Eine Vorbelastung während 24—30 Stdn. mit 80% der Bruchlast bedingt keine Erhöhung der Festigkeit (Peters u. Polanyi). Pressen bei 750—800° im Schraubstock parallel den Würfelflächen erhöht die Festigkeit stark. Auch haben schwach gefärbte Stücke bereits erhöhte Festigkeit (1900 g/qmm). Öfteres Biegen erniedrigt die Festigkeit. (Ztschr. f. techn. Physik **7**. 352—55. Berlin.) Enszlin.

G. I. Taylor und **W. S. Farren**, *Die Verzerrung von Aluminiumkrystallen bei Kompression.* I. Die durch Kompression hervorgerufene Verzerrung von ca. 2,5 mm dicken, aus *Al*-Einkrystallstäben von 1,4 cm Durchmesser geschnittenen Scheiben wird untersucht u. von derselben Natur gefunden wie die Verzerrung bei Dehnung von Al-Einkrystallstäben (vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **108**. 28; C. **1925**. II. 1922). Es tritt also derjenige Gleitungsvorgang auf, für den die Komponente der scherenden Beanspruchung in der Scherungsrichtung am größten ist, unabhängig davon, ob die Beanspruchung senkrecht zur Gleitebene eine Dehnung oder eine Kompression ist. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **111**. 529—51.) Leszynski.

Paul Gaubert, *Die Veränderungen des Krystallhabitus.* Der Einfluß der Wachstumsgeschwindigkeit u. der Anwesenheit von Fremdstoffen auf die Ausbildung der Krystallformen wird besprochen. Im Anschluß daran wird die Veränderung des Habitus durch Mischkrystallbildung u. durch B. von festen Lsgg. u. die neueren Theorien behandelt. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **37**. 357—66.) Enszlin.

Harris Marshall Chadwell, *Die Viscositäten einiger wässeriger Lösungen organischer Substanzen und die Polymerisation von Wasser.* (Vgl. Richards u. Chadwell, Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2283; C. **1926**. I. 295.) Die Viscositäten werden mit dem modifizierten Ostwaldschen Viscosimeter (vgl. Washburn u. Williams, Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 739 [1913]), das aus Pyrexglas anstatt aus Quarz war, bei 25° gemessen. Die DD. wurden mit dem Ostwaldschen Pyknometer bestimmt. Untersucht wurden die folgenden Lsgg.: *Methylacetat* in *W.*, *W.* in *Methylacetat*, *Äthylacetat* in *W.*, *W.* in *Äthylacetat*, *Ä.* in *W.*, eine gesätt. Lsg. von *W.* in *Bzl.* u. *Methylacetat* in *Äthylacetat.* Die Viscositäten der reinen Lösungsmm. stimmen mit denen von anderen Forschern angegebenen ganz gut überein. Die Ergebnisse an den Lsgg. zeigen, daß die wss. Lsgg. der organ. Substanzen eine größere Viscosität besitzen als reines W., trotzdem die Viscositäten der reinen gel. Fll. kleiner sind als die des W. Die von der Depolymerisation des W. herrührende Abnahme der Viscosität wird also durch andere Ursachen mehr als ausgeglichen, besonders durch die Polymerisation der gel. Stoffe. Ein Parallelismus zwischen der Kontraktion beim Lösen u. der Zunahme der Viscosität tritt bei diesen Lsgg. deutlich in Erscheinung. Die Befunde werden auch mit Hilfe der inneren Drucke erklärt. — Nach der jetzigen Auffassung von Lsgg. sollte sich das System Methylacetat-Äthylacetat fast ideal verhalten. Vf. prüft nun an Hand der gemessenen Viscositäten, welche der Formeln 1. $\eta^{1/3} = x\,\eta_1^{1/3} + (1 - x)\eta_2^{1/3}$ u. 2. $1/\eta = x/\eta_1 + (1 - x)/\eta_2$ die experimentellen Ergebnisse am besten wiedergibt. Die 1. Formel, die von Kendall u. Wright (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 1776; C. **1921**. I. 701) angewandt worden ist, liefert innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegende Werte. Die Abweichungen von der 2. Formel (vgl. Bingham, Schle-

SINGER u. COLEMAN, Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 27; C. **1916**. I. 916) sind etwas größer. Eine endgültige Entscheidung wird vom Vf. nicht getroffen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1912—25. Tufts Coll., Massachusetts.) JOSEPHY.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Milan W. Garrett, *Transmutationsversuche.* Vf. berichtet über viele vergebliche Verss. *Hg* in *Au* zu verwandeln. Die elektr. Bedingungen bei den Verss. mit dem Quecksilberunterbrecher glichen denen von MIETHE in jeder Hinsicht. Es wurde bei den Verss. keine Spur von Au gefunden. Das zu den Verss. benutzte Hg war zweimal unterhalb 200° mit einer Geschwindigkeit von 100 g/Stde. dest. worden. Das so destillierte Hg erwies sich als Au-frei. Ferner hat Vf. noch vergeblich versucht, *In* aus *Sn* nach einer ähnlichen Methode herzustellen u. *Sc* aus *Ti* durch Elektronenbombardement in einer Röntgenröhre zu gewinnen. Verss., *Pb* in *Tl* u. *Hg* zu verwandeln, sind noch im Gange. (Nature **118**. 84. Oxford, Clarendon Labor.) JOS.

Léon Brillouin, *Die neue Atommechanik.* Zusammenfassender Bericht über die neuere Atommechanik von HEISENBERG-BORN-JORDAN einerseits, u. DIRAC andererseits. Es ist bereits eine Reihe von Arbeiten mit berücksichtigt, die an die Resultate der genannten Vff. anknüpfen. (Journ. de Physique et le Radium [6] **7**. 135—60.) STEI.

H. Mark, *Die chemisch-krystallographischen Arbeiten von V. M. Goldschmidt.* Referat über die IV. u. V. Mitteilung von V. M. GOLDSCHMIDT über: Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente (vgl. Norske Videnskaps-Akademi i. Oslo I. Mat.-naturw. Klasse **1925**. No. 5. No. 7; C. **1925**. II. 448. 1127). (Naturwissenschaften **14**. 629—31. Berlin-Dahlem.) JOSEPHY.

A. E. H. Tutton, *Die Alkaliperchlorate und ein neues Prinzip hinsichtlich der Ausmessung von Elementarkörpern.* Messungen der opt. Achsenwinkel, der molekularen u. spezif. Refraktionen u. Dispersionen ergeben für $KClO_4$, $CsClO_4$ u. $RbClO_4$ eine regelmäßige Progression, während die Refraktionsindices nahezu gleich sind. Refraktionsindex u. spezif. Refraktion des NH_4ClO_4 sind größer, entsprechend dem größeren Achsenwinkel. Die molekulare Refraktion des NH_4ClO_4 ist nahe gleich der des $RbClO_4$. Vf. zeigt, daß in einer isomorphen Reihe, in der für ein Glied durch Röntgenunterss. die Raumgruppe u. die Dimensionen des Elementarkörpers bekannt sind, aus opt. Messungen die Dimensionen der Elementarkörper der übrigen Glieder errechnet werden können. Im vorliegenden Falle ergibt sich aus den Röntgenmessungen am Baryt für:

$KClO_4$: $a = 8{,}85$, $b = 5{,}67$, $c = 7{,}26$ Å.-E.,
$RbClO_4$: $a = 9{,}28$, $b = 5{,}83$, $c = 7{,}51$ Å.-E.,
$CsClO_4$: $a = 9{,}84$, $b = 6{,}03$, $c = 7{,}81$ Å.-E.
u. für NH_4ClO_4: $a = 9{,}22$, $b = 5{,}82$, $c = 7{,}45$ Å.-E.

(Proc. Royal Soc. London Serie A **111**. 462—91.) LESZYNSKI.

Jean-Jacques Trillat, *X-Strahlen und organische Verbindungen mit langen Ketten. Spektrographische Untersuchungen über ihre Struktur und ihre Orientierungen.* Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 280. 843. 1329. 1485. 1838. **181**. 504. vgl. C. **1925**. I. 1940. II. 518. 1654. 1507. **1926**. I. 813. Nachzutragen ist: Bei der Erzeugung orientierter Überzüge von Fettsäuren auf dem Glas soll das Glas trocken oder mit Alkali befeuchtet sein, die Krystallisation der Fettsäure langsam erfolgen. — Auf *Glimmer* u. *Gips* (bas. Mineralien) findet die Orientierung ebenso wie auf dem Glas statt, auf dem *Quarz* (saures Mineral) ist sie nur sehr unvollkommen. — Die Netzebenenabstände als Funktion der Kohlenstoffzahl liegen für *Fettsäuren* mit gerader u. mit ungerader Kohlenstoffzahl auf zwei Geraden, die sich zwischen Valerian- u. Önanthsäure schneiden; bei höheren Homologen ist der Abstand bei Säuren mit gerader C-Zahl geringer (der F. höher) als bei denen mit ungerader C-Zahl. (Ann. de Physique [10] **6**. 5—101. Paris, Privatlab. von M. DE BROGLIE.) BIKERMAN.

J. A. Prins und **D. Coster**, *Röntgenstrahlenreflexionen höherer Ordnung bei Fettsäuren.* Es gelingt den Vff. bei *Palmitin-*, *Stearin-* u. *Laurinsäure* Röntgenstrahlenreflexionen sehr hoher Ordnung zu erhalten. Die Intensitätsverteilung wird durch ein einfaches Modell für das Streuungsvermögen des Mol. veranschaulicht. 2 Moll. werden Ende an Ende in entgegengesetzter Richtung aneinander gesetzt. Auf Grund dieses Modells wird eine Formel zur Berechnung der Intensität der Reflexionen der verschiedenen Ordnungen aufgestellt. Bei der Palmitinsäure trat deutlich die Reflexion von 34. Ordnung auf, während andere höher als 28. Ordnung nicht beobachtet werden konnten. Bei der Laurinsäure war die 26. Ordnung deutlich sichtbar, während die anderen über 21. Ordnung fehlten. Vff. schließen daraus auf eine von den CH_2-Gruppen herrührende Periodizität in der Streuung, denn der Wert 1,045 Å ergibt sich als mittlere Entfernung zwischen 2 benachbarten CH_2-Gruppen u. das doppelte Mol. der Palmitinsäure hat ungefähr 34-mal diese Entfernung, das doppelte Mol. der Laurinsäure ungefähr 26 mal. (Nature **118**. 83—84. Groningen, Univ.) Josephy.

Franz Rother, *Über den Austritt von Elektronen aus kalten Metallen. Vorl. Mitt.* Das Losreißen von Metallteilchen beim Übergang des Stroms bei sehr kleinen Elektrodenabständen (0,005—0,02 mm) wurde durch weitgehende Entgasung der Elektroden im Vakuum stark reduziert. Es wurde der Aeonaeeffekt von Lilienfeld untersucht, welcher zum erstenmal in reiner Form erhalten werden konnte. Derselbe stellt mit großer Sicherheit einen Elektroneneffekt dar. (Physikal. Ztschr. **27**. 471 bis 72. Leipzig, Physikal. Inst.d. Univ.) Enszlin.

Giorgio Valle, *Die diskontinuierlichen Entladungen.* Zusammenfassender Bericht (Physikal. Ztschr. **27**. 473—504.) Enszlin.

W. M. Young, *Beweglichkeit der Ionen bei der Corona-Entladung.* Vf. mißt direkt die Beweglichkeit der bei der Coronaentladung erzeugten Ionen. Die untersuchten Gase, O_2, N_2 u. CO_2 werden mit gleichmäßiger Geschwindigkeit durch die zylinderförmige Coronaröhre u. unmittelbar anschließend in die ebenfalls zylinderförmigen Meßkammern geleitet. Die Röhre war kurz, so daß mit annähernd gleichaltrigen Ionen gerechnet werden konnte. Maxima in den Kurven für die Abhängigkeit des Ionenstroms in den Meßkammern vom Röhrenpotential zeigen Gruppen von Ionen mit bestimmter Beweglichkeit an. Alle drei untersuchten Gase weisen eine ganze Reihe solcher Gruppen auf. Der höchste gefundene Wert (für N_2) war 0,716 cm/sec. pro Volt/cm. Fast alle Werte liegen unter 10^{-2}, bis hinunter zu 10^{-5}. (Physical Review [2] **28**. 129—41. Dep. of Physics, Univ. of Illinois.) Leszynski.

A. M. Tyndall und **L. R. Phillips**, *Die Beweglichkeit von Ionen in Luft.* III. *Luft, die Dämpfe organischer Substanzen enthält.* (II. vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **110**. 358; C. **1926**. I. 2878.) Nach der in den früheren Abhandlungen beschriebenen Methode untersuchen Vff. die relative Beweglichkeit durch α-Strahlen erzeugter Ionen in Luft, die *Methyl-*, *Äthyl-*, *n-Propyl-*, *n-Butyl-*, *n-Amyl-* oder *n-Octylalkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, n-Propyljodid, Isoamylalkohol, n-Octan, Diisoamyldecan* oder ein *Amylalkohol-W.*-Gemisch in wechselnden Konzz. bis zur Sättigung enthält. Aus den Kurven für die Beweglichkeit der negativen Ionen in Abhängigkeit von der Konz. der verschiedenen Alkohole ist ein bei niedrigen Konzz. steiler Abfall der Beweglichkeit ersichtlich, der mit der Gliednummer der Alkohole steigt. Auch für die positiven Ionen steigt die Beweglichkeitsverminderung in der gleichen Reihenfolge, hier ist jedoch der Abfall bei niedrigen Konzz. weniger steil. Die Kurven für die Beeinflussung der negativen Ionenbeweglichkeit durch Chlf. u. Tetrachlorkohlenstoff zeigen einen den Alkoholkurven ähnlichen Verlauf, während hier bei den annähernd gleich verlaufenden positiven Kurven der steilere Abfall bei niedrigen Konzz. völlig fehlt. Für Propyljodid, Isoamylalkohol, Octan u. Decan liegen nur Einzelmessungen in gesätt. Luft vor. Eine Erklärung der Verss. erscheint nur nach der Anhäufungstheorie (cluster theory) möglich, insbesondere scheinen sich die Verss. mit dem Amyl-

alkohol-W.-Gemisch nur durch Verdrängung der Alkoholmolekeln aus den Anhäufungen durch W.-Molekeln erklären zu lassen. Die Beweglichkeit der Ionen wird bestimmt durch den Anhäufungskoeffizienten, der von den permanenten u. induzierten elektr. Momenten der Molekeln abhängt, u. durch den effektiven Durchmesser der Anhäufungen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **111**. 577—91.) LESZYNSKI.

I. Jocelyn Patton und **L. J. Waldbauer**, *Die Radioaktivität der Alkalimetalle.* Unter ausführlicher Berücksichtigung der einschlägigen Literatur werden die das Thema betreffenden Beobachtungen gegeben u. die folgenden als sichergestellt anzusehenden Tatsachen mitgeteilt. Li u. Na zeigen keinerlei Radioaktivität. K u. Rb entsenden verschiedenartige β-Strahlen. Von keinem Alkalimetall werden nachweisbare α-Teilchen entsandt. Eine Anzahl noch zu beantwortender Fragen wird zusammengestellt. (Chem. Rev. **3**. 81—93. Montreal [Canada], Mc Hill Univ. u. Bethlehem [Pa.], Lehigh Univ.) BÖTTGER.

Oliver Free, *Untersuchung des Zirkoniums in Coloradopechblende.* Bei einer Unters. der Coloradopechblende stellt Vf. einen kleinen Wert des Verhältnisses Pb/U fest, was auf ein maximales Alter von 2 Millionen Jahren schließen läßt. Dies spricht für eine relative neuere B. des Minerals im Gegensatz zu den für andere amerikan. U-Erze festgestellten Ergebnissen. Vf. weist nach, daß, wie bereits von HILLEBRAND (Amer. Journ. Science, SILLIMAN **40**. 384 [1890]; **42**. 390 [1891]) vermutet, Zr, hingegen kein Th oder seltene Erden sich in dem Mineral befinden. Die chem. u. radioakt. Analyse ergeben 78,9% U_3O_8, 5,25% ZrO_2 sowie SiO_2, Pyrite u. W. als hauptsächliche Bestandteile, Pb, Ti u. V in Spuren. Ein Vergleich der D. größerer Mengen aus diesem Mineral gewonnenen Zr-Oxyds mit derjenigen des aus blauem siames. Zirkon gewonnenen ZrO_2, das reich an Hf sein soll u. mit der eines käuflichen ZrO_2-Präparates ergibt für alle diese Proben ähnliche, zu geringe DD. u. daher geringen Hf-Gehalt. Die Spektren der Präparate sind ebenfalls ähnlich u. lassen auf keine Unterschiede im Hf-Gehalt schließen. In denen des Pechblendepräparates treten auch deutlich die Sc-Linien auf. (Philos. Magazine [7] **1**. 950—60. Oxford, Univ.-Museum.) FRANKENBURGER.

E. O. Hulburt, *Die Strahlungsmechanik freier Elektronen.* Vf. teilt ausführliche theoret. Berechnungen mit, die den Unterschied zwischen der klass. u. der Quantentheorie in bezug auf den Einfluß der Strahlung auf freie Elektronen deutlich vor Augen führen. (Journ. Franklin Inst. **202**. 51—60.) HAASE.

D. C. Rose, *Die Streuung der α-Teilchen unter kleinen Winkeln.* Vf. mißt die Streuung von α-Teilchen an *Au* unter Winkeln von 1,2—8°. Aus den erhaltenen Kurven folgt die Umkehrung des Abstoßungsgesetzes schon für Abstände von $0{,}4$—$1{,}7 \cdot 10^{-10}$ cm, das entspricht etwa dem $2^1/_2$-fachen Radius der K-Schale. Eine meßbare Ionisierung der K-Schale wurde nicht gefunden. Die Genauigkeit der Verss. erlaubte nicht, eine Schirmwrkg. der K-Schale festzustellen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **111**. 677—90. Kingston, Canada, Queen's Univ.) LESZYNSKI.

Pierre Auger, *Die beim Zusammenstoß entstehenden β-Strahlen (δ-Strahlen).* Bei der durch α-Strahlen hervorgerufenen Ionisierung werden den getroffenen Molekülen Elektronen entrissen, die selbst solche Geschwindigkeiten haben, daß sie ihrerseits ionisieren. Vf. untersucht an der α-Strahlung von Po u. RaC′ die Bahnen solcher beim Stoß entstehenden langsamen β-Strahlen (δ-Strahlen), indem er sie mit der Wilsonschen Nebelmethode sichtbar macht. Die Unterss. sind in H_2-Gas ausgeführt. Aus der Geschwindigkeit, Richtung u. Zahl der ausgesandten Elektronen schließt Vf. daß für die Prozesse des Zusammenstoßes u. der Ionisierung die Gesetze der klass. Mechanik gültig sind. Aus den Messungen wird ferner die Avogadrosche Zahl N berechnet. Die Photographien der sichtbar gemachten Bahnen sind in Reproduktion beigefügt. (Journ. de Physique et le Radium [6] **7**. 65—68.) STEINER.

Kurt Peters und **Peter Schlumbohm**, *Beseitigung des Lenardfensters auf dem Wege von Kathodenstrahlen.* (Vgl. COOLIDGE, Science **62**. 441; C. **1926**. I. 1762.) Mit

Hilfe folgender Versuchsanordnung gelang es den Vff., das störende Metallfenster auf dem Wege der Kathodenstrahlen zu entfernen: Eine Vakuumröhre wird in Richtung der zu erwartenden Corpuscularstrahlen mit einer Öffnung versehen. Durch ein hier angeschmolzenes Aggregat von hintereinander geschalteten Kammern, die mit Pumpen in Verb. stehen, u. die untereinander mit kleinen Öffnungen verbunden sind, wird erreicht, daß die in die erste Kammer eintretende Außenluft auf ihrem Wege zur Vakuumröhrenöffnung vollständig abgesaugt wird. So entsteht auf einer sehr kurzen, geradlinigen Strecke ein Druckübergang von entladungsfreiem Hochvakuum bis zu 760 mm. Zeichnung u. Einzelheiten der App. im Original. Vff. glauben, daß sie mit ihrer Anordnung bei Anwendung der entsprechenden elektr. Energie ein Austreten von Corpuscularstrahlen — u. zwar sowohl Kathoden-, als auch Kanalstrahlen — in das 760 mm-Gebiet ohne weiteres erreichen können. (Naturwissenschaften **14**. 718—19. Berlin, Univ.) Josephy.

H. Kallmann und **H. Mark**, *Über die anomale Dispersion im Gebiet der Röntgenstrahlen.* Vff. betrachten die Dispersion im Gebiet der Röntgenstrahlen, indem sie das Verh. des Atoms durch eine Reihe in bezug auf ihre Eigenfrequenzen kontinuierlich verteilter klass. Oscillatoren ersetzen. Auf diese Weise wird der Unterschied im Verh. des Brechungsindex gegenüber der gewöhnlichen Dispersionstheorie deutlich. Es wird eine Formel für $\delta = 1 - \mu$ (μ = Brechungsindex der Röntgenstrahlen) abgeleitet, die in der Nähe einer Absorptionskante besser mit den Beobachtungen übereinstimmt als die gewöhnliche Dispersionsgleichung. (Naturwissenschaften **14**. 648—50. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst.) Josephy.

Holweck, *Spektrometrie der K-Serie leichter Elemente. K-Unstetigkeit des Fluors.* Das der K-Linie entsprechende Ionisationspotential des F (Knick an der Kurve „Ionisation — beschleunigende Potentialdifferenz“ im gasförmigen BF_3) liegt bei 684,2 Volt. Dieser u. die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 53. 779; C. **1926**. I. 1766. 3300) gefundenen (für Ne, N, B u. O) Werte fallen genau auf die Moseleysche K-Kurve. Diese Methode der Best. von charakterist. Linien ist nicht weniger genau, als die Methode der Röntgenogramme. Die Angaben von Foote u. Mohler (Origin of Spectra, S. 195) stimmen mit Vf. Ergebnissen nicht überein (namentlich bei O u. N) u. sollen falsch sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 48—51.) Bikerman.

Richard C. Tolman und **Richard M. Badger**, *Neuartiger Beweis für das Korrespondenzprinzip, begründet auf der Voraussage der absoluten Intensitäten von Spektrallinien.* (Physical Review [2] **27**. 383—96. — C. **1926**. II. 1242.) Leszynski.

Harold C. Tingey und **Roscoe H. Gerke**, *Die ultravioletten Absorptionsspektren und die photochemische Zersetzung von gasförmigem Bromwasserstoff und Jodwasserstoff.* Vff. wollen mit Hilfe der ultravioletten Absorptionsspektren zwischen den beiden Zersetzungsmechanismen der Halogenwasserstoffe von Warburg, Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1916**. 314. **1918**. 300; C. **1916**. I. 962. **1918**. II. 511) u. von Stern u. Volmer, Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **19**. 275; C. **1920**. III. 298) entscheiden. Im ersten Fall muß das Absorptionsspektrum kontinuierlich sein, im 2. Fall muß es ein Bandenspektrum sein. Als Strahlungsquelle dient das kontinuierliche Spektrum einer Wasserstoffentladungsröhre. Spektrograph, Absorptionsröhren, Darst. u. Reinigung der Halogenwasserstoffe u. das Füllen der Absorptionsröhren sind im Original beschrieben. Die Absorptionsspektren von HBr u. HJ wurden bei Zimmertemp., 25, 250 u. 400° bei verschiedenen Drucken aufgenommen. Die Spektren sind kontinuierlich, weder Linien noch Banden konnten gefunden werden. Das Absorptionsgebiet reicht vom kurzen Ultraviolett (2000 Å) bis zu einer bestimmten Grenzwellenlänge. Diese Absorptionsgrenze liegt für HBr bei 2640 Å für HJ bei 3320 Å. — Vff. versuchen noch das Emissionsspektrum von HBr im Ultraviolett durch eine elektr. Entladung u. durch akt. Stickstoff anzuregen. Die auftretenden Banden lagen außerhalb der Absorptionsgrenzen des HBr u. können diesem Gas nicht zugeschrieben werden.

Auch die Verss., während der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht photoelektr. Leitfähigkeit in HBr nachzuweisen, schlugen fehl. — An Hand ihrer Ergebnisse erörtern Vff. dann die für die Zers. der Halogenwasserstoffe vorgeschlagenen Mechanismen u. kommen zu dem Schluß, daß nur der von WARBURG (l. c.) angenommene Mechanismus

1. $HX + \text{Strahlungsenergie} = H + X$ 2. $HX + H = H_2 + X$
3. $X + X = X_2$ 4. $HX + X = X_2 + H$ 5. $H + H = H_2$

allen Beobachtungen entspricht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1838—50. Cambridge [Mass.], Inst. of Technol.) JOSEPHY.

Hermann Schüler, *Über elektrische Anregung von Metalldämpfen im Kingschen Widerstandsofen.* Es wird eine Methode beschrieben, die es ermöglicht, im Kingschen Widerstandsofen bei guter Evakuierung die Dämpfe schwer schmelzbarer Metalle bei elektr. Anregung zu beobachten. Die erhaltenen Spektren haben den Charakter von Bogenspektren, sind sehr intensiv u., da keine nennenswerten äußeren elektr. Felder vorhanden sind, von großer Schärfe. Bei Einbau einer besonderen, dem Prinzip der Elektronenstoßanregung von FRANCK u. HERTZ entsprechenden Anordnung können auch die Anregungsenergien der einzelnen Linien untersucht werden. (Ztschr. f. Physik **37**. 728—31. Lab. d. EINSTEIN-Stiftung.) KRÜGER.

W. F. Meggers und **C. C. Kiess**, *Struktur der Spektra der Elemente der zweiten langen Periode.* Vff. geben, zum Teil ergänzt durch eigene Verss., eine eingehende Übersicht über das vorliegende spektroskop. Material in bezug auf die Bogen u. Funkenspektra der Elemente von Rb (36) bis Pd (46). In einer anschließenden Diskussion wird die Gültigkeit verschiedener spektroskop. Gesetze, wie Intervallregel u. Landésche Aufspaltungsformel erörtert. Zum Schluß ist der spektroskop. Charakter der Bogen u. s. Funkenspektra der Elemente *K* (19) bis Ga (31) u. Rb (37) bis In (49) durch Angabe der Multiplizität u. des Grundterms in zwei Tabellen dargestellt, die sehr deutlich die Gültigkeit des spektroskop. Verschiebungssatzes erkennen lassen. (Journ. Opt Soc. America **12**. 417—47.) STEINER.

Léon Bloch, **Eugène Bloch** und **Georges Déjardin**, *Die Funkenspektra von Neon.* Mit Hilfe der Methode der oszillierenden Entladung in einem elektrodenlosen Rohr gelingt es Vff., die Funkenspektra 1. (Ne^{II}) u. 2. Ordnung (Ne^{III}) von Ne herzustellen. Das Spektrum von Ne^{II} enthält eine sehr große Anzahl von Linien u. ist frei von jedem Bogenspektrum. Das Spektrum von Ne^{III} ist schwierig zu beobachten u. tritt nur bei niederen Drucken auf; es liegt im Ultraviolett, die stärksten u. charakteristischsten Linien in der Gegend von 2600 Å. Beide Spektra sind mit der Intensität der Linien in Tabellen zusammengestellt. (Journ. de Physique et le Radium [6] **7**. 129—34.) STEINER.

R. C. Johnson, *Energieniveaus des Kohlenoxydmoleküls.* Das ganze Schema der Niveaus des CO-Mol. kann nach der Auffassung von BIRGE (Nature **117**. 300; C. **1926**. I. 2876) gedeutet werden. Das Grundniveau ist 1 *S*. Das Ausgangsniveau der 4. positiven u. der Ångströmbande ist 1 *P* bezw. 2 *S*. Das Anfangsniveau der Cameronbanden ist das Triplet $1\,p_{1,\,2,\,3}$ u. das der 3. positiven Bande ist 1 *s*, das neue Niveau von DUFFENDACK u. FOX (vgl. S. 1117) ist wahrscheinlich $2\,p_{1,\,2,\,3}$. Alle Niveaus entsprechen denen im Mg-Atom. (Nature **118**. 50. Belfast, Queen's Univ.) JOS.

Joseph W. Ellis, *Das Molekülspektrum von Kohlendioxyd.* (Vgl. Physical Review **26**. 469; C. **1926**. I. 1107.) Vf. erklärt das Auftreten der 2,73 μ u. der schwächeren 2,02 μ Bande im Absorptionsspektrum des CO_2 durch Kombinationen der Frequenzen der beiden stärksten Banden (14,66 μ u. 4,25 μ). Den 4 Absorptionsbanden entsprechende Emissionsbanden wurden im Spektrum der Bunsenflamme gefunden. In jedem Fall sind die berechneten Kombinationsfrequenzen etwas größer als die beobachteten. Beim Übergang von Absorption zu Emission nimmt die Frequenz der Bande bei den längsten Wellenlängen zu, während bei der 4,25 μ-Bande eine entgegengesetzte

Änderung eintritt. Dieses deutet auf einen verschiedenen Usrprung der beiden Frequenzen im Mol. (Nature **118**. 82—83. Los Angeles [Cal.], Univ.) JOSEPHY.

A. Eucken, *Zur Frage nach der Gestalt der Kohlensäuremolekel.* Vf. führt aus, daß entgegen der Auffassung von SCHAEFER u. PHILIPPS (vgl. S. 703) u. DENNISON (Philos. Magazine [7] **1**. 195; C. **1926**. I. 2171) das ultrarote Spektrum der CO_2 mit der Annahme einer völlig gestreckten Gestalt der CO_2-Molekel vereinbar ist. Dabei ist die Bande bei 4,25 μ als kürzeste Grundwellenlänge, die Bande 2,72 μ als Summationston anzusehen; bei der Wahl der Bande 4,25 μ als erste Grundschwingung ergibt sich für die Abtrennungsarbeit der beiden O-Atome ein mit den therm. Daten bedeutend besser übereinstimmender Wert als bei der Wahl der Bande 2,72 μ. Die Deutung der Mannigfaltigkeit der tatsächlich vorhandenen Banden im Sinne der gestreckten Molekel gelingt befriedigend, wenn man beachtet, daß die Schwingungen nicht streng harmon. sind u. man daher bei der B. der Oberschwingungen u. Kombinationsschwingungen zu der einfachen Formel $\nu = \sum \nu_x (m_x - n_x)$ noch quadrat. Zusatzglieder nimmt; einige Banden werden als Differenzenschwingungen aufgefaßt. Das Verhältnis der empir. bestimmten Werte der Grundschwingungen ν_1 u. ν_2 kommt dem geforderten Verhältnis $\sqrt{M_{CO_2}/M_C} = 1,91$ sehr nahe. — Für die gestreckte Gestalt der gasförmigen CO_2 spricht auch die Molwärme C_v u. die röntgenograph. festgestellte gestreckte Gestalt im festen Zustand. Die vorliegenden Messungen der DE. schließen den Wert Null des elektr. Moments nicht aus. (Ztschr. f. Physik **37**. 714—21. Breslau.) KRÜGER.

O. W. Richardson, *Struktur im sekundären Wasserstoffspektrum.* IV. (III. vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **109**. 35; C. **1926**. I. 837.) Vf. diskutiert Linien des ersten Entladungstyps nach einer Aufnahme von MAC LENNAN bei —252°, die zum System der Fulcherbanden gehören. Die Quantenstruktur der Banden ist noch nicht völlig bestimmt. Die Anregung geschieht durch Vereinigung einer H_2^+-Molekel mit einem Elektron. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **111**. 714—53.) LESZYNSKI.

A. H. Pfund, *Intensitäten und Reflexionsvermögen im Lymangebiet des Wasserstoffspektrums.* Vf. bestimmt das Verhältnis der Gesamtintensität J_L der Lymanserie (1216—912 Å) zur Summe der Intensitäten J_Σ aller übrigen Wasserstoffserien (BALMER, PASCHEN, BRACKETT) u. findet für J_L/J_Σ den Wert 8,8. Dieser Wert ist, wie aus den Vers.-Bedingungen folgt, als untere Grenze zu betrachten. Ferner wird das Reflexionsvermögen von verschiedenen Materialien (Glas, Quarz, Au, Pb, Ag, Se, Te) im Lymangebiet gemessen. Das beste Reflexionsvermögen zeigt krystallin. Quarz. (Journ. Opt. Soc. America **12**. 467—72.) STEINER.

Francis G. Slack, *Die Dauer der durch Stöße von 10,2 Voltelektronen in Wasserstoff angeregten Strahlung.* Vf. mißt nach der Methode von WEBB (Physical Review [2] **24**. 113; C. **1924**. II. 2005) in Röhren mit 4 Elektroden den Abfall der Strahlung von *Wasserstoff*, der durch einfache Stöße von 10,2 V-Elektroden angeregt ist, sich also im 2 P-Zustand befindet u. nur die 1. Linie der Lyman-Serie ($\lambda = 1216$) emittiert. Es wird in Röhren von verschiedenen Dimensionen bei Drucken von 0,075 bis 0,25 mm gearbeitet. Die Resultate stimmen mit den Werten überein, die man erhält, wenn man vom Augenblick des Stoßes an mit einem exponentialen Abfall ($k = 0,83 \cdot 10^8$ sec^{-1}) rechnet. Daraus ergibt sich für die Dauer der Strahlung $1,2 \cdot 10^{-8}$ sec, während die klass. Theorie bei Annahme eines linearen Oscillators zu einem Wert von $7 \cdot 10^{-10}$ sec. führt. Falls mit einer photoelektr. Verzögerung zu rechnen ist, wird der gemessene Wert zu einem Maximum. — Vorläufige Messungen ergeben für die Dauer der durch 11,9 Volt-Elektronen angeregten Strahlung einen Wert nicht unter $3,5 \cdot 10^{-8}$ sec. (Physical Review [2] **28**. 1—12. Phoenix Physical Lab., Columbia Univ.) LESZYNSKI.

Ralph A. Sawyer und **Norman C. Beese**, *Neue Terme in den Spektren von Zink und Quecksilber.* (Vgl. Nature **116**. 936; C. **1926**. I. 1939.) Vff. klassifizieren die beiden

früher im Zn-Spektrum gefundenen diffusen Linien jetzt näher, es ist λ 2086,72 bezw. 2070,11, ν 47906,7 bezw. 48291,2, $2p_2-2D''$ bezw. $2p_1-2D''$. $2D'' = -5028$ cm^{-1}. Das Hg-Spektrum wird zwischen λ 2100 u. 1500 photographiert. Als pp'-Gruppe von Hg I wird folgende Gruppe klassifiziert: λ 2002,7, ν 49933 $2p_2 - 2p_1'$; λ 1900,1. ν 52629, $2p_1 - 2p_0'$; λ 1832,6, ν 54576, $2p_1 - 2p_1'$; λ 1774,9, ν 56341, $2p_0 - 2p_1'$ $2p_1' = -9802$ cm^{-1}. Die Anregungspotentiale der 4 Linien sind 6,18; 6,51; 6,75 bezw. 6,97 V. Das 1. Paar der Hauptserie von Hg II ist λ 1987,2, ν 50312, $1s - 2p_1$; λ 1662,6, ν 60146, $1s - 2p_2$. Zwischen dem Spektrum von Hg u. denen von Zn u. Cd besteht große Analogie. Die Werte der Terme im Spektrum von Hg II werden berechnet: $1s = 156300$, $2p_1 = 106000$, $2p_2 = 96200$. (Science **64**. 44—46. Ann Arbor [Mich.], Univ.) JOSEPHY.

Lord Rayleigh, *Das kontinuierliche Spektrum des Quecksilberdampfes in Beziehung zur Resonanzlinie 2536,52.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **108**. 262; C. **1925**. II. 884.) Die kurzwellige Grenze des kontinuierlichen Spektrums des *Hg*-Dampfes, die nahe der Resonanzlinie 2536,52 liegt, läßt sich nicht aus Aufnahmen bestimmen, die neben dem kontinuierlichen Spektrum auch die Resonanzlinie enthalten, da auf solchen Aufnahmen infolge des Intensitätsunterschiedes die Resonanzlinie stets überexponiert ist. Bei Fluorescenzanregung des Dampfes durch Al-Funken (vgl. VAN DER LINGEN u. WOOD, Astroph. Journ. **54**. 149; C. **1922**. I. 1225) wird das kontinuierliche Spektrum ohne Resonanzlinie aufgenommen, wobei diese u. die Bande bei 2540 dunkel auf dem hellen Grunde des kontinuierlichen Spektrums auftreten. Auf diese Weise wird als Grenze 2535,9 Å.-E. gefunden. Bei niedrigeren Drucken treten bei diesen Aufnahmen, wie aus den Reproduktionen ersichtlich ist, ebenso wie bei elektr. Entladungen, sowohl 2536,52 wie auch 2540 in der Emission auf. Bei Verwendung des Cd-Funkens als Lichtquelle ist nach der Methode von WOOD (Philos. Magazine **18**. 240; C. **1909**. II. 580) das kontinuierliche Spektrum auch in der Absorption zu erhalten. Hier ergibt sich aus den Aufnahmen des Vf.s als Grenze 2535,5 Å.-E. Die Diskrepanz läßt sich aus den Versuchsbedingungen deuten, so daß der Emissionswert 2535,9 Å.-E. als der richtige Wert anzusehen ist. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **111**. 456 bis 61.) LESZYNSKI.

E. Hulthèn und **R. V. Zumstein**, *Die Absorptionsspektra einiger Hydride im Ultraviolett.* Vff. erhitzen Metalle in Kohlenstoffgefäßen auf 1700° u. beobachten die durch Einleiten von H_2 auftretenden Absorptionsspektra der *Hydride.* Es werden 5 Banden des *CuH* u. 3 Banden des AlH_3 gefunden, die die Emissionsmessungen bestätigen. Von *AuH* werden außer 5 bekannten 3 neue Banden gemessen, die ein neues Elektronenniveau anzeigen. 11 Banden des *AgH* gestatten die Einordnung in ein Bandensystem. Außerdem werden weitere *Ag*-Banden beobachtet, von denen einige den CuO-Banden im Sichtbaren entsprechen, also vielleicht dem *AgO* zuzuordnen sind. Auf fast allen Aufnahmen waren die OH-Banden bei 3064 u. 2852 vorhanden. Banden der Hydride von *Cd, Ca, B, Tl, C, N, Pb* u. *Sn* wurden nicht gefunden, obwohl von den meisten dieser Hydride Emissionsbanden bekannt sind. (Physical Review [2] **28**. 13—24. Physics Dep. Univ. of Michigan.) LESZYNSKI.

Joseph W. Ellis, *Bandenserien in infraroten Absorptionsspektren organischer Verbindungen.* II. (I. vgl. S. 163.) Vf. untersucht die Absorptionsspektra von fl. CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CH_2Br_2, $CHBr_3$, CH_3J u. CH_2J_2 im kurzwelligen Infrarot. Außer den beschriebenen (l .c.) C-H-Serien werden Banden sekundärer Intensität gefunden, die linearen *C-Cl-, C-Br-* u. *C-J*-Serien, ausgehend bezw. von 16,8 μ, 17,2 μ u. 17,5 μ, zugeordnet werden. Ferner werden additive Kombinationen dieser Frequenzen mit denen der C-H-Serien gefunden. (Physical Review [1] **28**. 25—35. Dep. of Physics, Univ. of California.) LESZYNSKI.

Wallace R. Brode, *Das Absorptionsspektrum von Benzol-Azobenzol.* Vf. bestimmte das Absorptionsspektrum des Azobenzols in A., Lg. u. Bzl. u. zeigte, daß der Wechsel

des Lösungsm. auf die Bande ohne großen Einfluß ist. Es ergab sich ferner, daß d Absorptionskurve nicht, wie bisher angenommen wurde, einfach ist, sondern daß d Hauptbande aus 2 übereinandergreifenden Banden besteht. (Journ. Americ. Cher Soc. **48**. 1984—88. Washington, Bureau of Standards.) Kindscher.

Jean Lecomte, *Absorptionsspektra einiger cyclischer Verbindungen im Ultrar* Vf. ermittelte die ultraroten Absorptionsbanden (in μ) (vgl. Tabelle) von Cyclohexa derivv. u. verglich sie mit Spektren von Benzolderivv. (vgl. C. r. d. l'Acad. des scienc **178**. 1530. **180**. 825. 1481; C. **1924**. II. 1056. **1925**. I. 2534. II. 1129).

Cyclohexan	3,16	3,60*	3,90	4,30	4,65	5,15	5,45
Methylcyclohexan . . .	3,16	3,58*	3,81	4,47	4,75	4,95	—
m-Dimethylcyclohexan .	3,16	3,62*	3,88	4,40	4,82	5,15	5,33
p- „ .	3,10	3,59*	3,85	—	—	5,30	5,67
Cyclohexen	3,26	3,58*	3,85	—	4,7	5,47	—
o-Methylcyclohexen . .	3,10	3,60*	3,90	4,33	4,80	5,35	5,45
m- „ . .	3,12	3,60*	3,9	4,35	4,83	5,07	5,50
p- „ . .	3,20	3,60*	3,8	4,58	4,95	5,30	5,55
Cyclohexanol	3,15	3,59*	3,87	4,25	—	5,35	5,99
Cyclohexanon	3,03	3,57*	—	4,50	—	—	5,93*
Cyclohexylacetat . . .	3,03	3,60*	—	4,32	4,80	—	5,90*
Cyclohexylpropin . . .	3,15	3,64*	3,85	4,42	4,82	5,45	5,65

Cyclohexan	6,03	6,17	6,97*	7,56	3,26	5,67	—
Methylcyclohexan . . .	6,01	6,60	6,97*	7,40*	—	5,25 bis 5,55	
m-Dimethylcyclohexan .	6,03	6,50	6,97*	7,40*	—	—	6,25
p- „ .	6,00	6,32	6,97*	7,40*	3,26	—	6,20
Cyclohexen	6,22*	6,70	7,00	7,35	—	—	7,68
o-Methylcyclohexen . .	6,13*	6,60	7,00*	7,40*	4,13	5,03	5,92
m- „ . .	6,13*	—	6,99*	7,41	4,60	—	—
p- „ . .	6,13*	—	7,00*	7,40*	—	—	—
Cyclohexanol	6,15	—	7,00*	7,48*	—	—	—
Cyclohexanon	—	—	6,97*	7,57*	7,10	—	7,77
Cyclohexylacetat . . .	—	—	6,87*	7,43*	—	—	7,98
Cyclohexylpropin . . .	6,18*	6,75	7,00*	7,67*	5,28	—	8,00

In der 1. bis 14. Spalte werden die allen Verbb. gemeinsamen Absorptionsstreife eingezeichnet, in der 15. bis 17. Spalte die „individuellen" Streifen. Die stärkere Streifen werden durch Sternchen kenntlich gemacht. — Den wichtigsten Streifen de Benzolderivv. von 3,3 bezw. 6,8 μ entsprechen bei Cyclohexanderivv. 3,6 u. 6,97 μ bei Cyclohexenderivv. 3,6 u. 7,00 μ. Die Methylgruppe bedingt eine Bande bei 7,40 μ Die dreifache Bindung des Cyclohexylpropins offenbart sich durch das Verstärke des Streifens gegen 6,13 μ u. Auftreten eines neuen bei 8 μ. (C. r. d. l'Acad. des science **183**. 27—29.) Bikerman.

A. Kirrmann und **H. Volkringer**, *Über die Absorption im Ultraviolett eine Isomerenpaares.* Es wurden untersucht die Verb. $C_5H_{11}\cdot CH:CHBr$ (Gemisch vo Stereoisomeren) vom Kp.$_{11}$ 54—56°, D.$^{21}{}_4$ 1,1581, $n_D{}^{21} = 1,4612$ u. $C_5H_{11}\cdot CBr:CH$ vom Kp.$_{11}$ 46,0—46,2°, D.$^{21}{}_4$ 1,1598 u. $n_D{}^{21} = 1,4590$. Die Absorption (d. h. der mole kulare Extinktionskoeffizient) nimmt mit steigender Frequenz zu u. weist je zwe Wendepunkte auf: bei 2125 u. 1975 Å für das erste u. 2170 u. 1950 Å für das zweit Isomere. Bringt man das langwellige Maximum aus Analogiegründen (vgl. z. B. Errera u. Henri, C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 548; C. **1926**. I. 1962) mit de Doppelbindung in Zusammenhang u. nimmt an, daß die Stabilität der Bindung um so größer ist, je höher die dazu gehörige Frequenz ist, so folgt, daß die Doppelbindung im ersten Isomeren fester ist. Die kurzwelligen Maxima würden dann ergeben,

daß das Brom im ersten Isomeren labiler ist, was mit der bekannten Reaktionsfähigkeit des endständigen Halogens übereinstimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1468—70.) BIKERMAN.

S. S. Bhatnagar, **N. A. Yajnik**, **Mata Prasad** und **Bashir Ahmed**, *Die Beziehung zwischen der chemischen Konstitution verschiedener organischer Flüssigkeiten und der optischen Durchlässigkeit damit getränkten Papiers.* I. Vff. untersuchten mit einem Hilger-Nuttingschen Spektralphotometer die im Papier durch Überschichtung mit organ. Fll. bewirkte Aufhellung. Notwendige Bedingung der Aufhellung ist die gute Ausbreitung der Fl.; Substanzen, die sich auf Papier nicht ausbreiten, bringen auch keine Aufhellung hervor. Diese ändert sich mit wachsender Menge; der minimale Grenzwert wurde nicht bestimmt. Der als „Faktor der maximalen Aufhellung" bezeichnete maximale Grenzwert ist eine charakterist. Eigenschaft einer Fl., die eng mit ihrem Brechungsindex u. ihrer Ausbreitungsfähigkeit auf Papier verbunden ist. Die Unters. an zahlreichen homologen Reihen ergab einen mehr oder weniger konstanten Wert für die CH_2-Gruppe, u. zwar wächst der Aufhellungsfaktor mit Ausnahme der aromat. KW-stoffe mit den höheren Gliedern an. Bei Isomeren wurde stets gefunden, daß die n. Form die größte Aufhellung gab. (Ztschr. f. physik. Ch. **122**. 88—100. Lahore, Punjab-Univ.) RAECKE.

Edmond Vellinger, *Das Drehungsvermögen der organischen Körper in Funktion von p_H. Das Glucosamin.* Das Drehungsvermögen von amphoteren Elektrolyten zeigt, als Funktion von p_H aufgetragen, zwei Wendepunkte, die den beiden Dissoziationsmöglichkeiten der Verb. entsprechen (vgl. LIQUIER, C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1917; C. **1925**. II. 1132). Die Enddrehung der Glucose ist von der [H˙] unabhängig, obwohl die Geschwindigkeit der Mutarotation dadurch beeinflußt wird. Das amphotere *Glucosamin* zeigt wiederum zwei Wendepunkte. Der isoelektr. Punkt berechnet sich aus der Drehungskurve zu $p_H = 9,9$. Elektr. Überführungsverss. ergaben Zahlen zwischen 8 u. 10. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1625—27.) BIKERMAN.

G. Pokrowski, *Über die Polarisation des Lichtes in trüben Medien.* II. (I. vgl. S. 165.) Vf. untersucht an wss. Suspensionen von *Gips, Zinnober, Chromgelb,* gelbem *Ocker, Arsengrün* u. *Milch* die Polarisation des gestreuten Lichts als Funktion des Ablenkungswinkels. Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den theoret. Kurven von BLUMER (Ztschr. f. Physik **32**. 119 [1925]) läßt schließen, daß bei Teilchen, die etwas größer sind als die Wellenlänge des Lichts, nicht Beugungsstrahlung, sondern Reflexion u. Brechung bei der Lichtzerstreuung die Hauptrolle spielen. (Ztschr. f. Physik **37**. 722—27. Moskau, Techn. Hochschule.) KRÜGER.

J. Cabannes und **J. Granier**, *Depolarisation des zerstreuten Lichtes durch einige organische Substanzen.* (Vgl. CABANNES u. GAUZIT, Journ. de Physique et le Radium [6] **6**. 182; C. **1926**. I. 20). Es wurde die Depolarisation des zerstreuten Lichtes in fl. *Cyclopentan* u. *Thiophen,* in gasförmigen *n-Hexan, Cyclohexan, Naphthalin, Methylchlorid, Äthylchlorid* u. *Chlf.,* in fl. u. gasförmigen *Cyclohexen,* ? *Methylcyclohexen, Bzl., Toluol* u. CCl_4 bestimmt. Die Messung an n-Hexan bestätigte die früheren Werte für die gasförmigen Paraffine entgegen dem Befunde von GANESAN (Philos. Magazine [6] **49**. 1216; C. **1925**. II. 1011). Der Depolarisationsgrad in Bzl.-Dampf beträgt nur 0,042 statt 0,060—0,072, die die Theorie von RAMANATHAN (Nature **116**. 279; C. **1925**. II. 2130) voraussagt. — Das einfallende Licht wurde durch wss. Chininlsg. filtriert, weil die violetten u. ultravioletten Strahlen eine störende Fluorescenz bewirken. Bei Unters. des Thiophens u. des Cyclopentens wurde nur das Rot durchgelassen, weil die empfindlichen Gebiete dieser Substanzen sich bis Gelb bezw. Rot erstrecken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 885—88.) BIKERMAN.

Peter Pringsheim und **S. J. Wawilow**, *Polarisierte und unpolarisierte Phosphorescenz fester Farbstofflösungen.* Vff. untersuchen die Luminescenzspektren der festen Lsgg. von *Äsculin, Rhodulin, Orange N, Erythrosin, Fluorescein, Tetrajodfluores-*

cein, Eosin, Victoriascharlach 4 R, Rhodamin B in Zucker u. Gelatine bei + 20° u. —180°. Es treten bei allen untersuchten Farbstoffen 2 wesentlich voneinander verschiedene Bandengruppen auf. Die erste, als „Fluorescenzbande" bezeichnete ist bei fl. Lösungsmm. allein vorhanden u. bei genügend zähen Lösungsmm. teilweise polarisiert; in festen Lösungsmm. besitzt sie auch eine gewisse Nachleuchtfähigkeit u. ist in Fluorescenz u. Phosphorescenz gleichmäßig polarisiert, sie behält dabei im wesentlichen ihre spektrale Lage bei. In festen Lösungsmm. tritt außerdem eine nach größeren Wellenlängen verschobene, vollständig unpolarisierte „Phosphorescenzbande" auf, deren Intensität, verglichen mit derjenigen der Fluorescenzbande, während der Erregung nur gering ist, die im Nachleuchten aber relativ stärker hervortritt u. bei —180° fast allein vorhanden ist; im Äsculinzucker u. besonders im Rhodaminzucker wird der sonst bei —180° erreichte Zustand schon bei Zimmertemp. gefunden. Die Nachleuchtdauer der Phosphorescenzbanden ist für die einzelnen Farbstoffe sehr verschieden. Der Polarisationsgrad der Fluorescenz der Zuckerphosphore hängt unter sonst gleichen Umständen wesentlich von der opt. Reinheit der Präparate ab. Da sich die Fluorescenz- u. Phosphorescenzbande überlagern, kann je nach dem Vorherrschen der einen oder anderen der Polarisationsgrad in der Gesamtemission u. für die einzelnen Wellenlängengebiete im Emissionsspektrum sehr verschieden sein. Die Tatsache, daß die Frequenzendifferenzen zwischen den einzelnen Teilbanden beider Bandengruppen auffallend gleichmäßig sind (ca. 4—6 · 10^{13} cm^{-1}), läßt diese als Glieder einer Bandenfolge erscheinen. (Ztschr. f. Physik **37**. 705—13. Berlin, Univ.) KRÜGER.

P. Daure, *Qualitative Untersuchung der Fluorescenz des Bromdampfes.* Bei Belichtung mit filtriertem Sonnenlicht fluoresciert der Bromdampf, wenn die Wellen zwischen 5000 u. 5600 Å durchgelassen sind, die Fluorescenz wird also durch die in den Bereich der stetigen Absorption fallenden Strahlen nicht erzeugt, sondern nur durch Strahlen, die dem Linienspektrum (vgl. RIBAUD, Thèse, Paris 1919) entsprechen. Durch Vergleich der Fluorescenz von reinem u. mit Luft gemischtem Bromdampf zeigt Vf., daß die Fluorescenz nur durch absorbiertes Licht ausgelöst wird. Das Fluorescenzspektrum scheint kontinuierlich zu sein u. erstreckt sich von 5000 Å bis zum Rot. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 31—33.) BIKERMAN.

Franco Rasetti, *Aktivierte Fluorescenz und Dopplereffekt.* Beim *Stoß 2. Art* wird die bei der „aktivierten Fluorescenz" überschüssige Energie zwischen den beiden zusammenstoßenden Atomen als kinet. Energie geteilt. Vf. versucht, die von den Atomen auf diese Weise erworbene Geschwindigkeit als *Dopplereffekt* zu beobachten. Ein Gemisch von *Hg-* u. *Na*-Dampf bei 300—350° wurde mit einer wassergekühlten Hg-Lampe bestrahlt. Das *D*-Licht wurde sichtbar. Die Breite der *D*-Linien wurde gemessen. Als Mittel von 6 Beobachtungen an D_1 u. D_2 wurde $\Delta\lambda = 0{,}16$ Å. gefunden. Die Linien waren stark umgekehrt. Aus der kinet. Energie wird die Breite $\Delta\lambda$ zu 0,17 Å. berechnet, beide Werte stimmen also innerhalb der Fehlergrenzen gut überein. Dabei wurde für die Geschwindigkeit des Na-Atoms $4{,}3 \times 10^5$ gefunden. Auch die beobachtete Intensitätsverteilung stimmt mit der nach der Theorie zu erwartenden gut überein. (Nature **118**. 47. Firenze, Univ.) JOSEPHY.

Edward L. Nichols und **Mabel K. Slattery**, *Uran als Aktivator.* Feste Lsgg. von Spuren von U-Salzen mit $NaPO_3$, KPO_3, Borax, NaF oder CaF_2 zeigen lebhafte Lumineszenzerscheinungen, die für jede Lsg. bei bestimmtem Verhältnis von U-Salz zu Lösungsmm. eine maximale Helligkeit zeigen. Die Spektra bestehen aus mehreren Banden, die sich deutlich von denen der Uransalze unterscheiden. Die hellste Komponente jedes Spektrums verschiebt sich mit steigendem Atomgewicht des Lösungsm. nach dem violetten Ende des Spektrums, sie geht von Gelb für NaF zu Grün über für CaF_2 u. $NaPO_3$ u. schließlich ins Blaugrüne für KPO_3. Bestrahlung mit Röntgenstrahlen erzeugt keine Luminescenz, hinterher aber zeigen die exponierten Lsgg. die Erscheinung der Thermoluminescenz. Bei der Temp. der fl. Luft lassen sich die Spektra von NaF

ganz u. von CaF_2 teilweise auflösen, die der anderen Lsgg. dagegen nicht. (Journ. Opt. Soc. America **12**. 449—66.) STEINER.

A. Trapesnikow, *Über die Farbenänderung des Bariumplatincyanürs unter der Wirkung der Röntgenstrahlen und beim Erwärmen.* Mit Hilfe des König-Martensschen Spektrophotometers wird die Farbänderung von *Bariumplatincyanür* unter Wrkg. von Röntgenstrahlen, sichtbarem Licht u. Wärme untersucht. Best. der Reflexionskurve des grünen Präparats ergab eine einfache akt. Bande bei 480—570 $\mu\mu$ mit einem Maximum bei ca. 520 $\mu\mu$, wo die maximale Reflexionsänderung bei der Gelbfärbung durch Röntgenstrahlen oder Wärme stattfindet. Die Verfärbung durch Röntgenstrahlen verläuft eine Zeitlang proportional der Belichtungszeit, dann tritt Sättigung ein; die Rk. ist langsamer u. die Sättigung wird früher erreicht, wenn schon einmal verfärbtes u. durch sichtbares Licht wieder grün gefärbtes Bariumplatincyanür benutzt wird; außer der Röhrenhärte ist die Strombelastung von Einfluß. Bei der Gelbfärbung durch Wärme wurde eine Induktionsperiode beobachtet, deren Dauer mit zunehmender Temp. abnimmt; bei gleicher Temp. ist die Induktionsperiode bei einem schon teilweise durch Röntgenstrahlen oder durch Erwärmen ausgenutzten Präparat größer als bei einem frischen. Der Temperaturkoeffizient der Wärmerk. beträgt zwischen 37,3 u. 52,3° 3,10 ± 0,15. Durch Röntgenstrahlen gelb gefärbtes Bariumplatincyanür wird in sichtbarem Licht wieder grün, aber um so langsamer u. unvollständiger, je intensiver die Verfärbung war; durch Erwärmen orange oder rot gewordene Prodd. ändern ihre Farbe im sichtbaren Licht nicht. Vergleich der Kurven der Reaktionsgeschwindigkeiten läßt schließen, daß nach der Induktionsperiode die Kinetik der Dunkelrk. denselben Charakter hat wie diejenige der Röntgenstrahlen- u. Lichtrk. Da Vf. bei der Farbänderung von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ durch Erwärmen (45,7°) eine analoge Kurve erhielt, wird angenommen, daß die Verfärbung des Bariumplatincyanürs durch Röntgenstrahlen u. Wärme auf Entwässerung beruht. (Ztschr. f. Physik **37**. 844—58. Moskau.) KRÜGER.

P. Lasarew, *Über das photochemische Äquivalentgesetz.* Die in einzelnen Verss., z. B. den Ausbleichverss. des Vfs. (S. 337) gefundene Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Wellenlänge widerspricht dem Einsteinschen Äquivalentgesetz. Zur Erklärung der Abweichung nimmt Vf. an, daß nur Moll., deren Energie einen bestimmten Wert überschreitet, im Sinne des Gesetzes reagieren, u. daß bei den übrigen Moll. der Absorptionsprozeß nur zur Vermehrung der inneren Energie führt. (Journ. de Chim. physique **23**. 515—20. Moskau, Inst. de physique.) LESZYNSKI.

Werner Kuhn, *Zersetzung des Ammoniaks durch ultraviolettes Licht.* Vf. untersucht die Zers. des *Ammoniaks* bei Bestrahlung mit den Zn-Linien zwischen 2025 u. 2140 Å. Das Verhältnis der Zahl der absorbierten Quanten zur Zahl der zersetzten Moll. ist 2—2,5, unabhängig vom Druck (zwischen 900 u. 5 mm). Die Zers.-Geschwindigkeit ist zwischen 10 u. 20° unabhängig von der Temp. u. wird von Quarzoberflächen u. durch die Anwesenheit von metall. Na (zur Entfernung des W.) nicht beeinflußt. Verss. bei Bestrahlung mit dem gesamten Zn-Funkenspektrum ergeben, daß die Zers.-Geschwindigkeit, unabhängig von der Intensität der Belichtung, der absorbierten Energie proportional ist, u. daß die Rk. bis zur völligen Zers. weitergeht. In streng monochromat. Licht (Dispersion durch zwei Prismen) steigt das Verhältnis der absorbierten Quanten pro zersetztes Mol. bis auf etwa 10. Die notwendige Energie zur Zerlegung in $N + H + H_2$ beträgt 124000 cal., zur Zerlegung in $N + 3H$ 208000 cal., während durch Absorption eines Quants ($\lambda = 2080$ Å) 120000 cal. zur Verfügung stehen. Zur Erklärung nimmt Vf. an, daß zur Zers. mehrfache Absorption stattfinden muß. Durch Absorption des ersten Quants wird das Absorptionsspektrum verändert, woraus sich die verminderte Wirksamkeit streng monochromat. Lichts erklärt. (Journ. de Chim. physique **23**. 521—44. Zürich, Univ.) LESZYNSKI.

Volmar, *Die Photolyse der Alkohole.* HENRI (Etudes de Photochimie, S. 61) fand durch Extrapolation, daß der der Hydroxylgruppe entsprechende Absorptionsstreifen bei ca. 0,11 μ liegen muß. BERTHELOT u. GAUDECHON (C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 383; C. **1911**. II. 1016) konnten dagegen die Alkohole bereits durch 0,20 μ lange Wellen zersetzen. Vf. zeigt nun, daß die Zers. der Alkohole im ultravioletten Licht über Aldehyde bezw. Ketone erfolgt, also keine primäre photochem. Zers. ist. Er beobachtete nämlich die vornehmliche B. von H_2 im Anfang des Belichtens, der nur später die Entwicklung von CO folgte; in der Lsg. wurden Aldehyde bezw. Ketone durch Farbenrkk. nachgewiesen; setzte man der Lsg. $NaHSO_3$ zu, so nahm die CO-Entwicklung mächtig ab. Das Licht bewirkt also nur den Übergang $\geqslant$C—O— in >C:O u. die B. eines H_2-Mol. Dieser Rk. entspricht die Wellenlänge von 0,19 μ, die mit der experimentell gefundenen (von BERTHELOT u. GAUDECHON) übereinstimmt. — Die untersuchten Substanzen: *Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, Isopropyl-, sek. Butyl-* (im Original irrtümlich Isobutyl-)*alkohol* u. *Trimethylcarbinol.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1607—09.) BIKERMAN.

F. L. Mohler, *Photoionisation eines Gases durch eine Entladung in demselben Gas.* (Vgl. MOHLER, FOOTE u. CHENOULT, Physical Review **27**. 37; C. **1926**. I. 2292.) Vf. mißt krit. Potentiale von *Cs, K, Ar* u. *Ne* in einer Anordnung, bei der der Photostrom in derselben Röhre gemessen wird, in der die Entladung vor sich geht. Die Photoionisation bei Bogenanregung ist klein gegenüber dem Effekt, der bei Funkenanregung u. durch weiche Röntgenstrahlen erzielt wird. Die gefundenen Werte werden folgendermaßen gedeutet: Ionisation der n_2-Schale: Cs 13,0 Volt, K 19,0; Funkenanregung: Cs 18,5, K 21,6, Ar 32,2, Ne 48,0; doppelte Ionisation: Cs 21,5, K 31,8, Ar 34,8, Ne 54,9; Ionisation der n_1-Schale: Cs 39,0, K 48,0, Ar 39,6 Volt. (Physical Review [2] **28**. 46—56. Bureau of Standards, Dep. of Commerit.) LESZYNSKI.

W. Howard Wise, *Der Einfluß der Rekombination auf den photoelektrischen Primärstrom in einem Krystall.* Durch Berücksichtigung der Wiedervereinigung von freien Elektronen u. Atomen kommt Vf. zu Formeln, die den zeitlichen Verlauf des photoelektr. Primärstroms in Krystallen übereinstimmend mit der Erfahrung wiedergeben. Der geringere Wert des Primärstroms, wenn statt senkrecht zum elektr. Feld, parallel u. entgegengesetzt belichtet wird, läßt sich auch z. T. durch Wiedervereinigung deuten, so daß der noch zu erklärende Unterschied kleiner geworden ist. Mathemat. (Physical Review [2] **28**. 57—73. Norman Bridge Lab. of Physics, Cal., Inst. of Techn.) LESZYNSKI.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

W. D. Treadwell und **A. Köhl**, *Über die anodische Bildung von Kohlenstofftetrafluorid bei der technischen Aluminiumgewinnung.* Bei der Erörterung der Möglichkeit der B. von CF_4 bei der techn. Gewinnung des Al kommen die Vff. zu dem Ergebnis, daß CF_4 eine sehr stabile homöopolare Verb. ist, von der anzunehmen ist, daß sie elektromotor. nicht wirksam ist, u. deren anod. Entstehung Potentiale voraussetzt, die auch die Entstehung von freiem F ermöglichen. Zur Unters. dieser Eigenschaften stellten die Vff. nach dem Verf. von CHABRIE (C. r. d. l'Acad. des sciences **110**. [1890] 1202) CF_4 durch Überleiten der Dämpfe von CCl_4 über AgF oberhalb 200° dar u. bestimmten zunächst seine Löslichkeit in W. 100 ccm W. lösen bei 16, 17 u. 20° bezw. 7,45, 7,25 u. 6,5 ccm Gas. Beim Erhitzen mit W. im Einschlußrohr auf 100° wird CF_4 nicht verändert, sondern erst beim Erhitzen mit alkoh. KOH oder mit C_2H_5OK. Zum Nachweis von CF_4 mischt man das Gas mit reinem H, preßt das über gesätt. Lsg. von NaCl abgesperrte Gemisch durch eine enge Glascapillare u. entzündet es. Eine in die Flamme gehaltene, durch W. gekühlte Glasfläche wird dann geätzt. Bei Verss. an einem im Betrieb befindlichen Al-Ofen wurden derartige Ätzungen nicht erhalten,

so daß zu schließen ist, daß beim n. Gang der Al-Darst. anod. lediglich Oxyde des C entstehen. (Helv. chim. Acta **9**. 681—91. Zürich, Techn. Hochsch.) BÖTTGER.

Alfons Klemenc und **Philipp Gross**, *Zur Kenntnis der Salpetersäure. II. Das Verhalten der salpetrigen Säure an der Anode.* (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **141**. 231; C. **1925**. I. 942.) Vff. haben in Lsgg. von Alkalinitrit, die kohlensauer oder soda-alkal. waren, die Stromdichtepotentialkurven aufgenommen u. legen der Deutung ihrer Verss. die von HABER (Ztschr. f. physik. Ch. **47**. 257 [1904]) gegebene Theorie dieser Kurven zugrunde, die im vorliegenden Fall bei konstanter (OH′)-Ionenkonz. zu der Formel $\varepsilon = a + b \cdot \log i/c$ führt, in der ε das Potential, i die Stromdichte, c die Konz. des Depolarisators u. a u. b Konstanten sind. Die Messungen zeigen in ihrer Gesamtheit diese von der Theorie geforderte lineare Abhängigkeit der Spannung vom $\log i/c$, d. h. Alkalinitrit wird anod. noch vor dem Potential der O-Entw. in langsamer Rk. oxydiert. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 332—38. Wien, Univ.) BÖ.

W. Schottky, *Schroteffekt und Oberflächeneffekt (flicker effect).* Vf. erklärt den von J. B. JOHNSON (Ann. der Physik [4] **67**. 154; C. **1922**. III. 807) gefundenen Oberflächeneffekt, der vom Schroteffekt getrennt zu behandeln ist, durch die Anwesenheit von Fremdatomen an der Oberfläche der Kathode. Mathemat. (Physical Review [1] **28**. 74—102. Rostock, Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

R. W. Harman, *Wässrige Lösungen von Natriumsilicaten. III. Die Aktivität des Natriumions.* (II. vgl. Journ. Physical Chem. **30**. 359; C. **1926**. I. 3125.) Mit Hilfe der Kette Na_xHg | *Na-Silicatlsg.* | n.-KCl, Hg_2Cl_2 | Hg wird die Aktivität des *Na*-Ions für Konzz. von 1,0—0,01-n. Gew. u. verschiedene Verhältnisse x von $Na_2O : SiO_2$ bestimmt. Wird der Aktivitätskoeffizient γ gegen die Konz. aufgetragen, so geht die Kurve für x = 1 bei 0,1—0,2-n. Gew. durch ein Minimum, für x = 1 : 2, 1 : 3 bezw. 1 : 4 nimmt γ gleichmäßig mit steigender Konz. ab. Bei gleicher Konz. fällt γ mit x. In den konz. Lsgg. von Na_2SiO_3 sind nur etwa 40%, in den verd. prakt. alles Na in akt. ion. Zustand vorhanden. In den konzentrierteren Lsgg. der anderen Verhältnisse ist γ sehr klein. (Journ. Physical Chem. **30**. 917—24. London, Univ.) KRÜGER.

C. Drucker und **R. Schingnitz**, *Der Dissoziationszustand von Lithiumchlorid und Natriumbromid in absolutem Äthylalkohol.* Vff. messen an Lsgg. von *LiCl* u. *NaBr* in absol. C_2H_5OH die elektromotor. Kräfte der Ketten

Ag | AgClLiCl | LiClAgCl | Ag, Li_xHg | LiClAgCl | Ag,

Ag | AgBrNaBr | NaBrAgBr | Ag, Na_xHg | NaBrAgBr | Ag,

ferner Siedepunktserhöhungen bei 35° u. Hittorfsche Überführungszahlen. Für 25° ergeben sich die Grenzwerte der Beweglichkeiten zu $u_H = 63{,}4$, $v_{Cl} = 21$, $v_{Br} = 20$, $u_{Li} = 15$, $u_{Na} = 24$; das Löslichkeitsprod. von *AgCl* in Alkohol wird zu $4 \cdot 10^{-18}$ berechnet. Schon in verdünnten Lsgg. tritt starke Solvation ein, u. zwar stärker als in W. Im übrigen zeigen die Lsgg. dieselbe Divergenz der Dissoziationsgrade nach Leitfähigkeit, osmot. Effekt u. EKK. wie wss. Lsgg. (Ztschr. f. physik. Ch. **122**. 149—69. Leipzig.) RAE.

Wladimir Finkelstein, *Elektrochemische Studien über das System Benzamid-Brom.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **115**. 306; C. **1925**. II. 1587.) Es wird eine physikal.-chem. Unters. von *Benzamid-Brom*-Gemischen gegeben. Die spezif. Leitfähigkeit des Systems weist ein Maximum bei ca. 14,5 Gew.-% $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$, die molare Leitfähigkeit bei ca. 9 Gew.-% $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$ auf. Die Leitfähigkeit nimmt bei Temperaturerhöhung (0—38°) zu. Das kryoskop. Mol.-Gew. von Benzamid in Brom ist durchweg höher, als das n., u. selbst als das Mol.-Gew. von $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2Br_2$, welche Verb. bei Bromeinw. auf Benzamid entsteht; auf diese letztere Substanz bezogen, erreicht der Assoziationsgrad den maximalen Wert von 5 in 9%ig. Lsg. Die Leitfähigkeit nimmt mit der Zeit zu, die Assoziation ab. — Es wurden auch Überführungsmessungen ausgeführt, die aber die Überführungszahlen nicht sicher zu ermitteln gestatten, weil die Natur der Elektrizitätsträger unbekannt ist. Vf. nimmt an, daß der wirksame Elektrolyt die Formel $[C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2Br_2)_6]Br_2$

besitzt u. berechnet für die Überführungszahl des Bromions 0,89—0,95. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 46—64. Kiew, Polytechn. Inst.) BIKERMAN.

Miles S. Sherrill und **Arthur A. Noyes**, *Die interionische Anziehungstheorie ionisierter Lösungen.* VI. *Die Ionisation und Ionisationskonstanten von mittelmäßig ionisierten Säuren.* (V. vgl. BAXTER, Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 615; C. **1926**. I. 2882.) Bei Säuren u. Basen, welche mittelmäßig ionisiert sind, also zwischen den Extrema der vollständig ionisierten u. der kaum ionisierten Lsgg. liegen, bei den sogenannten Halbelektrolyten, muß die Wrkg. der interion. Anziehung, die in der Theorie von DEBYE u. HÜCKEL eine Rolle spielt, groß sein. Vff. berechnen die Ionisation u. die Ionenbeweglichkeiten solcher Säuren aus den Leitfähigkeitsmessungen nach einer neuen Methode, die für den Fall einer diion. Säure $H^+ A^-$ bei der Konz. c erläutert werden soll. Das Äquivalentleitvermögen Λ der Säure wird durch ihre Ionisation γ u. durch die Ionenbeweglichkeit u_H u. u_A oder durch die entsprechenden Leitfähigkeiten Λ_H u. Λ_A bestimmt: $\Lambda = \gamma (\Lambda_H + \Lambda_A)$. Diese Gleichung unterscheidet sich von der gewöhnlichen Gleichung $\gamma = \Lambda/\Lambda_0$ dadurch, daß der für Λ_0 auftretende Ausdruck den bei weniger ionisierten Lsgg. verminderten Ionenbeweglichkeiten Rechnung trägt. Bei der Berechnung der Ionisationskonstanten K der Säure nach dem Massenwirkungsgesetz wird die aus der Ionenanziehung sich ergebende Aktivierung berücksichtigt, es ist $K = \alpha_H \alpha_A \gamma^2 c/(1 - \gamma)$, worin α_H u. α_A die Aktivitätskoeffizienten der beiden Ionen bei der Ionenstärke γc sind. Die Ionenanziehungstheorie verlangt für kleine Ionenstärken, daß α_A für jedes Ion der Wertigkeit z_A sich nach der Gleichung:

$$\log_{10} \alpha_A = -1{,}283 \times 10^{-6} [z_A^2 \sqrt{\Sigma (c z^2)}]/(K T)^{1,5}$$

(vgl. NOYES, Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 1080. 1098; C. **1924**. II. 2001. 2002) berechnen läßt. Wenn weiter angenommen wird, daß α_K u. α_{Cl} bei mittleren Ionenstärken einander gleich sind, dann lassen sich die einzelnen Aktivitätskoeffizienten aus den experimentell bestimmten Ionenaktivitätsprodd. berechnen. Aus den Aktivitätsprodd. von KCl, HCl u. K_2SO_4 werden α_H u. α_{SO_4} für verschiedene Ionenstärken berechnet. — Aus den Leitfähigkeiten von Na_2HPO_4, HCl, NaCl bei 18° werden die mol. Leitfähigkeiten der Ionen der *Phosphorsäure* $H^+ + H_2PO_4^-$, die Aktivitätskoeffizienten α_H u. $\alpha_{H_2PO_4}$, die Ionisation u. die Ionisationskonstante berechnet. Dieselbe Rechnung wird für *schweflige Säure* durchgeführt. Unter der Annahme der vollständigen Abdissoziation des 1. H wird die Ionisationskonstante für das 2. H der *Schwefelsäure* berechnet. Die Ionisationskonstanten ausgedrückt in Aktivitäten ergeben sich auf diese Weise für H_3PO_4 zu 0,0083 bei 18°, für H_2SO_3 zu 0,012 bei 25° u. für HSO_4 zu 0,0115 bei 25°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1861—73. Pasadena [Cal.], Inst. of Technol.) JOS.

Niels Bjerrum, *Untersuchungen über Ionenassoziation.* I. *Der Einfluß der Ionenassoziation auf die Aktivität der Ionen bei mittleren Assoziationsgraden.* Die Unters. beschäftigt sich mit dem Verh. idealer starker Elektrolyte, worunter solche Elektrolyte verstanden werden, deren Ionen sich gegenseitig nicht deformieren. Vf. nimmt an, daß in diesen Elektrolyten die elektr. Kräfte zwischen den entgegengesetzt geladenen H-Ionen zu einer Assoziation führen, die als rein physikal. Prozeß zu betrachten ist. Die wesentlichen Ioneneigenschaften bleiben gewahrt, woraus sich immer noch eine Abgrenzung gegen die klass. Auffassung von der partiellen Dissoziation ergibt. Es wird vorgeschlagen, in diesen Fällen nicht mehr von 100%ig. Dissoziation, sondern nur von 100%ig. Ionisation zu reden. Ein Ansatz zur quantitativen Ermittlung des Assoziationsgrades wird mitgeteilt. Hiernach nimmt die Tendenz zur Assoziation zu, je kleiner die Ionenradien sind u. je höher die Wertigkeit. In nichtwss. Lösungsmm. steigt sie mit der Abnahme der DEE. Bei schwacher Assoziation u. mittleren Konzz. wird man mit der Annahme paarweiser Assoziation auskommen; bei starken Konzz. u. Assoziationszuständen wird auch ternäre u. höhere Komplexbildung zu berücksichtigen sein; doch bleibt letzterer Fall in dieser Abhandlung noch

außer Berechnung. Bei kleineren (etwa von Radius $a = 1{,}76$ Å an) u. höherwertigen Ionen bedingt die Assoziation eine Korrektur an den von DEBYE u. HÜCKEL entwickelten Formeln zur Berechnung der Ionenaktivität aus der Ionenkonz. u. Größe. Aus den korrigierten Aktivitätskoeffizienten ergeben sich, wie folgende Tabelle zeigt, plausiblere Werte für die Summe der Ionenradien (a in Angström) als sie nach DEBYE u. HÜCKEL gefunden werden:

	KNO_3	KJO_3 $NaJO_3$	$MgSO_4$ $CuSO_4$ $CdSO_4$	K_2SO_4	$BaCl_2$	$La(NO_3)_3$
a (BJERRUM)	1,57	1,33	4,2	3,8	5,8	6,4
a (DEBYE u. HÜCKEL) . .	0,43	0	3,0	2,69		4,97

Daß für KNO_3 immer noch ein zu kleiner Wert erhalten wird, liegt daran, daß die Ladung des Nitrations nicht in der Mitte, sondern an der Oberfläche lokalisiert zu denken ist. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser. Math.-phys. Kl. **7**. Nr. 9. 3—48.) HEIM.

Arthur Bramley, *Dielektrizitätskonstante von Brom.* Da verschiedene Möglichkeiten für die Erklärung der anomalen Änderung der DE. des gasförmigen *Broms* bestehen, hat es Vf. unternommen, diese Möglichkeiten unter Zuhilfenahme eines sinnreich konstruierten App. näher zu untersuchen. Zur Messung dienten das Untersuchungsgefäß, daß die Kondensatorplatten enthielt u. mit Br-Dampf gefüllt werden konnte, ferner ein durch eine Anzahl Kondensatoren variierbarer Schwingungskreis. Die Schaltung ist im Prinzip ähnlich der Messung der Leitfähigkeit mit Brücke u. Wechselstrom. Die Änderung der DE. des Br ergab eine abnormale Zunahme mit steigendem Druck aber keine Spur von einer Assoziation, wie es frühere Forscher vermuteten, was durch Messung der Druckänderung u. durch Unterss. seines Verh. gegenüber hohen elektr. Feldern sichergestellt wurde. Beziehungen, die sich aus der DE. ableiten lassen, werden von dem Vf. dargelegt. (Journ. Franklin Inst. **202**. 23—33.) HAASE.

John Warren Williams und **Ignace J. Krchma**, *Die Dielektrizitätskonstanten binärer Gemische.* (Vgl. WILLIAMS u. DANIELS, Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 1490; C. **1925**. II. 1341.) Vff. bedienen sich zur Messung der *DE.* der sogenannten elektr. Resonanzmethode, die sie noch in einigen Punkten verfeinern. Es werden die DEE. von *Bzl.* zu $2{,}282 \pm 0{,}0020$, von *Toluol* zu $2{,}378 \pm 0{,}0030$, von *Kohlenstofftetrachlorid* zu $2{,}230 \pm 0{,}0030$, von *Brombenzol* zu $5{,}397 \pm 0{,}0050$ u. von *Chlorbenzol* zu $5{,}610 \pm 0{,}0050$ bei 25° bestimmt. Ferner wurden die DEE. der binären Systeme Bzl.-Toluol, Bzl.-CCl_4, Brombenzol-Chlorbenzol gemessen, die Werte sind als Funktionen der Zus. der Gemische graph. dargestellt. Im System Bzl.-Toluol liegen die DEE. aller Mischungen zwischen denen der beiden Komponenten, in Lsgg. mit weniger als 0,75 Molbruchteilen Bzl. liegen die Werte prakt. auf einer Geraden. Das Gemisch weicht von den idealen Lsgg. ab, besonders bei hoher Bzl.-Konz. In den konzentrierteren Benzollsgg. ist die DE. der Lsg. größer als die des reinen Bzl., aber diese Differenz wird mit abnehmender Bzl.-Konz. immer kleiner. Auch die Gemische von Bzl. u. CCl_4 weichen in ihrer DEE. etwas von den idealen Lsgg. ab, während die Gemische von Chlor- u. Brombenzol sich prakt. wie ideale Lsgg. verhalten. Aus dem Verh. der Gemische werden bezgl. Deassoziation u. Polarität Schlüsse gezogen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1888—96. Madison [Wisc.], Univ.) JOSEPHY.

E. H. Williams, *Die Rolle des Magnetismus in der Valenztheorie.* Vf. gibt eine Gegenüberstellung der elektrochem. u. der magnetochem. Theorie. Zugunsten der letzteren würde es sprechen, wenn eine Substanz in Molekeln mit gerader Molekelnummer (= Summe der Ordnungszahlen der Atome) diamagnet., in Molekeln mit ungerader Molekelnummer paramagnet. ist. Dieser Forderung entsprechend findet Vf. nach der Methode von CURIE *CuO*, *$CuCl_2$*, *$CuBr_2$* u. *BiO_2* (alle ungerade) paramagnet., *Cu_2O*, *CuCl*, *CuBr*, *Bi_2O_3*, *PbO*, *PbO_2*, *SnO* u. *SnO_2* (alle gerade) dagegen

diamagnet. Ausnahmen bilden *MnO* (ungerade) u. Mn_2O_3 (gerade), die beide paramagnet. sind; ferner *CoO* (ungerade u. ferromagnet.) u. Co_2O_3 (gerade u. paramagnet.). *AgO* u. Ag_2O sind beide diamagnet., was sich vielleicht dadurch erklärt, daß statt AgO (ungerade) die Form Ag_2O_2 (gerade) angenommen werden muß. (Physical Review [2] **28**. 167—73. Physics Lab., Univ. of Illinois, Urbana.) Leszynski.

W. L. Webster, *Magnetische Eigenschaften von Einkrystallen aus Eisen.* Vf. weist darauf hin, daß die von Honda, Kaya u. Masuyama (vgl. S. 935) gefundenen Ergebnisse mit denen des Vf. (Proc. Royal Soc. London Serie A **107**. 496. **109**. 570; C. **1925**. I. 1953. **1926**. I. 1371) im Einklang stehen, u. daß die Befunde des Vf. noch mehr aussagen als die der genannten Autoren. (Nature **117**. 859. Cambridge, Trinity Coll.) Josephy.

R. de Mallemann, *Dispersion der magnetischen Drehung und der elektrischen Doppelbrechung.* Nach Vfs. Theorie (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 1139; C. **1926**. I. 2885) ist die Verdetsche Konstante der magnet. Drehung dem Quadrat der Wellenlänge (λ) umgekehrt proportional, während die Kerrsche Konstante (nach Havelock) der ersten Potenz von λ umgekehrt proportional ist, während die Abhängigkeit vom Brechungsindex in beiden Fällen die gleiche ist. Daraus folgt, daß das Verhältnis der magnet. Rotationsdispersion zur Dispersion der elektr. Doppelbrechung dem umgekehrten Verhältnis der Wellenlängen gleich sein soll. Diese Beziehung wurde durch Messungen an CS_2 (578—436 $\mu\mu$) mit großer Genauigkeit bestätigt. Auch vorhandene Literaturangaben u. ältere Messungen des Vfs. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1534; S. 985) stimmen mit der Regel überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 33—35.) Bi.

F. W. Stevens, *Die Geschwindigkeit der Flammenfortpflanzung in Gasexplosionen.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1896—1906. — C. **1926**. II. 714.) Josephy.

H. A. Jones, *Eine Temperaturskala für Wolfram.* Auf Grund von Widerstandsmessungen gibt Vf. eine Temp.-Skala für *W* zwischen 300° u. 1500° absol. Die Widerstandsmessungen wurden bis zu 3655° absol. ausgedehnt. Der spezif. Widerstand steigt von $5{,}00\cdot10^{-6}$ Ohm bei 300° absol. bis zu $117{,}1\cdot10^{-6}$ bei 3655° absol. Die ausgestrahlte Energie wächst von 0,000016 Watt$\cdot$cm^{-2} bei 300° bis zu 399,4 bei 3655° absol. (Physical Review [2] **28**. 202—07. Research Lab., General Electric Co., Schenectady.) Leszynski.

A. G. Worthing, *Spektrale Emissionsvermögen von Tantal, Platin, Nickel und Gold als Funktion der Temperatur, und der Schmelzpunkt von Tantal.* (Vgl. Physical Review [2] **25**. 846; C. **1925**. II. 1341.) Nach den früher geschilderten Methoden findet Vf. für das spektrale Emissionsvermögen von *Ta* bei 300°, 1500° u. 2700° absol. für $\lambda = 0{,}665\ \mu$ bezw. die Werte 0,493, 0,438 u. 0,394 u. für $\lambda = 0{,}463\ \mu$ bezw. 0,56, 0,50 u. 0,43. Bis auf die Werte bei 300° liegen alle tiefer als die früherer Messungen (vgl. Wartenberg, Ber. Dtsch. Physik. Ges. **12**. 105; C. **1910**. I. 1098). Vf. gibt die aus den Messungen bei $\lambda = 0{,}665\ \mu$ sich ergebende Temp.-Skala für Ta. Zwei Bestst. des F. nach der Kontaktmethode (Kontakt mit W) führen zu einem Wert von 3300° absol., ein höherer Wert, als bisher angenommen wurde. — Das spektrale Emissionsvermögen von *Pt* ist linear mit der Temp. veränderlich. Bei 1200° u. 1850° absol. werden für $\lambda = 0{,}665$ bezw. die Werte 0,295 u. 0,310, bei 1200° u. 1600° absol. für $\lambda = 0{,}535$ bezw. 0,325 u. 0,335 u. bei 1600° u. 1850° absol. für $\lambda = 0{,}460$ bezw. 0,375 u. 0,390 gefunden. — Das spektrale Emissionsvermögen von *Ni* (98% rein) ist unabhängig von der Temp. Für 0,665 μ, 0,535 μ u. 0,460 μ ergeben sich bezw. 0,375, 0,425 u. 0,450. — Das spektrale Emissionsvermögen von *Au* wächst für $\lambda = 0{,}665\ \mu$ von 0,062 bei 300° absol. bis zu 0,145 bei 1300° absol., für $\lambda = 0{,}535\ \mu$ von 0,352 bei 300° bis zu 0,450 bei 1300°, bleibt dagegen für $\lambda = 0{,}460\ \mu$ konstant gleich 0,633. (Physical Review [2] **28**. 174—89. Nela Research Lab.) Leszynski.

A. G. Worthing, *Physikalische Eigenschaften von gut getrocknetem Molybdän und Tantal in Abhängigkeit von der Temperatur.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt Messungen

der elektr. Leitfähigkeit, der Gesamtstrahlung u. der therm. Ausdehnung von sorgfältig getrocknetem *Mo* u. *Ta* zwischen Zimmertemp. u. den FF. Die Ergebnisse, sowie die daraus mit Hilfe der Temp.-Skala ableitbaren Ausdrücke sind in Tabellen zusammengestellt. Ein Vergleich zwischen reinem u. nicht völlig reinem Mo ergibt keine wesentlich verschiedenen Werte für die Strahlungseigenschaften, dagegen einen wesentlichen Unterschied in der Leitfähigkeit. (Physical Review [2] **28**. 190—201. Nela Research Lab., Nela Park, Cleveland.) LESZYNSKI.

E. Rouyer, *Über die ebullioskopische Bestimmung einiger Doppelsalze in der Lösung.* (Vgl. BOURION u. ROUYER, C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 86. 1171; C. **1924**. I. 2089. II. 607.) Vf. bestimmte die Siedepunktserhöhungen der wss. Lsgg. von Gemischen aus $(NH_4)_2SO_4$ einerseits u. $CdSO_4$, $FeSO_4$, $CoSO_4$, $ZnSO_4$, $MgSO_4$ u. $CuSO_4$ andererseits. Die Abweichung von der Additivität ist bei der Zus. des Gemisches 1 Mol. : 1 Mol. am größten, was die übliche Formel der Doppelsulfate bestätigt. Sie nimmt von Cd zu Cu ab, gleichfalls also die Beständigkeit der Doppelsalze. — Auf ähnliche Weise wird gezeigt, daß die Beständigkeit der Doppelsalze $MgCl_2 \cdot Me^ICl$ in der Reihe $NH_4Cl > KCl > NaCl > LiCl$ abnimmt; im allgemeinen sind die Karnallite stabiler, als die Doppelsulfate. Die im festen Zustande isolierbaren Doppelsalze $2\,MgCl_2 \cdot Me^{II}Cl_2 \cdot 12\,H_2O$ konnten in sd. W. nicht nachgewiesen werden ($Me^{II}Cl_2 = CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$). Das Salz $MgBr_2 \cdot KBr$ gibt sich kund auch bei 100° durch Abweichung von der Additivität. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 46—48.) BIKERMAN.

E. O. Salant, *Über die spezifische Wärme nicht polarer fester Verbindungen.* Vf. entwickelt auf Grund quantentheoret. Ansätze Gleichungen für die spezif. Wärme fester, nicht polarer Verbb., vor allem organ. Substanzen, wie CCl_4. Er geht hierbei von Ergebnissen der spektroskop. Unterss. im Infrarot aus u. erweitert die Bornschen Ansätze sowie die von DEBYE u. EINSTEIN sowie von NERNST gegebenen Gleichungen für die Schwingungsmöglichkeiten der Molekeln u. Atome in festen Körpern auf nicht polare Verbb. (Proc. National Acad. Sc. Washington, **12**. 334—37. JOHNS HOPKINS Univ.) FRANKENBURGER.

K. Andress und **E. Berl**, *Die Messung von Benetzungswärmen von aktiver Kohle mit Flüssigkeiten.* Vff. benutzen zur Best. der Benetzungswärme eine Modifikation des Schottkyschen Flüssigkeitscalorimeters (Abb. im Original). Als Werte für die Benetzungswärme von je 1 g akt. Bayerkohle mit im Überschuß angewendeten Fll. ergibt sich: für *W.* 12,35 cal., für *Ä.* 28,3 cal., für *Bzl.* 29,4 cal., für CS_2 30 cal., für *Methylalkohol* ca. 30 cal., für *Äthylalkohol* 28,4 cal. u. für C_2Cl_4 ca. 33 cal. (Ztschr. f. physik. Ch. **122**. 81—87. Darmstadt, Techn. Hochsch.) RAECKE.

Max Bodenstein und **Paul Günther**, *Thermochemische Untersuchungen an Gasreaktionen.* I. **F. Hoffmeister**, *Bildungswärme und Existenzbedingungen des Tetrachlorkohlenstoffs.* Die Diskrepanz der bisher ausgeführten Unterss. veranlaßt eine erneute Messung der Bildungswärme des CCl_4. Die Methode, einen bei Zimmertemp. mit CCl_4 gesättigten O_2-Strom über weißglühendes Pt zu leiten u. in gekühlter NaOH aufzufangen, konnte nicht benutzt werden, da Pt zu stark angegriffen wird. Es wurde nunmehr die Wärmetönung der Rk.: $CCl_4 + 2\,H_2 = C + 4\,HCl$ im v. Steinwehrschen Präzisionscalorimeter bestimmt. Das Gasgemisch, dem zur Erhöhung der Explosionsfähigkeit Chlorknallgas zugefügt war, wurde mit Silberacid zur Explosion gebracht. Gleichzeitig mit dem Reaktionsgefäß wurde ein Analysengefäß zur Ermittlung der Gasmenge u. ihrer Zusammensetzung gefüllt. Durch Chlorknallgasexplosion wurde das Calorimeter geeicht u. die Einwirkung des freien Chlors auf das patronierte Silberacid wurde berücksichtigt. Die Vollständigkeit des Verlaufs der Rk. konnte durch Druckmessungen kontrolliert werden. Die Wärmetönung ergab sich zu 62 570 ± 350 cal. Unter Benutzung der Bildungswärme des HCl (nach J. THOMSON 44 000 cal. für 2 HCl) ergibt sich die Bildungswärme des CCl_4 zu 25 430 ± 350 cal., vorbehaltlich der Unsicherheit des HCl-Wertes (THOMSON gibt

keine Fehlergrenze an). Die Nernstsche Näherungsformel gibt für $T = 600^0$ für die B. des CCl_4 aus den Elementen eine Bindung von etwa $80^0/_0$ des vorhandenen Chlors an. Die Einstellung des Gleichgewichts zwischen 400 u. 500° ist aber von beiden Seiten so starken Reaktionshemmungen unterworfen, daß sie prakt. nicht zu verwirklichen ist. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 875—80. Berlin, Physik.-chem. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

R. de Forcrand, *Thermochemie einiger Alkoholate und Salze von Thallium.* In der vorhergehenden Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 609; C. **1926**. I. 3038) wurden die Lösungswärmen von *Tl* bezw. *Na* in wss. Lsgg. von Alkoholen u. Säuren MH gemessen. Um die Wärmetönungen (Q) MH (fest oder fl., nicht gel.) + Tl (bezw. Na) = Tl M (bezw. Na M) (fest) + H zu ermitteln, bestimmte Vf. die Lösungswärmen von MH in W. (*a*), die Lösungswärmen von festen TlM in W. (*b*), die Neutralisationswärmen von MH in verd. wss. Lsg. (*c*), die Schmelzwärmen von MH (*d*), die Lösungswärmen von festen TlM in verd. H_2SO_4 (*e*), die Wärmetönungen bei Einw. von MH auf die wss. Lsg. von Tl_2SO_4 (*f*) Ergebnisse (in Cal./Mol.):

MH	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
H_2O	0	—3,15	0	1,43	—	—
$(CH_3)_3C\cdot OH$. . .	+3,23	0	+0,397	1,569	—	—
Cyclohexanol . .	+2,32	—2,0	+0,305	0,44	—	—
A.	+2,54	—0,526	+1,216	1,12	—	—
CH_3OH	+1,70	—	—	0,642	+11,594	+0,608
Glykol	+1,65	—	—	2,667	+11,887	+0,608
Glycerin	+1,45	—	—	3,86	+11,744	+0,608
Phenol	—2,76	—	—	2,34	+ 2,793	+0,608
Eg.	+0,24	—	—	2,75	+ 0,048	+0,811
H_2SO_4	+8,52	+3,83	—	—	—	—

Die mit diesen Werten berechneten Q sind für TlOH u. alle Tl-Alkoholate negativ (am wenigsten für $C_6H_5\cdot O\cdot Tl$), für Tl-Acetat positiv, wenn man von der fl., negativ, wenn man von der festen Eg. ausgeht; die B. von $TlSO_4$ ist inbeiden Fällen exotherm. Die Bildungswärmen aller Na-Alkoholate sind positiv. Die Rk. TlOH fest + C_2H_5OH fl. = C_2H_5OTl fl. + H_2O fl. entwickelt 1,132 Cal., die Rk. TlO_2 fest + 2 C_2H_5OH fl. = 2 C_2H_5OTl fl. + H_2O fl. entwickelt 5,484 cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1191—94.) BIKERMAN.

Hajime Hirobe, *Thermochemische Untersuchungen.* Der Vf. überträgt das Bunsensche Prinzip der isothermen Calorimetrie (Eis- u. Dampfcalorimeter) auf Tempp. außerhalb deren Bereich, indem er Temp.-Änderungen weitestgehend verhindert durch gleichzeitigen Zusatz einer indifferenten Substanz (Kompensator) von verschiedener Temp. in dem Maße, wie die Rk. fortschreitet. Ist t die konstante Temp. des Calorimeters, t_0 die Temp. des Kompensators, w dessen Gewicht u. s dessen spezif. Wärme, so ist die Rk.-Wärme $H = w\cdot s\cdot(t - t_0)$. Je nachdem H positiv oder negativ ist, wird t_0 höher oder tiefer als t gemacht. Vorteile der Anordung sind: Verwendung eines Thermoskops statt Thermometer; Fortfall der bei ungenügendem Wärmeschutz nötigen Korrektur, Unnötigkeit der Wärmekapazitätsbest. Ferner braucht nicht die spez. Wärme jeder neuen Lsg., sondern nur ein für allemal diejenige des Kompensators (z. B. W., Hg, Quarzsand oder Pt-Perlen) bestimmt zu werden. Als Calorimetergefäß u. gleichzeitig als Thermoskop dient ein doppelwandiges Kupfergefäß. Der Wandzwischenraum (ca. 1 mm) war mit ca. 50 ccm Xylol gefüllt u. stand mit einer kalibrierten Capillare in Verbindung, an der sich 0,0001° sicher ablesen ließen. Das Calorimeter wird in einem Dewargefäß befestigt u. dieses in einen W.-Thermostaten eingelassen. Über dem Calorimeter ist ein kleines, wassergekühltes Gefäß mit Hg angebracht, aus dem das Metall, dessen Temp. im allgemeinen 10—15° niedriger ist

als die des Calorimeters, nach Bedarf in das Calorimeter gedrückt werden kann. Es fällt zunächst in ein kleines Sieb aus Pt-Blech u. paßt sich in der fein verteilten Form nach dem Durchtropfen schnell der umgebenden Temp. an. Das Calorimeter enthält neben dem Rührer eine kleine Pipette (ca. 4 ccm), deren Inhalt zur Einleitung der Rk. in die Calorimeterfl. eingeblasen werden kann. Prakt. ist noch eine Korrektur anzubringen für die Temp.-Änderung zwischen dem anfänglichen Gleichgewichtszustand des Thermoskops u. der Temp. nach Ablauf der Rk., nämlich $k \cdot \Delta\, n$, wobei k die Zahl der Grammgrade des Hg ist, die einer Skalenteilung des Thermoskops entspricht. Die endgültige Gleichung lautet dann: $H = s[w(t - t_0) + k\,\Delta\, n]$, wobei s zwischen 15 u. 30° zu 0,033 13 bestimmt wurde.

Es wurden 51 binäre Mischungen bei 25,00 ± 0,10°, besonders auf thermale Änderungen untersucht, die in seltensten Fällen (z. B. Chlor- u. Brombenzol) ideale, meist aber quasiideale (vgl. IKEDA, Journ. Coll. Science Imp. Univ. Tokyo **25**. Art. 10) oder nicht ideale Lsgg. waren. Einige einfachere Fälle quasiidealer Lsgg. werden mathemat. behandelt. 1. Die chem. Rk. ist die Depolymerisation einer assoziierten Komponente. Die andere Komponente sei normal. 2. Beide Komponenten seien assoziiert. 3. Die chem. Rk. sei $m\,A + n\,B \rightleftharpoons r\,C$, 4. Eine Komponente sei assoziiert, die andere normal. Die Rkk. seien $m\ A + n\ B \rightleftharpoons r\,C$ u. $B_x \rightleftharpoons x\ B$. 5. Beide Komponenten seien assoziiert. Zu den Rkk. unter 4. tritt hinzu $A_u \rightleftharpoons u\,A$. Die bisherigen Schwierigkeiten bei der Best. der Lösungswärme von Fll. (kleine Rk.-Mengen; Abhängigkeit der spezif. Wärme von der Temp. u. mangelnde Additivität in der Mischung, Verdampfung während der Best.) werden dadurch umgangen, daß die Fll., durch Hg getrennt, in den Schenkeln eines U-förmig gebogenen Reagensglases eingeschmolzen u. durch Neigen vereinigt werden. Dieser App. wird in das Calorimetergefäß gehängt. Die Konstanten der sorgfältig gereinigten Fll. waren folgende: Chlf.: Kp.$_{760}$ 61,0—62,2°; Aceton: Kp. 56,0°, Paraldehyd: F. 12,45°, Acetaldehyd: Kp.$_{760}$ 20,8—21,0°; Methanol: Kp.$_{757}$ 65,2—65,4°, D.^{25} 0,78882; A.: Kp.$_{755,4}$ 77,7°, D.^{25} 0,78528. n-Propylalkohol: Kp.$_{752,5}$ 97,2—97,4°, D.^{25} 0,8009, Isobutylalkohol: Kp.$_{758}$ 108,00—05°, D.^{25} 0,79 814. Isoamylalkohol: Kp.$_{762,4}$ 131,5—131,7°, D.^{25} 0,8074. Die numer. Resultate der Wärme- u. der in einem Pyknometer von ca. 4 ccm Inhalt bestimmten Volumenmessungen sind tabellar. zusammengestellt. Untersucht wurden die binären Systeme: *Chlf.* + *Ä.*, *Aceton*, *Paraldehyd*, *Acetaldehyd*, *CH_3OH*, *A.*, *n-Propyl-*, *Isobutyl-* oder *Isoamylalkohol*, *Äthylacetat*. — *Ä.* + *Aceton*, *Paraldehyd*, *Acetaldehyd*, *Methyl-*, *Äthyl-*, *n-Propyl-*, *Isobutyl-*, *Isoamylalkohol* oder *Äthylacetat*. — *Aceton* + *Methanol*, *A.*, *Äthylacetat*. — *Äthylacetat* + *A.*, *n-Propyl-*, *Isobutyl-* oder *Isoamylalkohol*. — *CH_3OH* + *A.*, *n-Propyl-*, *Isobutyl-* od. *Isoamylalkohol*. — *A.* + *Propyl-*, *Isobutyl-* oder *Isoamylalkohol*. — *n-Propylalkohol* + *Isobutyl-* oder *Isoamylalkohol*. — *Isobutyl-* + *Isoamylalkohol*. — *CS_2* + *Bzl.*, *Pinen*, *Chlf.*, *CCl_4*, *Äthylendibromid*, *Ä.*, *Paraldehyd* oder *Äthylacetat*. — *Chlf.* + *Bzl.*, *CCl_4* oder *Äthylendibromid*. — *CCl_4* + *Bzl.* oder *Äthylendibromid*. — *Bzl.* + *Pinen*. — *Äthylacetat* + *Bzl.* — Ferner wurden spezif. u. Mol.-Voll. der Mischungen bestimmt. Die Änderungen von Volumen u. Wärme gehen einander fast parallel. In Systemen von Chlf. mit den Alkoholen treten positive Wärmetönung u. Volumkontraktion auf, wenn die Mischungen reicher an Alkoholen sind; Wärmeabsorption u. Volumdilatation, wenn Chlf. überwiegt. Chlf. gibt mit folgenden Verbb. keine W ä r m e änderung, wenn sein molarer Gehalt in der Mischung ist mit CH_3OH: 0,626 (0,925 ?), mit A.: 0,575 (0,725), mit n-Propylalkohol: 0,453 (0,550); mit Isobutylalkohol: 0,193 (0,400), mit Isoamylalkohol: 0,305 (0,505). Die eingeklammerten Werte entsprechen derjenigen molaren Konz. des Chlf.; bei der keine V o l u m änderung erfolgt. Vielleicht verbindet sich unter Wärmeentw. der Alkohol mit dem Chlf., während die wärmebindende Depolymerisation diese wieder aufhebt. — Für das System Chlf. + Ä. liegt der Maximalwert für die Mischungswärme, bezogen auf 1 g-Mol. der resultierenden Mischung, bei einer

molaren Konz. des Chlf. von 0,5, so daß eine Rk. $CHCl_3 + (C_2H_5)_2O \rightleftharpoons CHCl_3(C_2H_5)_2O$ angenommen werden muß. Die Bildungswärme eines Mols der Verb. beträgt 3100 cal. YAMAGUCHI (Journ. Coll. Science Imp. Univ. Tokyo **34**. 691 [1913]) hatte aus den Dampfdrucken der Mischung 3000 cal. gefunden. — In dem System Chlf. + Paraldehyd liegt das Maximum der Mischungswärme bei $C_A \sim 0,6$. Ist C_A der empir. molare Anteil der Komponente A in der Mischung mit B u. $C_B = 1 - C_A$, so gilt die Gleichung $m\,C_B = n\,C_A$, wenn $m\,A + n\,B \rightleftharpoons r\,C$, vorausgesetzt, daß A u. B nicht assoziiert sind. Folglich kann, vorausgesetzt, daß nur ein Rk.-Prod. entsteht, nur die Gleichung:

$2\,(CH_3 \cdot CHO)_3 + 3\,CHCl_3 \rightleftharpoons$ a) $(CH_3CHO)_6(CHCl_3)_3$ bezw. b) $3\,(CH_3CHO)_2\,(CHCl_3)$

Von diesen verträgt sich nur *b* mit der mathemat. Durchrechnung. Bei größeren Chlf.-Gehalt treten bedeutende, bisher nicht erklärliche Diskrepanzen zwischen den beobachteten u. berechneten Werten für die Mischungswärme auf. — Mit dem Fortschreiten der Unters.[1]) wurde der als Voraussetzung der mathemat. Behandlung angenommene quasiideale Lösungscharakter als unbefriedigend erkannt, wenn nicht die Annahme gemacht wird, daß die gewöhnlich als normal bezeichneten Moll. der Fll. chem. assoziiert sind, bezw. daß sich zwei verschiedene Fll. immer mehr oder weniger chem. verbinden. Die Wärmeabsorption beim Mischen eines aliphat. Alkohols mit Äthylacetat ist doppelt so groß als beim Mischen des Alkohols mit Ä. Im letzteren Fall findet Kontraktion, im ersteren geringe Dilatation statt. Die maximale Wärmeabsorption beim Mischen von Ä. mit Aceton ist 122 cal. (für 1 g-Mol. der Lsg.), für Ä. + Äthylacetat 62 cal. u. für Aceton mit Äthylacetat nur 32 cal. Da aliphat. Alkohole u. Aceton gewöhnlich als assoziiert, Ä. u. Äthylacetat als normal angesehen werden, können obige Phänomene nicht durch Diss. erklärt werden. Vielmehr spielt van der Waals Faktor *a* der molekularen Anziehung eine überrragende Rolle. Die unter Benutzung der gefundenen Werte für die Wärme- u. Volumenänderungen berechneten Zahlen für a_{12} (Molekularattraktion zwischen den Moll. der 1. u. 2. Mischungskomponente) zeigen in den binären Systemen $CS_2 + C_6H_6$, Pinen, CCl_4, Chlf., Äthylendibromid, Ä., Äthylacetat oder Paraldehyd, — CCl_4 + Chlf., Äthylendibromid oder Bzl. — Bzl. + Pinen oder Äthylacetat — u. Ä. + Äthylacetat hervorragende Konstanz. Für diese Bestst. wurde die molare Konz. der zuerst (s. o.) genannten Komponente jeweils um 0,1 geändert. Für obige Fll. sind die nach $a = -A \cdot V^2\,T/\beta$ bezw. $a = L\,V$ (L = Verdampfungswärme) berechneten Werte tabellarisch zusammengestellt, ferner die nach $a_{12} = \sqrt{a_1\,a_2}$ berechneten. — Wegen dieser Übereinstimmungen ist der Schluß berechtigt, daß die Wärmeänderung bei der Mischung nur auf intramolekulare physikal. Einw. zurückzuführen ist. Wenn $L_1\,V_2 + L_2\,V_1 > 2\,a_{12}$ u. a (Volumänderung bei Mischung) > 0 ist, ist q positiv, d. h. bei der Mischung findet Wärmeabsorption statt, wenn $L_1\,V_2 + L_2\,V_1 < 2\,a_{12}$ u. $a < 0$ ist q negativ (Wärmeentw.). — Wegen der umfangreichen mathemat. Behandlung sei auf das Original verwiesen. (Journ. Fac. Science Imp. Univ. Tokyo [1] **1**. 155—222.) HARMS.

A. Boutaric und **G. Corbet**, *Über die kritische Lösungstemperatur von Acrolein und Wasser und über die molekulare Masse des löslichen Acroleinharzes.* Die krit. Lösungstemp. (T_L) des Systems Acrolein-W. liegt bei 88° u. 56,2 Gew.-% Acrolein. Stabilisiert man Acrolein durch Hydrochinonzusatz, so wird sie auf 88,2° erhöht. Bei 0° enthalten die im Gleichgewicht befindlichen Schichten 95 u. 20 Gew.-% Acrolein. — Das l. *Acroleinharz* erhöht T_L des Gemisches: 5,1 Gew.-% erhöhen sie auf 92°, 8,5% auf 94°, 12,1% auf 94,5°. Da die krit. Lösungstemp. durch einen Fremdstoff im allgemeinen proportional seiner molaren Konz. erhöht wird, so muß das Harz ein verhältnismäßig geringes Mol.-Gew. haben. Das wird durch ebullioskop. Messungen

[1]) Dieser Teil ist durch den Tod des Vfs. unvollendet geblieben.

bestätigt, die für das Mol.-Gew. des Harzes ca. 545 ergeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 42—44.) BIKERMAN.

W. Albert Noyes jr. und **Delbert E. Wobbe**, *Der Dampfdruck von wasserfreier Oxalsäure.* Vff. bestimmen den Dampfdruck von fester, wasserfreier *Oxalsäure* zwischen 60 u. 105°. Genaue Werte wurden nur nach einer dynam. Methode durch Überleiten von N_2 erhalten, die stat. Methode lieferte wegen der Zers. der Oxalsäure die Werte nur der Größenordnung nach richtig. Der Dampfdruck folgt der Gleichung:

$$\log p = -(4726{,}9499/T) + 12{,}22\,292.$$

Daraus wird die mol. *Verdampfungswärme* zu 21 650 cal. berechnet. Es erscheint den Vff. wahrscheinlich, daß die *spezif. Wärme* des Oxalsäuredampfes nur wenig von der der festen Oxalsäure abweicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1882—87. Chicago [Ill.], Univ.) JOSEPHY.

T. T. H. Verschoyle, *Isothermen von Wasserstoff, Stickstoff und von Wasserstoff-Stickstoffgemischen bei 0 und 20° bis zu einem Druck von 200 Atmosphären.* Nach einer krit. Übersicht über frühere Arbeiten gibt Vf. Messungen der Isothermen von H_2, N_2 u. von drei H_2-N_2-Gemischen (25, 50 u. 75% H_2) bei 0 u. 20° bis zu Drucken von 200 at. Die Untersuchungsmethode ist im Prinzip die von KAMERLINGH ONNES verwandte, nur daß das Normalvol. nicht im Piezometer, sondern in einem Volumenometer erfolgt, so daß das Piezometer nicht aus der Apparatur entfernt zu werden braucht. Die erreichte Genauigkeit ist 1 : 1000. Die Ergebnisse sowie die daraus berechneten Konstanten werden den Ergebnissen der früheren Messungen gegenübergestellt. Es ergibt sich, daß die $p \cdot v_A$-Werte keine linearen Funktionen der Zus. der Gemische sind, zumindestens nicht, wenn die krit. Tempp. der Komponenten weit auseinanderliegen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **111**. 552—76.) LESZYNSKI.

Franklin E. Poindexter, *Der Dampfdruck von festen Natrium- und festen Kaliumamalgamen.* (Vgl. Physical Review [2] **26**. 859; C. **1926**. I. 2546.) Vf. mißt nach BUCKLEY die Dampfdrucke von 11 festen *Na-Amalgamen* (1 Mol. Hg/1 Mol .Na bis 15 Mol. Hg/1 Mol. Na) u. von 3 *K-Amalgamen* (5/1, 10/1 u. 21/1) bei Tempp. zwischen —56° u. +90° C. Die gemessenen Drucke liegen zwischen 10^{-8} u. 10^{-3} mm. Die Kurven für $\log p$ als Funktion von $1/T$ sind annähernd gerade Linien. Aus der Reaktionsisochore ergeben sich für die verschiedenen Na-Amalgame nur wenig voneinander verschiedene Werte der Bildungswärmen zwischen 14 000 u. 15 000 cal., für die K-Amalgame Werte von etwa 25 500 cal. Die Änderung der inneren Energie des K ergibt sich aus den Kurven größer als nach GERKE (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2508; C. **1924**. I. 2670), der Temp.-Gradient der EK. der Konz.-Zellen ist daher klein u. negativ anzunehmen. Aus dem Dampfdruck $3 \cdot 10^{-8}$ mm für ein 1 : 1-Na-Amalgam bei 20° ergibt sich die große Wirksamkeit einer Na-Falle für Hg-Dampf. (Physical Review [2] **28**. 208—28. St. Louis [Missouri], Physics Lab., Washington Univ.) LESZYNSKI.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

M. A. Rakusin, *Tabaschir, eine in Vergessenheit geratene natürliche Modifikation der kolloidalen Kieselsäure.* Beschreibung der Eigenschaften des in den Halmknoten des span. Rohres auftretenden *Kieselsäuregels* (vgl. VAN BEMMELEN, „Die Absorption", deutsch von WO. OSTWALD, 1910). (Chem.-Ztg. **50**. 568.) JUNG.

M. Gruhl, *Über Silicagel. Silicagel,* dargestellt aus molekularen Mengen Na_2SiO_3 u. H_2SO_4, enthält nach dem Waschen u. Trocknen im Vakuum noch etwa 18% W. u. bildet eine poröse, durchscheinende, glasartige M. mit der Härte 5. Es eignet sich zur Adsorption von Gasen, Dämpfen u. Fll. u. als Träger für Katalysatoren. Vf. behandelt die Adsorption von SO_2. Dieselbe ist etwa 5-mal so groß wie die Löslichkeit an W. Durch Erhitzen läßt sich das SO_2 wieder austreiben u. kann dann verflüssigt werden. Als Träger von Katalysatoren hat es gegen Asbest u. $MgSO_4$ den Vorteil,

daß es sich gegen Feuchtigkeit sehr rasch erholt; außerdem ist die umgesetzte Säuremenge für eine Einheit Pt viel größer. (Metall u. Erz **23**. 383—86. Halsbrücke i. S.) En.

Alfred J. Stamm und **Elmer O. Kraemer**, *Bemerkung über den Mechanismus der Emulgierung.* Vff. untersuchen die Emulgierbarkeit von *i-Amylalkohol, n-* u. i-*Butylalkohol, Ölsäure, Äthylacetat, Dimethylanilin, Nitrobenzol, Chlf., CCl_4, Bzl., Heptan, Stanolax* mit *W.* u. z. T. auch mit *Glycerin* u. den Einfluß von *Ölsäure* u. *Mg-Palmitat* bezw. *K-Palmitat* auf den Typus der mit W. bezw. Glycerin gebildeten Systeme. In ersterem ist bei Abwesenheit eines Emulgierungsmittels im allgemeinen die weniger viscosere Fl. die disperse Phase; bei W.-Ölsäure u. W.-Stanolax hängt der Emulsionstypus jedoch von den Volumenverhältnissen ab. In Ggw. von Mg-Palmitat ist stets W. die disperse Phase, in Ggw. von Ölsäure Dispersionsmittel. Reines Glycerin ist stets die disperse Phase, bei Zusatz von K-Palmitat dagegen Dispersionsmittel. Vergleich der Emulgierungsverss. mit den Viscositäten, Oberflächen- u. Grenzflächenspannungen der Fll. läßt schließen, daß der Typus u. die Dispersität von Emulsionen hauptsächlich durch mechan. u. hydrodynam. Faktoren bei der Emulsionsherst. bestimmt werden, die ihrerseits von den Volumenverhältnissen, den DD., Viscositäten, Grenzflächenspannungen, den besonderen mechan. Bedingungen, Form der Gefäße u. dgl. abhängen. Die Funktion des Emulgierungsmittels besteht hauptsächlich darin, die während des Dispergierungsprozesses gebildeten Tröpfchen einer Phase, vielleicht durch B. einer Grenzflächenschicht, vor dem späteren Zusammenwachsen zu schützen. Die Auffassung, daß die geometrische Gestalt u. Größe der Moll. des Emulgierungsmittels für die Größe der Tröpfchen u. den Emulsionstypus maßgebend sind, wird abgelehnt. (Journ. Physical Chem. **30**. 992—1000. Univ. of Wisconsin.) Krüger.

Surun, *Über die Schätzung der Adsorptionsfähigkeit der Kohle.* (Vgl. S. 998.) Man schüttelt 50 ccm einer 0,01-n. Lsg. von $HgCl_2$, Chloral, Citronensäure, Phenol, Resorcin, Antipyrin oder Pyramidon 30 Min. lang mit Kohle u. bestimmt die Menge Adsorbens, die die völlige Entfernung des Gelösten aus der Lsg. bewirkt. Die Methode gestattet, die Kohlen nach ihrer Wirksamkeit einzureihen u. ergibt dieselbe Reihe, wie die Anwendung der Freundlichschen Adsorptionsformel, die aber eine ganze Adsorptionsisotherme erfordert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 44—46.) Bikerman.

Arthur F. Benton, *Die Adsorption von Gasen durch Platinschwarz.* Langmuir (Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 1361; C. **1919**. I. 900) fand, daß die an Platinfolie bei niederen Drucken adsorbierten Maximalvoll. für CO, O_2 u. H_2 ungefähr gleich waren u. dem Betrag entsprachen, der für eine monomolekulare Adsorptionsschicht zu erwarten war. Vf. untersucht nun, ob auch Pt in Form von *Platinschwarz* gleiche Voll. verschiedener Gase adsorbiere. Es wurde die Adsorption von H_2, CO u. O_2 bei 25° u. 1 at Druck nach einer ähnlichen Methode wie bei Langmuir gemessen u. erläutert, daß bei Messungen nach anderen Methoden Fehler unterlaufen sind. Nur von H_2 wurde die vollständige Adsorptionsisotherme bei 25° aufgenommen. Die Adsorption von O_2 scheint vollständig irreversibel zu sein, da durch Evakuieren weder bei 25°, noch bei 110° O_2 wieder entfernt werden konnte. H_2 u. CO wurden prakt. im gleichen Maße adsorbiert, während die Adsorption von O_2 nur halb so groß war. Wird der Einfluß der Temp. mit in Betracht gezogen, so kann man jedoch schließen, daß bei höheren Tempp. alle drei in ungefähr gleichen Mengen adsorbiert werden. Die Ergebnisse stützen auch die Theorie der monomolekularen (oder einatomigen) adsorbierten Schicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1850—61. California Inst. of Technol.) Josephy.

A. Lottermoser und **Ludwig Herrmann**, *Über die Aufnahme von Jod durch verschiedene Substanzen.* Vff. untersuchen das Verh. von *bas. Lanthanacetat* gegen J_2 u. finden, daß die Aufnahme aus $J_2 \cdot KJ$-Lsg. nach der Adsorptionsisotherme erfolgt. Die Oberflächenbeschaffenheit des Gels spielt eine ausschlaggebende Rolle für die Art der entstehenden Färbung. Die Adsorptionsfähigkeit des Substrates hängt von seinem Alterungszustand ab; je älter das Präparat ist, um so geringer ist die J_2-Aufnahme.

Durch diese Aufnahme wird weiteres Altern verhindert; jedoch kann im Augenblick der Adsorption durch die Elektrolytwrkg. des *KJ* eine Oberflächenverminderung eintreten. Die Aufnahme von KJ durch bas. La-Acetat ist sehr gering u. verschwindet mit steigender J_2-Konz. vollkommen. — Ähnlich dem bas. La-Acetat nimmt auch *Weizeneiweiß* (*Glidin*) J_2 nach der Adsorptionsisotherme auf, doch nimmt diese reversible Adsorption durch Quellung zeitlich zu. Bei geringer J_2-Konz. wird KJ adsorbiert u. zwar im Verhältnis zur J_2-Aufnahme bedeutend mehr als beim La-Acetatgel; es wird jedoch bei steigender J_2-Konz. durch J_2 verdrängt. — Die Ansicht Küsters (Ztschr. f. physik. Ch. **16**. 156 [1895]), daß die *Jodcholsäure* eine Krystallstrukturverb. ist, wurde bestätigt. Es gelang den Vff. nicht, die von Barger beschriebene J_2-Adsorption durch amorphe Cholsäure zu wiederholen. — Durch trocknes *$Ca(OH)_2$* wird J_2 aus CCl_4 chem. gebunden. Die Geschwindigkeit der Aufnahme hängt sehr von der J_2-Konz. der Lsg. ab. Mit steigendem Wassergehalt des $Ca(OH)_2$ wächst auch die J_2-Aufnahme. — *$CaCO_3$* nimmt auch bei langer Versuchsdauer aus in CCl_4 gel. J_2 keine Spur J auf; dagegen wird CaO durch J_2-Adsorption rötlichbraun gefärbt. (Ztschr. f. physik. Ch. **122**. 1—27. Dresden, Techn. Hochsch.) Raecke.

Adolf Jezler, *Versuche über Jodbindung.* II. Mitt. *Jodadsorption und ihre Beeinflussung durch das Ionenmilieu.* (I. vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **46**. 486; C. **1925**. II. 1940.) Mit Phosphat-Citronensäurepufferung erreichen die Jodadsorptionswerte bei verschiedenem p_H ganz verschiedene Größen (zunehmende Adsorptionsbegünstigung bei zunehmender Säuerung). Während eine verschiedene Phosphatkonz. am Vorgang wenig ändert, zeigt sich eine Begünstigung der Adsorption für die Citronensäure entsprechend ihrer Konz. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 714 bis 726. Basel, physiolog.-chem. Anstalt.) Hückel.

S. S. Bhatnagar und **S. L. Bhatia**, *Verdampfungsgeschwindigkeit des an der Oberfläche von Metallen und von den entsprechenden Oxyden absorbierten Wassers.* Nach der Methode von Keen bestimmen Vff. in halbstd. Ablesungen den Verlust des an *Fe, Ni* u. *Co* u. an den entsprechenden *Oxyden* adsorbierten W. bei 40°. Die Verdampfungsgeschwindigkeit nimmt bei Metallen u. Oxyden in der genannten Reihenfolge ab. Die Ergebnisse lassen sich durch Gleichungen von der Form $X = A\,t - B\,t^2$ darstellen, wobei X der prozentuale W.-Verlust, t die Zeit u. A u. B Konstanten bedeuten. Durch Verss. unter Zugabe von H_2SO_4 kann bestätigt werden, daß es sich bei den gefundenen Gesetzmäßigkeiten um charakterist. Eigenschaften der Metalle bezw. ihrer Oxyde handelt. Die Berechnung des differentiellen Umsatzes zeigt Analogien mit den Werten der magnet. Suszeptibilitäten. (Journ. de Chim. physique **23**. 545—52. Lahore, Lab. chim. de l'Univ.) Leszynski.

Gustave Mokrzycki, *Der Viscositätskoeffizient der Nebel.* Für Nebel der Teilchengröße $5 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-3} cm kann die Viscosität μ durch die Formel

$$\mu = 0{,}000171 + 1{,}59\,\delta$$

ausgedrückt werden, worin δ das Gewicht des Nebels zwischen $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ u. $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ g/ccm bedeutet. (Journ. de Physique et le Radium [6] **7**. 188—92.) Enszlin.

B. Anorganische Chemie.

W. H. Keesom, *Das Erstarren von Helium.* Vf. beobachtete das Festwerden von Helium, das sich in einem engen Messingrohr unter 130 at Druck bei der Temp. des fl. He befand. Bei 3,2° K. war das He bei 86 at u. bei 2,2° K. bei 50 at erstarrt. Bei der Wiederholung des Versuchs erstarrte das He bei 4,2° K. unter 140 at. Die Erstarrungskurve wurde bis zu 1,1° K. verlängert, das He erstarrt hier bei 26 at. Bei Tempp. unter 2° K. wird die Erstarrungskurve parallel zur Temp.-Achse. Aus den bisherigen Befunden wird geschlossen, daß He keinen Tripelpunkt fest-fl.-gasförmig hat. Das Festwerden des He wurde auch in einem Glasrohr mit magnet. Rührer bestätigt.

Festes He bildet eine homogene, durchsichtige M., deren Brechungsindex sich wahrscheinlich nur außerordentlich wenig von dem des fl. He unterscheidet. (Nature **118**. 81. C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 26—27. Leyden, Univ.) JOSEPHY.

J. Zawadzki, J. Konarzewski, W. J. Lichtensztejn, N. Szymankiewicz und **J. Wachsztejński**, *Über die Zersetzung der Erdalkalisulfate.* I. *Ca-Sulfit* geht oberhalb 600° in ein Gemisch von *$CaS + 3CaSO_4$* über. Das System $CaS + 3CaSO_4$ zers. sich oberhalb 600° zu $CaS + 3CaSO_4 \rightleftarrows 4CaO + 4SO_2$. Je höher die Temp., desto rascher die Zers. u. der SO_2-Druck im Gleichgewichtszustande. Diese Rk. kompliziert sich bei höheren Tempp. infolge der Rk. zwischen CaS u. SO_2 unter B. von S (CaO u. SO_2). Oberhalb 1150° erhält man aus SO_2 u. CaO nur $CaSO_4$ u. S. Die Zers. des Systems $CaS + 3CaSO_4$ erfolgt bei tieferen Tempp. als die Zers. von $CaSO_4$. Indem man also $CaSO_4$ zu $CaSO_3$ reduziert u. daraus das System $CaS + 3CaSO_4$ herstellt, kann man techn. *SO_2* bei weit niedrigeren Tempp. herstellen, als bei der Zers. ausschließlich durch hohe Tempp. (Roczniki Chemji **5**. 488—503. 1925. Warschau, Anorg. Techn.-chem. Inst. Polyt.) SCHÖNFELD.

Bohuslaw Brauner, *Das neue Element der Ordnungszahl 61: Illinium.* (Vgl. HOPKINS, YNTEMA u. HARRIS, S. 724.) Vf. hat schon längst vor der Aufstellung der Moseleyschen Regel aus dem großen At.-Gew.-Unterschied zwischen Nd u. Sm erkannt, daß zwischen diesen beiden Elementen noch ein unbekanntes Element fehlt. Wenn man die wahren Hydride der Elemente der 8. Reihe des period. Systems in der Reihenfolge der Atomgewichte ordnet, findet man die folgende Regelmäßigkeit in der Zus.: CsH_1, BaH_2, LaH_3, CH_4, PrH_3, NdH_2 (XH_1) SmH_0. Da Sm sich nicht mit Wasserstoff verbindet, muß zwischen Nd u. Sm noch ein Element existieren, daß das Hydrid XH bildet. Dieses Element ist das *Illinium.* (Nature **118**. 84—85. Prag, Böhm. Univ.) JOSEPHY.

Wilhelm Prandtl, *Auf der Suche nach dem Element Nr. 61.* Vf. hat selbst jahrelang nach dem *Element 61* gesucht u. nimmt krit. zu den Ausführungen von HOPKINS, YNTEMA u. HARRIS (vgl. S. 724) Stellung. Der bedeutendste Einwand, den Vf. gegen den Beweis für das Vorhandensein des Elements 61 macht, ist der, daß die von HOPKINS, YNTEMA u. HARRIS dem Element 61 zugeschriebenen Absorptionsbanden auch von einer Lsg. von Neodymsalzen in Samariumsalzen herrühren können. Die Lage u. Intensität der Absorptionsgebiete hängen bekanntlich bei den Salzen seltener Erden von der Konz. der Lsg. auch an anderen nicht absorbierenden Salzen bis zu einem gewissen Grade ab. Auch die röntgenspektroskop. Angaben über das Element 61 sind dem Vf. nicht genau genug, um von der Entdeckung dieses Elements überzeugen zu können. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 897—98. München.) JOSEPHY.

R. J. Meyer, G. Schumacher und **A. Kotowski**, *Über das Element 61 (Illinium).* Den Vff. ist es ebenfalls gelungen, das *Element 61*, das *Illinium* (vgl. HARRIS, YNTEMA u. HOPKINS, S. 724, 872), in einem Präparat aus Ceriterden derart anzureichern, daß sein röntgenspektrograph. Nachweis (vgl. nachst. Ref.) eindeutig erbracht werden konnte. Das Präparat, das bereits vor 5 Jahren hergestellt worden ist (vgl. Dissertation von SCHUMACHER, Berlin), wurde durch fraktionierte Krystallisation der Bromate der seltenen Erden gewonnen. Das Element 61 muß dabei zwischen Nd u. Sm in den am schwersten l. Fraktionen bleiben. Das Präparat der Vff. verdankt seine Entstehung einer längst nicht so erschöpfenden Behandlung wie das von HARRIS, YNTEMA u. HOPKINS. (Naturwissenschaften **14**. 771—72. Berlin.) JOSEPHY.

U. Dehlinger, R. Glocker und **E. Kaupp**, *Über den röntgenspektrographischen Nachweis der seltenen Erde Z = 61.* Mit Hilfe der von STEPHENSON u. CORK (Physical Review [2] **27**. 138; C. **1926**. I. 3120) mitgeteilten Wellenlängenbestimmungen der K-Serie der seltenen Erden werten Vff. verschiedene schon vor einiger Zeit aufgenommene Spektrogramme der K-Spektren eines Nd-Sm-Präparates von R. J. MEYER

(vgl. vorst. Ref.) aus. Die Röntgenunters. zeigte, daß das Präparat hauptsächlich Sm, Gd u. Nd enthielt, daneben fanden sich Pr, Ce, La u. in Spuren auch Tb. Vff. geben die auf zwei Spektrogrammen gefundenen Wellenlängen tabellar. wieder. Nach der Diskussion aller möglichen Koinzidenzen u. Überdeckungen erscheinen 3 Linien der *seltenen Erde 61* als sicher nachgewiesen, diese sind $K_{\alpha_2} = 324{,}2$ XE., $K_{\alpha_1} = 320{,}1$ XE. u. $K_\beta = 281{,}5$ XE. — Beim gleichzeitigen Vorhandensein mehrerer im period. System benachbarter Elemente ist das *K*-Spektrum in bezug auf die Sicherheit des Nachweises dem *L*-Spektrum überlegen. (Naturwissenschaften **14**. 772—73. Stuttgart.) JOSEPHY.

A. Sieverts und **E. Roell**, *Zirkonium, Thorium und Wasserstoff.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150**. 261; C. **1926**. I. 1782). *Zirkonpulver* absorbiert oberhalb 700° lebhaft H; unterhalb dieser Temp. waren Gleichgewichte nicht einstellbar. Beim Abkühlen in H von Atmosphärendruck entstehen sammetschwarze, nicht luftempfindliche Pulver mit höchstens 1,76 At. H auf 1 At. Zr. Die Isobare für H von Atmosphärendruck ist durch steilen Abfall des Absorptionsvermögens oberhalb 900° ausgezeichnet. Die Isotherme bei 800° ähnelt derjenigen des Cerwasserstoffs von 950°. Bei 1100° ist die vom Zr aufgenommene H-Menge der Quadratwurzel aus dem H-Druck annähernd proportional. — *Thoriumpulver* nimmt schon von 400° an H mit ausreichender Geschwindigkeit auf. Beim Abkühlen in H von Atmosphärendruck entstehen schwarze, oft luftempfindliche Prodd. mit höchstens 3,07 At. H auf ein At. Th. Die Isobare für H von Atmosphärendruck zeigt wiederum rasche Abnahme des Absorptionsvermögens mit steigender Temp. oberhalb 900°. Auch die 800°-Isotherme verläuft derjenigen Zirkoniumwasserstoffs ähnlich. Die Hydride des Zr u. Th sind nicht als stöchiometr. zusammengesetzte Verbb. von Metall u. H, sondern als feste Lsgg. aufzufassen. Sie schließen sich somit in ihrem Verh. den H-Legierungen der Ce-Metalle an. Reaktionshemmungen (Alterungserscheinungen) wurden an den Systemen Zr- u. Th-Wasserstoff sehr häufig beobachtet. Beobachtungen bei 1100° über die H-Aufnahme des Zr bei allmählich steigendem Gasdruck geben unerwartet hohe Absorptionswerte, für die eine Erklärung noch aussteht. Die Beziehungen der Hydride von Elementen der Sc-, Ti- u. Vd-Gruppe des period. Systems werden kurz erörtert. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 289—308. Frankfurt a. M., Univ.) Bö.

M. Lobanow, *Untersuchungen über Verbindungen des vierwertigen Urans. Bas. Uranjodat,* $UO(JO_3)_2$, aus der 10%ig. Lsg. von $U(SO_4)_2$ (1 g) in 2,5%ig. H_2SO_4 mit 0,42 g HJO_3 in 10 ccm W. Grüner Nd., verliert nach Trocknen J unter Übergang in die Uranylverb.; unl. in W., Jodaten u. verd. HJO_3; ll. in konz. Säuren u. konz. HJO_3. — *Uranjodat,* $U(JO_3)_4$, aus der 10%ig. Lsg. von 1 g $U(SO_4)_2$ in 2,5%ig. H_2SO_4 mit 2,5 g HJO_3 (25%ig.). Sehr unbeständiger grünlicher Nd.; unl. in W., verd. HJO_3; ll. in konz. Säuren u. konz. HJO_3. — *Saures Uranjodat,* $U(JO_3)_4 \cdot 2HJO_3 = H_2U(JO_3)_6$, analog aus 1 g $U(SO_4)_2$ in verd. H_2SO_4 mit 6—7 g HJO_3 (bis zur teilweisen Wiederauflösung des Nd.); unl. in W., l. in konz. Säuren u. konz. HJO_3. — *Uranselenit,* $U(SeO_3)_2$, aus der 10%ig. Lsg. von 1 g $U(SO_4)_2$ in 2,5%ig. H_2SO_4 mit 1 g 10%ig. Lsg. von SeO_2; grüngrauer Nd., unbeständig. Unl. in W., seleniger Säure, ll. in konz. Säuren. — *Bas. Uranselenit,* $U_2O(SeO_3)_3 = UOSeO_3 \cdot U(SeO_3)_2$, erhalten 1. durch Versetzen einer h. Lsg. von $U(SO_4)_2$ mit einer verd. Lsg. von SeO_2 oder 2. durch Zers. von n. Uranselenit mit w. W. Eigenschaften wie beim n. Selenit. — *Sek. Uranphosphit,* $U(HPO_3)_2 \cdot 4H_2O$, aus $U(SO_4)_2$ in 2,5%ig. H_2SO_4 mit der berechneten Menge sek. Na-Phosphit; grüner Nd., sehr beständig; zers. sich erst bei 250°; unl. in W. u. verd. Säuren; ll. in konz. Säuren u. 50%ig. phosphoriger Säure. — *Saures Uranphosphit,* $U(HPO_3)(H_2PO_3)_2 \cdot 2^1/_2H_2O$, durch Erwärmen von Uranphosphit mit 30—50%ig. phosphoriger Säure. Tetragonale Kryställchen; sehr beständig. Unl. in W. u. verd. Säuren; ll. in konz. Säuren; wl. in 50%ig. phosphoriger Säure. — *Uranhypophosphit,* $U(H_2PO_2)_4 \cdot aq$, aus der 10%ig. Lsg. von $U(SO_4)_2$ mit 5%ig. unterphosphoriger Säure;

grüner Nd., sintert bei 100—120° zu einer durchsichtigen M., ohne Zers.; unl. in W. u. verd. Säuren, ll. in konz. Säuren u. 50%ig. H_3PO_2. — *Saures Uranhypophosphit*, $U(H_2PO_2)_4 \cdot H_3PO_2$, durch Erwärmen des $U(H_2PO_2)_4$ in 50%ig. H_3PO_2; rhomb. Krystalle, beständig bei 150°; bei 200° Entw. von PH_3. Unl. in W.; zwl. in 50%ig. H_3PO_2, ll. in konz. Säuren. — $UO \cdot Pt(CN)_4 \cdot 4H_2O$, aus der schwefelsauren Lsg. von $U(SO_4)_2$ mit überschüssiger gesätt. Bariumplatincyanidlsg. u. Erwärmen des Filtrats; grüne Kryställchen. Unl. in W., A., Ä.; ll. in konz. Säuren. — *Bas. Uranmonochloracetat*, $UO(CH_2ClCO_2)_2 \cdot 2^1/_2 H_2O$, erhalten durch Versetzen der 20—25%ig. Lsg. des Sulfats mit chloressigsaurem Na oder besser durch Lichtred. der alkoh. Lsg. von Uranylmonochloracetat in Ggw. von viel Chloressigsäure. Unbeständig; l. in Chloressigsäurehaltigem W. u. konz. Säuren; unl. in A. u. Ä. — *Bas. Urandichloracetat*, $UO(CHCl_2CO_2)_2 \cdot 2H_2O$, B. analog durch Red. der alkoh. Lsg. des Uranyldichloracetats u. Verdünnung mit W. Krystalle, zers. sich unterhalb 100°; ll. in A., Ä., Aceton u. konz. Säuren; unl. in W. — *Tartrat*, $U(C_4H_4O_6) \cdot 2H_2O$, aus UCl_4 in HCl-saurer alkoh. Lsg. mit alkoh. Weinsäurelsg.; grüner Nd. Zers. sich beim Erwärmen; unl. in W. u. organ. Mitteln; ll. in Weinsäure, Tartraten u. konz. Säuren. — *Urancitrat*, $U_3(C_6H_5O_7)_4 \cdot aq$, B. analog mit Citronensäure; beständig, aber nicht in der Wärme; unl. in W. u. organ. Mitteln, ll. in Citraten, Citronensäure u. konz. Säuren. — *Bas. Urancinnamat*, $UO(C_6H_5CH:CH \cdot CO_2)_2H_2O$, aus UCl_4 in HCl-A. mit Zimtsäure. Ziemlich beständiger grüner Nd.; zers. sich beim Erhitzen. Unl. in W., A., Ä.; ll. in konz. Säuren. — *Bas. Uransalicylat*, $UO[C_6H_4(OH)COO]_2$, B. analog mit Salicylsäure. Unbeständig; unl. in W., ll. in A., Ä. u. konz. Säuren. Die alkoh. u. äth. Lsgg. sind braunrot. (Roczniki Chemji **5**. 437 bis 447. 1925. Warschau, Anorg. Chem. Inst. Univ.) Schönfeld.

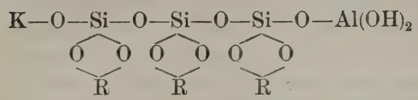
C. Mineralogische und geologische Chemie.

V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze.* VII. *Die Gesetze der Krystallochemie.* (VI. vgl. Norske Videnskaps-Akad. i Oslo, Mat. Naturvid. Kl. **1926**. No. 1; C. **1926**. I. 3592.) Nach Unterss. mit **T. Barth**, **G. Lunde** und **W. Zachariasen**. Vff. stellen folgende neue Sätze auf: Die Krystallstruktur eines Stoffs wird bedingt durch die Größe u. Polarisationseigenschaften seiner Komponenten, d. h. der Atome u. Atomgruppen, welche ihn aufbauen. Die Größe der Bausteine ist wiederum bedingt durch die Ordnungszahl u. den Zustand des Atoms, u. zwar derart, daß der Radius mit zunehmender negativer Ladung steigt. Das Steigen des Radius wird durch die Coulombsche Attraktion zwischen entgegengesetzt geladenen Bausteinen teilweise kompensiert, während das Sinken des Radius mit zunehmender positiver Ladung durch die Coulombsche Attraktion verstärkt wird. Es wird nun angenommen, daß der „Atomradius" (nach der Vorstellung von Bragg) in Krystallbausteinen gleicher Ordnungszahl u. gleicher Zustände annähernd konstant ist. Es gibt dann eine endliche Anzahl gegenseitig inkommensurabler Gruppen von Gittertypen, von denen jede durch einen gemeinsamen Zustand eines oder mehrerer Krystallbausteine charakterisiert ist. Aus den Gittergruppen werden die Abstände der Ionen berechnet. Für einwertig negative Ionen erhält man unter Zugrundelegung des Werts 1,33 für F^-, für Cl^- 1,81, für Br^- 1,96 u. für J^- 2,20 u. für die einwertig positiven Ionen Li^+ 0,78, Na^+ 0,98, K^+ 1,33, Rb^+ 1,49, Cs^+ 1,65, NH_4^+ 1,43 u. Tl^+ 1,49, während die Abstände für die Metalle Li 1,56, Na 1,86 u. K 2,23 betragen. Aus dem Gitter des LiH berechnet sich H^- zu 1,27. Aus den Atomgittern der Cupro- u. Ag-Halogenide kann der Abstand der neutralen Halogene berechnet werden. Er beträgt für Cl 1,07; Br 1,19 u. J 1,36 u. für den neutralen O 0,60. Ähnlich werden die Abstände für die anderen Ionen u. Atome berechnet. Sie betragen: O^{--} 1,32; S^{--} 1,74; Se^{--} 1,91; Te^{--} 2,03; Se 1,16; Te 1,43; Mg^{++} 0,78; Ca^{++} 1,06; Sr^{++} 1,27; Ba^{++} 1,43; Mg 1,62; Ca 2,21; Zn^{++} 0,83; Zn 1,33; Cd^{++} 1,03; Cd 1,49; Hg^{++} 1,12; Hg 1,49; Mn^{++} 0,91; Mn 1,29; Fe^{++} 0,82;

Fe 1,26; Co^{++} 0,80; Co 1,26; Ni^{++} 0,78; Ni 1,24; Pb^{++} 1,34; Pb 1,74; Al^{+++} 0,57; Al 1,43; Sc^{+++} 0,83; Sc 1,51; Y^{+++} 1,06; La^{+++} 1,22; Ga^{+++} 0,62; Ga 1,33; In^{+++} 0,92; In 1,45; Tl^{+++} 1,05; Tl 1,99; Ti 1,49; V 1,32; Cr^{+++} 0,65; Cr 1,25; Fe^{+++} 0,67; Rh^{+++} 0,69; Rh 1,34; La^{+++} 1,22 bis Cp^{+++} 0,99; N 0,71; As^{+++} 0,69; As 1,16; Sb^{+++} 0,90; Sb 1,34; Bi 1,46. Für die vierwertig positiven Ionen betragen die Abstände: Si^{IV} 0,39; Ti^{IV} 0,64; Zr^{IV} 0,87; Ce^{IV} 1,02; Th^{IV} 1,10; Ge^{IV} 0,44; Sn^{IV} 0,74; Pb^{IV} 0,84; V^{IV} 0,61; Nb^{IV} 0,69; Mn^{IV} 0,52; Mo^{IV} 0,68; W^{IV} 0,68; U^{IV} 1,05; Ru^{IV} 0,65; Os^{IV} 0,67; Ir^{IV} 0,66; Te^{IV} 0,89; Pr^{IV} 1,00; Tb^{IV} 0,89. Die neutralen Atome haben die Abstände: C 0,77; Si 1,18; Ti 1,49; Zr 1,62; Hf 1,66; Th 1,82; Ge 1,22; Sn 1,40; Pb 1,74; V 1,32; Nb 1,43; Ta 1,42; Mo 1,36; W 1,37; Ru 1,30; Os 1,31; Ir 1,35; Te 1,33. J^{5+} 0,94; Nb^{5+} 0,69; S^{6+} 0,34. Es gibt nun 3 Fälle. a) 2 Strukturtypen zeigen ident. oder prakt. nicht unterscheidbare Atomabstände (Zinkblende-Wurtzittyp.). b) 2 Strukturtypen zeigen sehr nahe übereinstimmende Abstände, durch genaue Messungen kann aber doch ein systemat. Unterschied nachgewiesen werden, der jedoch von niedrigerer Größenordnung als die Atomabstände ist (NaCl- u. CsCl-Typ.). c) 2 Strukturtypen zeigen untereinander ganz verschiedene Strukturen. Der Unterschied ist vergleichbar mit den Abständen selbst (NaCl- u. Zinkblendentyp.). Die Polarisierbarkeit (Deformierbarkeit) der Ionen sinkt mit steigender positiver Ladung u. abnehmendem Radius u. steigt mit zunehmender negativer Ladung u. zunehmendem Radius des Ions. Die Größe der Polarisierbarkeit α läßt sich berechnen. $\alpha \cdot 10^{20}$ ist für Li 0,067, für J 6,05. Die polarisierende Wrkg. aus dem Quotienten Ionenladung durch Quadrat des Ionenradius beträgt für Li 1,7 u. für J 0,2. Grenzt ein polarisierendes Ion einseitig an ein polarisierbares, so wird der Abstand der beiden wesentlich verkleinert, verglichen mit der Summe der „normalen„ Radien. Bilden polarisierende u. polarisierbare Atomionen in gegenseitig hochsymmetr. Anordnung einen Krystallbau, so wird der Abstand nur wenig verkleinert. Kontrapolarisation ist eine Erscheinung der Dehnung zusammengesetzter Bausteine durch benachbarte, stark polarisierende Bausteine. Es kann dabei sogar ein neuartiges Radikal gebildet werden mit dem kontrapolarisierenden Baustein als dem einen u. dem abgespaltenen auf der andern. (Beispiele: $CaTiO_3$, $MgAl_2O_4$, $BeAl_2O_4$.) Groß ist der Einfluß der polarisierenden Ionen bei der B. von Koordinationsverbb., wobei die ersteren die Entstehung derselben begünstigen. Bei zunehmender Polarisation nähern sich die Ionenabstände den Werten der Atomabstände. Isomorphie tritt auf, wenn die relative Größe der Krystallbausteine u. die relative Stärke der Polarisierbarkeit bei zwei Körpern annähernd gleich u. die chem. Bruttoformeln u. der Sinn der Ladungsvorzeichen bei beiden Körpern analog sind. Isomorphe Mischbarkeit bei Tempp. nicht sehr nahe den FF. kommt zustande, wenn die Radien der Bausteine weniger als 15% (in % des kleinsten Radius) verschieden sind. Bei Antisomorphie erscheint gegenseitige isomorphe Mischbarkeit ausgeschlossen. Bei polymer-isomorphen Krystallpaaren ist Mischkrystallbildung nicht ausgeschlossen; oft reicht aber der Verwandtschaftsgrad nur zur B. von Parallelverwachsungen. Die krystallochem. Erscheinungen der Isomorphie, Morphotropie u. Polymorphie sind auf das innigste miteinander ursächlich verknüpft. Polymorphie ist die morphotrope Strukturänderung bei konstantem chem. Bestande, bedingt durch den Einfluß der thermodynam. Faktoren auf die Eigenschaften u. die Wechselwrkg. der Krystallbausteine; Polymorphie tritt ein, sobald die Grenzwerte der Selbstisomorphie überschritten werden. Bei polymorphen Verbb. ist bei hoher Temp. diejenige Krystallart stabil, welche mittels Substitution des kontrapolarisierenden Kations durch dessen niedriges Homologon erhalten werden könnte. Im umgekehrten Sinne wirkt dann eine Substitution des positiven Zentralatoms im komplexen Anion. Sämtliche Sätze sind Erfahrungssätze u. werden durch umfangreiches Material von Beispielen gestützt. Zum Schluß wird noch die Konst. der Silicate besprochen. (Norske Videnskaps-Akad. i Oslo. Mat.-Naturvid. Kl. **1926**. No. 2. 1—117. Sep.) Enszlin.

V. M. Goldschmidt, *Die Gesetze der Krystallochemie.* Kurzer Auszug der vorst. referierten Arbeit. (Naturwissenschaften **14**. 477—85.) Josephy.

A. F. Hallimond, *Über die chemische Klassifikation der Glimmergruppe.* II. *Die basischen Glimmer.* Wie in der ersten Abhandlung (vgl. Mineral. Magazine **20**. 305; C. **1925**. II. 1023) werden die Analysen der bas. Glimmer auf ihre Grundformel untersucht u. dabei festgestellt, daß die chem. Struktur am besten der nebenstehenden Formel entspricht. Rein pegmatit. Glimmer enthalten nur sehr wenig oder keine Alkalien. Der Gehalt an denselben wächst aber so weit, daß sogar ein Teil des Al durch sie ersetzt werden kann. (Mineral. Magazine **21**. 25—33.) Enszlin.



A. N. Winchell, *Studien über die Glimmergruppe.* (Amer. Mineralogist **10**. 52—54. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 59—60. Ref. W. Eitel. — C. **1925**. II. 458.) Enszlin.

Harry von Eckermann, *Die Glimmermineralien im Mansjö-Kalkkontakt.* Die Analysen von mehreren Glimmern (Biotit u. Phlogopit) werden angegeben. Bei denselben ist immer ein Überschuß an Al_2O_3 gegenüber den einwertigen Basen vorhanden. Nach Ansicht des Vf. herrschte eine Bildungstemp. unter 500° (zwischen 350 u. 450°). (Tscherm. Mineral. u. Petrogr. Mitt. **38**. 277—88. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. II. 52—54. Ref. Adele Brauns.) Enszlin.

E. R. Stanley, *Ein bemerkenswertes Vorkommen von Biotitglimmer.* Der Biotit tritt in einem Titaneisengang von Radium Hill bei Olary auf u. enthält als Einschlüsse Rutilnadeln u. an der Oberfläche Carnotit. Nach der Behandlung mit HCl zeigt der Glimmer keine radioaktiven Eigenschaften mehr. (Trans. and proc. R. soc. of. S. Australia Adelaide **40**. 268—71. 1916. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 59. Ref. Erich Kaiser.) Enszlin.

J. Ginsburg, *Glimmer, seine Eigenschaften, Anwendung und Verbreitung in Rußland.* Betrachtung der russischen Glimmerlagerstätten vom techn. u. wirtschaftlichen Standpunkt u. Angabe von Analysen. (Materialien zur Kenntnis d. produktiven Kräfte Rußlands **23**. 1—128. 1920. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 61—62. Ref. P. Tschirwinsky.) Enszlin.

Walter Scutt, *Germanium in einem britischen Mineral.* Vf. teilt mit, daß sich *Ge* außer seinem bekannten V. im Argyrodit, Canfieldit u. Germanit, d. h. in Cu, Ag u. Fe-Sulfiden zufolge seiner Stellung im period. System vermutlich auch in Zn-Mineralien finden müßte u. untersucht daher verschiedene *Zn-Blenden* daraufhin, indem er sie Bogenlampenkohlen beimischt u. das Licht der Bögen mittels Gitterspektrographen untersucht. Zn-Blenden von Cornwall, Cumberland u. Derbyshire zeigen Spuren von Ga, In u. Tl, jedoch kein Ge; hingegen findet sich letzteres in einer grauen, nicht krystallisierten Blende von Wales aus einem alten Pb-Bergwerk (Aberystwyth). Vf. vergleicht die Spektren mit denen des Germanits u. schließt aus der Intensität der Ge-Linien, daß etwa 2—4$^0/_0$ Ge in dem Mineral, d. h. mehr als im Canfieldit, vorhanden sein müssen. (Philos. Magazine [7] **1**. 1007—09. London.) Frbu.

Gerald R. Mac Carthy, *Die Farben, welche von Eisen in Mineralien und Sedimenten hervorgerufen werden.* Reine Fe^{II}-Mineralien sind farblos u. zeigen im sichtbaren Teil des Spektrums keine Absorption. Doch sind dieselben so gut wie unbekannt. Reine Fe^{III}-Mineralien sind fahlrot oder gelb mit Ausnahme der intensiver gefärbten Oxyde. Die Silicate zeigen starke Absorption im Blau u. Violett. Wasserhaltige Fe^{II}-Fe^{III}-Mineralien sind blau u. durch andere färbende Bestandteile oft dunkelgrün. Sie haben eine starke Absorption im Gelb u. Rot. Eisengrün ist eine Mischung von blau u. gelb. Eisenpurpur ist eine Mischung von blau u. rot. Diese Eisenarten mischen sich in allen Verhältnissen. Die Färbung des blauen Tons wird durch blaue Fe-Verbb.

nicht durch organ. Substanzen hervorgerufen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] **12**. 17—36. Chapel Hill, N. C., Univ.) ENSZLIN.

A. Lacroix, *Vorläufige Bemerkung über einen in dem Departement Côte-d'Or entdeckten Aerolithen und anschließend Betrachtungen über die Einteilung und die Namengebung bei den Chondriten.* Die Chondrite teilt Vf. in drei Untergruppen ein. *Pyroxenchondrite* enthalten das gesamte Fe in Form von metall. Fe oder Sulfid. Der Pyroxen ist reine Enstatit. Die *Pyroxen-Peridotit-Chondrite* enthalten bei einem Reichtum an metall. Fe als Pyroxen den Bronzit, bei Fe-Armut den Hypersthen. Die dritte Untergruppe sind die *sideriferen Chondrite*, zu welchen der Chondrit von Molesme, Côte-d'Or, gehört. Derselbe enthält viel Ni-Fe von Silicaten u. Pyrrhotit umgeben. Die Silicate bestehen aus Bronzit, Clinobronzit, Olivin u. Spuren von Feldspat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1498—1500.) ENSZLIN.

F. L. Hess, *Neue und bekannte Mineralien aus dem Utah-Colorado Carnotitgebiet. Vanoxit* hat wahrscheinlich die Zus. $2\,V_2O_4 \cdot V_2O_5 \cdot 8\,H_2O$ u. bildet schwarze krystalline undurchsichtige Massen. Fundort: Paradox Valley, Col. *Rauvit* kommt in verwitterten Asphaltsandsteinen bei Temple Mountain, Emery Cy., Utah, in Form von mikrokrystallinen rötlichen Massen mit der Lichtbrechung $1{,}88 \pm 0{,}01$ u. der wahrscheinlichen Zus. $CaO \cdot 2\,UO_3 \cdot 6\,V_2O_5 \cdot 20\,H_2O$ vor. Weiter wurden noch *Metatorbernit, Zippeit* u. *Tyuyamunit* gefunden. (U. S. Geol.Surv. Bl. **750**. D. 1924. 3—78. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 40—41. Ref. H. SCHNEIDERHÖHN.) ENSZLIN.

E. V. Shannon, *Analysen und optische Eigenschaften von Amesit und Corundophilit von Chester, Massachusetts, und von chromhaltigen Chloriten von Californien und Wyoming.* (Proceed. M. S. Nat. Mus. **58**. 371—79. 1921. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 66—67. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

Fr. Slavík und **V. Veselý**, *Über „Aphrosiderit" von Ouvaly.* Der *Aphrosiderit* ist nur als eine Abart vom Thuringit zu betrachten. Der „Aphrosiderit" von Ouvaly füllt kleine Adern im Eisenkiesel aus u. gehört zu den Leptochloriten. (Casopis Narodniho Musea **1923**. 1—8. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 68—69. Ref. F. ULRICH.) ENSZLIN.

F. F. Grout, *Bemerkungen über Biotit.* Es wurden verschiedene Biotite, welche eine höhere Lichtbrechung β u. γ zeigen als normaler Weise angenommen wird, untersucht. Der Fe^{II}-Gehalt derselben ist nicht einmal besonders hoch. Die Werte für die Lichtbrechung sind allgemein höher anzunehmen, als dies bis jetzt geschehen ist. Rotorange u. orangegelbe Varietäten sind oft stark titanhaltig, aber auch Mn-haltige Biotite können rotbraun sein. Die D. schwankt mit dem Gehalt an Fe^{II}. (Amer. Mineralogist **9**. 159—65. 1924. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 57—58. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

Alfred Schoep, *Über die Identität des Chinkolobwits mit dem Sklodowskit.* Eine eingehende Unters. hat gezeigt, daß diese beiden Mineralien miteinander ident. sind. Chinkolobwit hätte als Namen die Priorität. Da sich aber bei Chinkolobwe gar keine U-Mineralien finden, schlägt Vf. vor, den Namen *Sklodowskit*, nach Frau CURIE-SKLODOWSKA, beizubehalten. (Ann. de la Soc. géol. de Belgique **48**. 303—06. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 43—44. Ref. BRAUNS.) ENSZLIN.

E. V. Shannon, *Diabantit, Stilpnomelan und Chalcodit von den Trappgebieten von Westfield, Massachusetts.* (Proceed. U. S. Nat. Mus. **57**. 397—403. 1920. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. II. 80—81. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

Johann Jakob, *Zur Kenntnis der Ekmanitminerale.* I. u. II. Zur Ermittlung der genauen chem. Zus. der Ekmanite wurden verschiedene Analysen angefertigt, aus denen sich einmal eine Zus. $8\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 5\,(Fe, Mn, Mg, Ca)O \cdot 5\,H_2O \cdot 2\,H_2O$ ergibt. Die D. ist 2,671. Die Lichtbrechung $\omega = 1{,}576$, $\varepsilon = 1{,}584$. Bei einem anderen Stück wurde die Zus. $8\,SiO_2 \cdot 6\,FeO \cdot 5\,RO \cdot 5\,H_2O$ gefunden, worin R = Mn, Mg, Ca bedeutet. Die D. beträgt 2,789, die Lichtbrechung $\omega = 1{,}670$ u. $\varepsilon = 1{,}581$.

Mit dem Übergang des zweiwertigen in das dreiwertige tritt prismat. Spaltbarkeit auf. (Schweiz. Mineralog. u. Petrograph. Mitt. **3**. 237—39. 1923. u. **4**. 51—55. 1924. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. II. 79—80. Ref. R. Brauns.) Enszlin.

E. S. Larsen, *Der sogenannte Fischerit von Roman Gladna, Ungarn.* Zwei als *Fischerit* angesprochene Stufen von Roman Gladna wurden in einem Fall als Planerit, in andern als Vashegyit bestimmt. Die amorphe Form des *Vashegyits* ist ident. mit dem *Evansit.* (Amer. Mineralogist **2**. 31—32. 1917. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 43.) Enszlin.

E. T. Wherry, *Die wahrscheinliche Identität des Fischerits mit dem Wavellit.* Das opt. Eigenschaften des Wavellits stimmen gut mit denen des Fischerits überein. Die einzige Analyse des letzteren wurde an sehr unreinem Material ausgeführt u. ist nicht maßgeblich. (Amer. Mineralogist **2**. 32. 1917. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 43. Ref. W. Eitel.) Enszlin.

Cl. S. Ross und **E. V. Shannon**, *Der sogenannte Genthit von Webster, North Carolina.* Das als *Genthit* bezeichnete Mineral der Nickelgrube Webster ist als Deweylit zu bezeichnen. (Amer. Mineralogist **10**. 444—45. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 85. Ref. W. Eitel.) Enszlin.

E. S. Larsen und **G. V. Brown**, *Gilpinit, ein neues Uranmineral von Colorado.* Das grünlich- bis kanariengelbe Mineral stammt von Gilpin Cy. Nach neueren Unterss. (E. S. Larsen u. H. Berman, Amer. Mineralogist **11**. 1—5. C. **1926**. I. 2180) ist es ident. mit Johannit. (Amer. Mineralogist **2**. 75—79. 1917. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 41—42. Ref. W. Eitel.) Enszlin.

E. S. Larsen, *Optischer Beweis, daß „Hydrogiobertit" ein Gemisch ist.* Der von Wells beschriebene *Hydrogiobertit* ist ein Gemenge von Hydromagnesit mit einem anderen Mineral geringerer Lichtbrechung. (Amer. Mineralogist **2**. 3. 1917. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 45. Ref. W. Eitel.) Enszlin.

Clarence S. Ross und **Earl v. Shannon**, *Der Ursprung, das Vorkommen, die Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften des Minerals Iddingsit.* Der *Iddingsit* bildet um die Olivine in Basalten eine dunkelbraune Schicht, welche durch metasomatische Umwandlung der letzteren entstanden ist. Nötig waren zu seiner B. Olivin geeigneter Zus., eine bestimmte Konz. von Mineralisatoren (W.) erhöhte Temp. u. Möglichkeit zur Oxydation. Die n. Zus. ist $MgO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3\,SiO_2 \cdot 4\,H_2O$, wobei Mg durch Ca u. Fe durch Al vertreten werden kann. (Proc. of the Unit. St. Nat. Mus. **67**. 1—19. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 73. Ref. A. Brauns.) Enszlin.

W. A. Waldschmidt, *Titanhaltiger Jefferisit von Westcliffe, Custer County, Colorado.* (Amer. Mineralogist **9**. 113—16. 1924. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 62—63. Ref. W. Eitel.) Enszlin.

W. Isküll, *Über die Beziehung des Kaolinits zu höheren Temperaturen.* Untersucht wurden 5 Kaoline. Die Entwässerungstemp. war 520—580°. Es wurde jeweils nach der therm. Behandlung der mit 10%ig. KOH in Lsg. gehende Anteil u. der zurückbleibende Rest untersucht. Im ungebrannten Kaolinit gehen Al_2O_3 u. SiO_2 im Verhältnis 1 : 2 in Lsg. Die Ergebnisse der Lsg. mit KOH lassen keinen Zweifel, daß bei dem bei 500—600° behandelten Prod. Al_2O_3 u. SiO_2 verbunden bleiben. Es wird das Anhydrit $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ gebildet. Beim weiteren Erhitzen zerfällt der Kaolinkern. Es läßt sich bis 1400° folgendes Schema aufstellen: $2\,H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \longrightarrow Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \longrightarrow Al_2O_3 + 2\,SiO_2 \longrightarrow Al_2O_3 \cdot SiO_2 \longrightarrow 3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$. Der Zerfall tritt etwa bei 900° auf, bei 940° bildet sich Sillimanit. Das Anhydrid $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ wird leicht durch Mineralsäuren zersetzt (2%ig. HCl in 4 Stdn. auf dem Wasserbad). (Trans. of the Ceramic Research Inst. of Leningrad **2**. 23—27. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. II. 18—19. Ref. P. Tschirwinsky.) Enszlin.

E. V. Shannon, *Bemerkung über Leuchtenbergit von Philipsburg, Montana.* (Amer. Mineralogist **8**. 8—10. 1923. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 78—79. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

E. V. Shannon, *Chromfarbener Margarit von Montgomery County, Maryland.* Der *Margarit* kommt in dunkelschokoladebraunen Serpentin als tief smaragdgrünes, perlmutterglänzende Mineral vor. Es hat die Zus. 30,74 SiO_2; 50,24 Al_2O_3; 0,72 Cr_2O_3; 10,68 CaO; 2,70 MgO u. 4,90 H_2O mit der Lichtbrechung $\alpha = 1{,}625$, $\beta = 1{,}633$ u. $\gamma = 1{,}635$. (Amer. Mineralogist **9**. 194—95. 1924. N. Jahrb. f. Mineral Abt. A **1926**. II. 62. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

E. S. Larsen, *Massicotit und Lithargit, die zwei Modifikationen des Bleimonoxyds.* Die natürliche Bleiglätte besteht aus zwei Modifikationen, einer gelben rhombischen u. in den äußeren Partien einer roten tetragonalen. Letztere wird *Massicotit* u. erstere *Lithargit* benannt. Der eine stellt ein Umwandlungsprod. des andern dar. Lithargit ist opt.-positiv mit starker Doppelbrechung. Die mittlere Lichtbrechung beträgt $2{,}61 \pm 0{,}04$. Massicotit ist nahezu einachsig opt. negativ mit sehr starker Doppelbrechung. (Amer. Mineralogist **2**. 18—19. 1917. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 41. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

E. S. Larsen, *Ist Partschinit eine selbständige Spezies?* Ein Partschinit aus den Goldsanden von Olipian, Transylvanien, erwies sich als ein dem Spessartin nahe stehender Granat mit $n = 1{,}787 \pm 0{,}003$. Wahrscheinlich handelt es sich dabei nur um verzerrte Granatkrystalle. (Amer. Mineralogist **2**. 20. 1917. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. II. 44.) ENSZLIN.

S. G. Gordon, *Penroseit und Trudellit: Zwei neue Mineralien.* In den Silbergruben von Colquechaca wurde ein abgerolltes Erzstück, welches neben Limonit u. Cerussit ein bleigraues, undurchsichtig metallglänzendes Mineral mit der Härte 3 u. der D. 6,93 enthielt, gefunden. Es ist rhombisch krystallisiert u. hat die Zus. $PbSe \cdot Cu_2S \cdot 3\,(Ni, Co)Se_3$. Vf. nennt es *Penroseit.* Derselbe ist leicht schmelzbar. Der *Trudellit* wurde in der Provinz Tarapaća, Chile, zusammen mit Gips u. Pickeringit als glasglänzendes, bernsteingelbes Mineral mit der Härte 2,5, der D. 1,93 u. der Zus. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 4\,AlCl_3 \cdot 4\,Al(OH)_3 \cdot 30\,H_2O$ gefunden. Er krystallisiert trigonal, ist opt. einachsig negativ. Für gelbes Hg-Licht ist $\varepsilon = 1{,}495$ u. $\omega = 1{,}560$ (je $\pm$ 0,005). Er ist sehr zerfließlich; beim Lösen in W. wird ein Teil der Tonerde ausgefällt. (Proceed. Acad. Nat. Sci. Philad. **77**. 317—24. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 37—38. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

E. S. Larsen, *Beweis, daß Priceit eine besondere Mineralart ist.* Es werden zwei Priceite von Oregon u. von Kleinasien in ihren chem. u. physikal. Eigenschaften mit dem Colemanit verglichen. Erstere haben die Zus. $5\,CaO \cdot 6\,B_2O_3 \cdot 9\,H_2O$, sind triklin mit der Lichtbrechung $\alpha = 1{,}572$, $\beta = 1{,}591$, u. $\gamma = 1{,}594$ (je $\pm$ 0,003) u. haben die D. 2,26—2,48. Letzterer hat die Zus. $2\,CaO \cdot 3\,B_2O_3 \cdot 5\,H_2O$, ist monoklin mit $\alpha = 1{,}586$, $\beta = 1{,}592$ u. $\gamma = 1{,}614$ u. hat die D. 2,42. (Amer. Mineralogist **2**. 1—3. 1917. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 44. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

C. W. Carstens, *Prochlorit von Dragset.* Der *Prochlorit* ist durch metamorphe Umwandlung aus einem Basaltgestein entstanden. (Mineralvorkommen im Trondhjemgebiet Norsk Geol. tidskrift **8**. 140—42. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 74. Ref. R. BRAUNS.) ENSZLIN.

A. Ginsberg und **Chr. Nikogossian**, *Über den künstlichen Ramsayit.* Durch Zusammenschmelzen eines der Formel $Na_2Si_2Ti_2O_9$ entsprechenden Gemisches von SiO_2, TiO_2 u. Na_2CO_3 erhält man eine schwarze, sehr spröde, krystallin. M. mit der D. 3,37 Härte 5,5 u. dem F. 618—630°, welche dem natürlichen Ramsayit sehr ähnlich ist. Auch ein Ca-Ramsayit, welcher einen viel höheren F. hat, wurde dargestellt. (Bl. du Com. géol. Leningrad **43**. 397—408. 1924. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 28. Ref. P. SCHIRWINSKY.) ENSZLIN.

E. V. Shannon, *Der gegenwärtige Stand des Minerals Remingtonit.* Das von Booth als wasserhaltiges $CoCO_3$ beschriebene Mineral ist gar kein solches. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um eine durch Co angefärbte Serpentinsubstanz oder auch um einen Co-Garnierit. (Amer. Mineralogist **9**. 208. 1924. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 85—86. Ref. W. Eitel.) Enszlin.

Franz Raaz, *Zur Frage der Sillimanitumwandlung.* Vf. hat die Volumänderungen beim Erhitzen des Sillimanits untersucht u. durch Best. der D. des geglühten Minerals festgestellt, daß bis nahe 1400° weder ein Zerfall noch eine Modifikationsänderung eintritt. Beim Erhitzen auf 1600—1700° wird er in eine porzellanartige M. verwandelt u. seine D. war von 3,247 auf 2,950 gesunken unter B. von Mullit u. Glas. Dies Ergebnis steht im Widerspruch mit den Unterss. von Peck, welcher beim Andalusit bei der Umwandlung in Mullit u. Glas eine Zunahme der D. beobachtet hat. (Tscherm. Min. u. petrogr. Mitt. **38**. 583—90. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 11. Ref. R. Brauns.) Enszlin.

E. D. Mountain, *Smithsonit von den Rhodesia Broken Hill Mines.* Das Mineral besteht zu 97,34% aus $ZnCO_3$, hat die Härte 4—4,5, die D. 4,398 u. ist farblos, durchscheinend mit der Lichtbrechung $\varepsilon_{Na} = 1,6212$ u. $\omega_{Na} = 1,8485$. (Mineral. Magazine **21**. 51—54.) Enszlin.

F. F. Grout und **G. A. Thiel**, *Bemerkungen über Stilpnomelan.* Es wurden verschiedene Stilpnomelane von Animiki untersucht. Sie sind in Farbe u. der glimmerartigen Natur mit den Chloriten verwandt, aber chem. weitgehend von ihnen verschieden. Die Stücke dieser Lagerstätten enthalten weniger H_2O u. mehr K_2O als die n. Stilpnomelane. (Amer. Mineralogist. **9**. 228—31. 1924. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. II. 81—83. Ref. W. Eitel.) Enszlin.

W. F. Foshag und **E. T. Wherry**, *Bemerkungen über die Zusammensetzung von Talk.* Der Talk gibt über konz. H_2SO_4 nur 0,5% H_2O ab, bei Rotglühhitze entweichen 4,04% ohne daß die Homogenität beeinflußt würde. Im ursprünglichen Zustand ist $\alpha = 1,540—1,545 \pm 0,005$ u. $\beta = \gamma = 1,575—1,585 \pm 0,003$. Das Verhältnis $MgO : H_2O = 3 : 1$ oder $3 : 2$ wird gewöhnlich nicht unterschritten. Die Einlagerung des W. in dem Raumgitter erfolgt nach der Spaltbarkeitsebene. *Gavit* u. *Pikrosmin* sind dem Talk durchaus analog u. als selbständige Mineralien zu streichen. (Amer. Mineralogist **7**. 167—71. 1922. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. II. 83—84. Ref. W. Eitel.) Enszlin.

E. S. Larsen, *Die wahrscheinliche Identität des Uranothallits und Liebigits.* Die opt. Eigenschaften des *Uranothallits* sind dieselben wie die des *Liebigit.* Die andere Zus. des letzteren dürfte auf einem Analysenfehler beruhen. Die Zus. des Uranothallits ist $2 CaO \cdot UO_2 \cdot 3 CO_2 \cdot 10 H_2O$. (Amer. Mineralogist **2**. 87. 1917. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 44. Ref. W. Eitel.) Enszlin.

C. E. Tilley, *Einige mineralogische Umwandlungen in krystallinen Schiefern.* Es werden die Mineralumwandlungen in krystallinen Schiefern unter dem Einfluß chem. u. physikal. Faktoren behandelt u. zwar werden dieselben an umgewandelten Peliten, Muskovit-Biotit- u. Almandin Biotit-Schiefern, Chlorit-, Staurolithgesteinen verfolgt u. die Entstehung der Biotite u. Almandine besprochen. (Mineral. Magazine **21**. 34—46. Cambridge, Sedgviek Museum.) Enszlin.

C. E. Tilley, *Über Granat in pelitischen Kontaktzonen.* (Vgl. vorst. Ref.) In der Kontaktzone von krystallinen Schiefern finden sich nur sehr selten Granate, immer Almandine, welche eine weitgehende Zersetzung erkennen lassen. Es scheint sich Kalifeldspat zu bilden. (Mineral. Magazine **21**. 47—50.) Enszlin.

A. Twalschrelidse, *Walkerde und einige Lagerstätten in Georgien.* Die Walkerde tritt in mächtigen Lagern in den Jura-, Kreide- u. Tertiärformationen auf. Ihr V. ist meist an vulkan. Massive gebunden, so daß angenommen wird, daß die Walkerde aus vulkan. Prodd. gebildet wurde. Ihre Zus. ist etwa: 49,22 SiO_2, 16,61 Al_2O_3,

2,46 Fe_2O_3, 0,44 FeO, 3,77 CaO; 4,22 MgO; H_2O (110°) 16,12; H_2O (über 110°) 6,46. Die adsorbierende Kraft auf rohes Paraffin beträgt 40 Gew.-Teile Paraffin auf 1 Teil Walkerde, sie ist nur wenig stärker als die von Ton, Laumontit, Gips usw. (Bl. de l'Univers. de Tiflis **3**. 329—40. 1923. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. II. 110—1. Ref. P. Tschirwinsky.) Enszlin.

W. E. Tarassenko, *Über einige krystallinische Schiefer aus dem Kriwoi-Rog-Eisenerzrevier.* (Acta Universitatis Voronegiensis **1**. 265—89. 1925. Woronesch. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 100—102. Ref. P. Tschirwinsky.) Enszl.

M. Rozsa, *Die Entstehung des Dolomits vom Gesichtspunkte der Sedimentation primären Magnesiumcarbonats.* Besprechung der Verss. Links u. a. u. Übertragung derselben auf die sedimentäre Dolomitbildung entweder durch direkte Fällung der Mischcarbonate bei Anwesenheit von CO_2 oder durch Umwandlung organogener u. minerogener Kalke, oder durch Umwandlung unter Druck in größeren Erdtiefen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A **1926**. 217—33.) Enszlin.

Adele Brauns und **R. Brauns**, *Tropfsteine aus dem Botanischen Garten der Universität Bonn.* Die Tropfsteine bestehen aus reinem Kalk, sind mikrokrystallin u. waren beim Sammeln zum Teil noch weich. Das $CaCO_3$ scheint erst mit fortschreitendem Alter, auch in den Fossilien grobkrystallin zu werden. Es wird ein Einfluß der Temp. des Gehalts an CO_2 u. W. der Höhenluft auf die Krystallisationsgeschwindigkeit vermutet. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A **1926**. 234—36.) Enszlin.

Hironao Nishihara, *Entdeckung von lithographischem Stein in der Mandschurei.* Bei Dairen, Mandschurei, wurde ein Kalk entdeckt, welcher zu lithograph. Zwecken sehr geeignet sein soll. Er hat gegenüber den deutschen Steinen den Vorteil der höheren D. (2,7 gegen 2,42), wodurch die Farbe nicht so tief eindringt, u. der etwas größeren Härte (4—4,5 gegen 4). Seine Farbe ist schwach blauoliv. Er besteht aus etwa 0,003 mm großen Calcitkrystallen. (Engin. Mining Journ. **122**. 100. Dairen, Mauchuria.) Ensz.

Douglas G. H. Wright, *Das Red-Lake Goldgebiet.* Vf. gibt einen Überblick über die B. u. den wirtschaftlichen Wert der *Gold*-Lagerstätten am Red-Lake in Ontario. (Engin. Mining Journ. **122**. 15—20. Red-Lake, Ontario.) Rakow.

Jerónimo Angli, *Zusammensetzung, Ursprung und Synthese des Petroleums. Das argentinische Problem.* Zusammenfassender Vortrag. (Anales Asoc. Quim. Argentina **14**. 39—61.) Spiegel.

A. F. von Stahl, *Über einige weniger bekannte Erdölvorkommen Rußlands.* Die Ölfundorte der Kertsch-Halbinsel des Wolgagebietes, der Insel Tscheleken, des Ferghanagebietes, des Baikalsees, der Insel Sachalin u. a. sind noch wenig oder überhaupt nicht geolog. untersucht, so daß über deren wirklichen Wert ein Urteil nicht gefällt werden kann. (Petroleum **22**. 771—73.) Friedmann.

F. W. Clarke, *Die Zusammensetzung der Fluß- und Seewässer der Vereinigten Staaten.* Es wird der Vorschlag gemacht, daß die Wasseranalysen in Ionenform einmal in Gewichtsteilen auf 1 Million Teile W. u. als %-Gehalt auf feste Substanz angegeben werden. Die Durchschnittszahlen der in Fluß- u. Seewässern der Vereinigten Staaten gelösten Substanz betragen: 33,40 CO_3; 15,31 SO_4; 7,44 Cl; 1,15 NO_3; 19,36 Ca; 4,87 Mg; 7,46 Na; 1,77 K; 0,64 $(Fe, Al)_2O_3$ u. 8,60 SiO_2. (U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. **135**. 199 Seiten. 1924. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 122. Ref. H. Schneiderhöhn.) Enszlin.

E. O. Hovey, *Ein neuer Meteorit von Johnstown, Weld County, Colorado.* Der Meteorit fiel am 6./7. 1924 in verschiedenen Stücken. Nach der Analyse ist 97,02% Silicat, 1,48% Chromit, 0,62% Troilit u. nur 0,88% Fe. Das letztere wiederum ist sehr arm an Ni. Der Stein gehört in die Gruppe der MgO-reichen Chladnite. (Amer. Mus. Novitates Nr. **203**. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 89—91. Ref. W. Eitel.) Enszlin.

Adele Brauns und **R. Brauns**, *Über die Kalkeinschlüsse in der Basaltlava von Mayen.* (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A **1926**. 237—39.) Enszlin.

D. Organische Chemie.

A. E. van Arkel und **J. H. de Boer**, *Über die Polarisation der Wasserstoffatome in organischen Verbindungen.* Vff. besprechen die Tatsachen, daß eine Häufung von H-Atomen an einem C-Atom eine Erhöhung der Mol.-Refr., eine Erniedrigung des $\sqrt{a}$-Wertes der van der Waalsschen Gleichung u. eine Erhöhung des Mol.-Volumens von Isomeren bedingt. Dieses Verh. läßt sich mit der Annahme von negativem H gut deuten; er erfüllt also in diesen Verbb. die Rolle eines Halogens. Die Bindung der H-Atome nehmen Vff. als heteropolar an. (Ztschr. f. physik. Ch. **122**. 101—12. Eindhoven, Lab. d. N. V. Philips Glühlampenfabriken.) Raecke.

Otto Roelen, *Über die Verbrennung von Methan zu Formaldehyd.* Literaturzusammenstellung. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 111—116. 1925. Sep.) Fried.

A. Kirrmann, *Über 1-Äthylenkohlenwasserstoffe.* Vf. hat gefunden, daß die Rk. $RMgBr + Br\cdot CH_2\cdot CH:CH_2 = R\cdot CH_2\cdot CH:CH_2 + MgBr_2$, welche bisher fast ausschließlich auf aromat. Organomagnesiumverbb. angewendet worden ist, ganz allgemein zur Darst. von *Äthylen-KW-stoffen* mit endständiger Doppelbindung dienen kann u. vorzügliche Ausbeuten liefert. Man läßt die RMgBr-Lsg. in die äth. Allylbromidlsg. tropfen, kocht eine Stde., versetzt mit W. usw. Im Falle des Pentens ersetzt man den Ä. vorteilhaft durch Propyläther u. dest. nach beendigter Rk., ohne das $MgBr_2$ zu beseitigen, das Penten heraus. Man erhält die höchste Ausbeute, wenn man das zur Verfügung stehende C_2H_5MgBr nach Job u. Reich (Bull. Soc. Chim. de France [4] **33**. 1414; C. **1924**. I. 1655) quantitativ bestimmt u. die genau entsprechende Menge C_3H_5Br anwendet. Die Konst. des Pentens wurde wie folgt sichergestellt: 1. Mit Br entsteht ein Dibrompentan, welches mit Zinkstaub das Penten zurückliefert. 2. Hydrierung liefert n-Pentan (Kp. 36,5—36,8°, $D.^{18}$ 0,625, $n^{18} =$ 1,3589). 3. Das Dibromid gibt mit alkoh. KOH ein echtes Acetylen (Cu- u. Ag-Fällung). 4. Man erhält auch bei sorgfältigster Dest. kein höher sd. Prod.: Abwesenheit von Penten-(2). 5. Dasselbe Penten entsteht aus 2-Brompenten-(1) u. Na (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 671; C. **1926**. I. 1960). 6. Ein Vorlauf vom Kp. 29—30° gibt dasselbe Dibromid: Abwesenheit eines verzweigten KW-stoffs. 7. Aus C_3H_5Br u. CH_3MgBr entsteht analog Buten-(1) (Dibromid vom $Kp._{760}$ 165—166°). — Dargestellt wurden: *Penten-(1)*, $Kp._{767}$ 30,5—31°, $D.^{21}$ 0,641, $n^{21} = 1,3714$. — *Dibromid*, $Kp._{760}$ 184° (korr.), $Kp._{12}$ 68°, $D.^{18}$ 1,668, $n^{21} = 1,5088$. — *Hexen-(1)*, $Kp._{760}$ 62°, $D.^{18}$ 0,684. — *Dibromid*, $Kp._{11}$ 82—83°, $D.^{19}$ 1,592, $n^{19} = 1,5012$. Gibt mit alkoh. KOH ein Monobromhexen u. dieses mit Na ein echtes Acetylen. — *Hepten-(1)*, $Kp._{760}$ 92—93°, $D.^{19}$ 0,700, $n^{19} = 1,4000$. — *Dibromid*, $Kp._{12}$ 98—99°, $D.^{19}$ 1,509, $n^{19} = 1,5020$. — *Octen-(1)*, $Kp._{760}$ 121—122°, $D.^{19}$ 0,716, $n^{19} = 1,4085$. — *Dibromid*, $Kp._{14}$ 116—118°, $D.^{19}$ 1,453, $n^{19} = 1,4961$. — Das zur Darst. des Octens nötige *n-Amylbromid* wurde aus $n\text{-}C_4H_9MgBr$ u. $CH_2Cl\cdot OCH_3$ gewonnen. Man erhält zunächst *Methoxypentan*, $C_4H_9\cdot CH_2\cdot OCH_3$, Kp. 99—100°, $D.^{19}$ 0,767, $n^{19} = 1,3855$, welches mit HBr behandelt wird. — Die 1-Olefine sd. im Gegensatz zu den 2-Olefinen tiefer als die entsprechenden Paraffine, ähnlich wie die echten Acetylene tiefer sd. als ihre Isomeren. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 988—91.) Lindenbaum.

Wilbur A. Lazier und **Homer Adkins**, *Die Bildung von Kohlendioxyd aus Alkoholen.* Vff. untersuchen die B. von CO_2 bei der katalyt. Zers. von *A.*, *n-Propylalkohol*, i-Propylalkohol, *n-Butylalkohol* u. i-Butylalkohol an *ZnO* in Abhängigkeit von der Menge des Katalysators, der Temp., dem W.-Gehalt des Alkohols u. der Herst. u. therm. Vorbehandlung des ZnO. Ggw. von W. erniedrigt die Aktivität des Katalysators u. erhöht das Verhältnis von CO_2 u. H_2 zu C_2H_4. Steigerung der Reaktionstemp.

vergrößert, vorheriges starkes Erhitzen des Katalysators setzt die CO_2-Ausbeute erheblich herab, von der Menge des Katalysators ist sie unabhängig. Stets wird eine dem CO_2-Vol. entsprechende Menge harziger Bestandteile, bei Ggw. von W. auch etwas gesätt. KW-stoffe gebildet; das Destillat ist schwach sauer. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die B. von CO_2 aus A. auf der weiteren Dehydrogenation des zunächst entstandenen Acetaldehyds zu Keten beruht, das durch Rk. mit benachbarten adsorbierten Aldehydmoll. in CO_2 u. ungesätt. KW-stoffe oder durch Rk. mit W. in Essigsäure übergeht. Mit zunehmendem W.-Gehalt des Alkohols nimmt die Acidität des Destillats zu, mit wachsendem Mol.-Gew. des Alkohols, entsprechend der Unbeständigkeit der höheren Ketene, die CO_2-Ausbeute ab. Aus Isopropylalkohol wird kein CO_2 gebildet. An erhitztem *TiO_2* entstanden aus A. u. Butylalkohol gleichfalls einige % CO_2. Acetaldehyd gab an einem *Fe_2O_3*-Katalysator bei 400° 40%, an reduziertem Ni kein CO_2. (Journ. Physical Chem. **30**. 895—98. Madison [Wis.].) KRÜGER.

Marcel Lépingle, *Beitrag zur Kenntnis der isomeren Brombutene.* II. Mitt. (I. vgl. S. 737.) Nach BAUDRENGHIEN (Bull. Soc. Chim. Belgique **31**. 160; C. **1923**. I. 191) entsteht aus Methylvinylcarbinol, $CH_2:CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, u. HBr nicht das entsprechende Bromid, sondern hauptsächlich das Gemisch der beiden stereoisomeren Crotylbromide, $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2Br$. Vf. hoffte, durch Zusatz von A. sofort nach beendeter Rk. die weitere Isomerisierung vermeiden u. die Bromide in Form ihrer azeotrop. Gemische mit A. durch Dest. trennen zu können. Das Br ist indessen so beweglich, daß es gegen OC_2H_5 ausgetauscht wird. Man erhält *Methylvinylcarbinoläthyläther*, $CH_2:CH\cdot CH(OC_2H_5)\cdot CH_3$, u. die beiden stereoisomeren *Crotyläthyläther*, $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2(OC_2H_5)$.

V e r s u c h e. Wss. Lsg. von Methylvinylcarbinol wird bei 0° mit HBr gesätt., nach einigem Stehen 3 Stdn. gekocht, Prod. mit W. gewaschen, getrocknet, mit absol. A. dest., bis eine Probe durch W. nicht mehr getrübt wird, Destillat mit wirksamer Kolonne fraktioniert. Nach 10 Touren ergaben sich außer einem bedeutenden Vorlauf (azeotrop. Gemisch C_2H_5Br-A.) 3 Hauptfraktionen: 1. $Kp._{760}$ 68,8—69,0°, $D.^{15}_4$ 0,7837, $n_D^{14,4} = 1,3862$. — 2. $Kp._{760}$ 76,2—76,4°, $D.^{15}_4$ 0,8213, $n_D^{17,4} = 1,3865$. — 3. $Kp._{760}$ 77,4—77,6°, $D.^{15}_4$ 0,7973, $n_D^{17,3} = 1,3756$. Von diesen azeotrop. Gemischen lassen sich die beiden ersten mit W. glatt zerlegen, während das dritte mit W. ein homogenes Gemisch gibt. Letzteres wird nochmals dest. u. aus der Fraktion 74,5—78,5° (748 mm) W. u. A. als ternäres Gemisch mit CS_2 entfernt (vgl. GHYSELS, Bull. Soc. Chim. Belgique **33**. 67; C. **1924**. I. 2240). So liefern obige 3 azeotrop. Gemische Verbb. mit folgenden Konstanten: 1. $Kp._{760}$ 76,65°, $D.^{20}_4$ 0,7706, $n_D^{17,4} = 1,3908$. — 2. $Kp._{760}$ 100,3°, $D.^{20}_4$ 0,7908, $n_D^{19,0} = 1,4050$. — 3. $Kp._{760}$ 100,45°, $D.^{20}_4$ 0,7846, $n_D^{20,3} = 1,4040$. Analysen, kryoskop. Mol.-Gew.-Bestst. in Eg. u. Bromzahlen stimmen sämtlich auf *$C_6H_{12}O$* mit 1 ⊨, entsprechend obigen Formeln. — Die 2. u. 3. Verb. sind cis-trans-Isomere, denn sie geben mit Br in Chlf. dasselbe *Dibromid*, $CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2(OC_2H_5)$, $Kp._{15,5}$ 95,1—95,6°, $D.^{20}_4$ 1,6089, $n_D^{18,7} = 1,4959$, die 1. Verb. dagegen ein anderes *Dibromid*, $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH(OC_2H_5)\cdot CH_3$, $Kp._{17}$ 95°, $D.^{20}_4$ 1,641, $n_D^{19,9} = 1,4982$. Beide Dibromide werden von HBr gespalten in C_2H_5Br u. *1,2,3-Tribrombutan*, $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3$ (vgl. DELABY, C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 589; C. **1923**. III. 924). Damit sind die Formeln der Äthyläther einwandfrei bewiesen. Da die Verb. vom Kp. 100,3° eine etwas geringere Mol.-Refr. besitzt als die vom Kp. 100,45°, so ist sie nach der Regel von CHAVANNE (vgl. 1. Mitt.) als die cis-Form, die andere als die trans-Form aufzufassen. — In ähnlicher Weise hat Vf. den *Allyläthyläther* dargestellt. Kocht man Allylbromid mit absol. A., so erhält man bei nachfolgender Dest. allerdings nur das azeotrop. Gemisch Allylbromid-A. vom $Kp._{750}$ 62,9° (korr.), welches gut zur Reindarst. des Allylbromids dienen kann. Erhitzt man aber die Komponenten 48 Stdn. im Rohr auf 100°, so bilden sich zwei Schichten. Die obere liefert bei der Rektifizierung erst ein Gemisch von C_2H_5Br u. Ä., darauf ein azeo-

trop. Gemisch vom $Kp._{747}$ 60,5° u. dieses mit W. Allyläthyläther, Kp. 63—65°, $D.^{20}{}_4$ 0,764, $n_D{}^{22,5} = 1,3880$. Die untere Schicht sd. zwischen 60 u. 115° u. ist mit W. mischbar. — Analog hat **Lambrette** aus tert.-Butylbromid u. CH_3OH Methyläther u. *tert.-Butylmethyläther* erhalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 864—73. Brüssel, Univ.) LINDENBAUM.

R. Lespieau, *Über die Darstellung von echten Acetylenalkoholen aus der gemischten Dimagnesiumverbindung des Acetylens.* Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. **1925**. I. 947. **1926**. I. 3019. Nachzutragen ist: Zur Darst. der *echten Acetylenalkohole* mit der Gruppierung CH ⋮ C·C(OH)< verfährt man zunächst, wie l. c. angegeben, bringt aber nur 0,3 Mol. Aldehyd oder Keton pro Atom Mg zur Einw., weil bei der Lsg. von Mg in äth. C_2H_5Br-Lsg. höchstens 60% C_2H_5MgBr entstehen. Außer den gewünschten Alkoholen (halbseitige Rk.) bilden sich auch Glykole (zweiseitige Rk.). Die Isolierung der Alkohole gelingt in manchen Fällen durch Vakuumdest. Wenn sich jedoch das Glykol zu leicht zers., so treibt man den Alkohol mit Dampf über u. extrahiert ihn aus dem Destillat mit Ä. Im Falle des Benzaldehyds erhitzt man das Gemisch im Paraffinbad auf 170° u. nimmt nun aus dem Bad heraus; das sich zersetzende Glykol entwickelt genügend Wärme, um den Alkohol langsam überzutreiben. Ausbeuten bis zu 25% des angewandten Aldehyds oder Ketons. — Bzgl. des Reaktionsverlaufs könnte man annehmen, daß die Alkohole ihre B. der Verb. CH ⋮ CMgBr verdanken. Vf. ist jedoch der Ansicht, daß auch sie aus der Verb. BrMgC ⋮ CMgBr herrühren. Denn erstens vermindert sich die Ausbeute an Alkohol stark, wenn man mehr Aldehyd oder Keton einwirken läßt; zweitens bildet sich aus der Mg-Verb. des Pentamethylendibromids u. 2,3-Dibrompropylen reichlich die Verb. $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CBr:CH_2$ (kurzes Ref.), nicht aber die Verb. $CH_2Br\cdot[CH_2]_5\cdot CBr:CH_2$. — Außer den l. c. beschriebenen Alkoholen wurden dargestellt: *CH ⋮ C·CH(OH)·CH*$_3$. Aus Acetaldehyd. Kp. 106,5—107,5°, $D.^{20}$ 0,8858, $n_D{}^{20} = 1,4265$ (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 113). — *CH ⋮ C·CH(OH)·CBr:CH*$_2$. Aus Bromacrolein; durch Dampfdest. isolieren. $Kp._{17}$ 78—79°, $D.^{18}$ 1,501, $n_D{}^{18} = 1,5135$. Verharzt mit w. 10%ig. Laugen. — *CH ⋮ C·C(OH)(CH*$_3$*)*$_2$. Aus Aceton. Kp. 103—105°, F. —3,5 bis —3°, $D.^{15,5}$ 0,8637, $n_D{}^{15,5} = 1,4242$ (vgl. SCHEIBLER u. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2903; C. **1922**. III. 1195). — *CH ⋮ C·CH(OH)·C*$_6$*H*$_5$. Aus Benzaldehyd. $Kp._{18}$ 114—115°, $D.^{18,5}$ 1,053, $n_D{}^{18,5} = 1,548$. — Sämtliche Alkohole fällen in wss. Lsg. ammoniakal. Ag-Lsg., das Hg-Reagens von JOHNSON u. EWEN (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 469; C. **1926**. I. 3046) u. mit Ausnahme des Acetonderiv. auch ammoniakal. CuCl-Lsg. u. alkoh. $AgNO_3$-Lsg. — Der Aldehyd $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CHO$ reagiert wie die anderen, aber der Aldehyd $CH_2Br\cdot CBr_2\cdot CHO$ liefert — unter Verlust von 2Br — hauptsächlich obigen Alkohol CH ⋮ C·CH(OH)·CBr : CH_2. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 991—94.) LINDENBAUM.

C. A. Taylor und **Wm. H. Rinkenbach**, *Äthylenglykol.* Vf. gibt eine ausführliche Zusammenstellung der physikal. Eigenschaften des Äthylenglykols. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 676—78. Pittsburgh, Pa.) BRAUNS.

F. Raschig, *Die Konstitution der Aldehyd- und Ketonbisulfitverbindungen.* (Vorl. Mitt.) Kurzer Auszug aus einer früheren Arbeit (S. 1258.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 859—65.) LINDENBAUM.

Hans Tropsch und **Otto Roelen**, *Über die Abscheidung von Paraformaldehyd aus formaldehydhaltigen Gasen.* Bei Ausschluß jeglicher Verunreinigungen ist es nicht unmöglich, konz. HCHO-Gas auch bei gewöhnlicher Temp. durch Glasröhren fortzuleiten, ohne daß ein Beschlagen der Wände eintritt. — Daß Stoffe, wie α-Methylnaphthalin, Nitrobenzol, Pyridin u. a. die Abscheidung von Paraformaldehyd aus formaldehydhaltigen Gasen fördern, deutet daraufhin, daß es sich hier um katalyt. Vorgänge handelt. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 175—77. 1925. Sep.) FRIED.

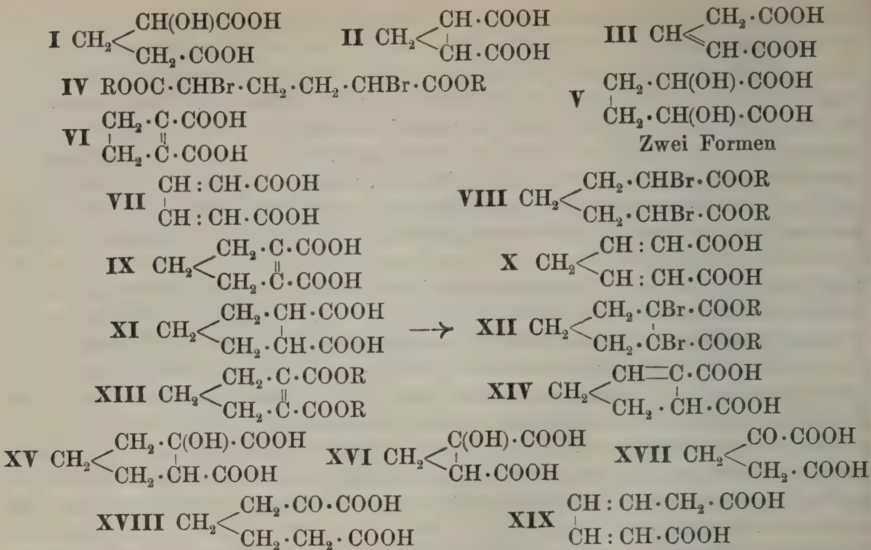
Albert Jaeger, *Über Ameisensäurebildung bei der Elektrolyse wässeriger Salzlösungen oberhalb der kritischen Temperatur.* Es sollte festgestellt werden, ob eine

Elektrolyse wss. Salzlsgg. oberhalb des krit. Punktes möglich wäre, u. ob durch den entwickelten Wasserstoff eine kathod. Red. von CO oder CO_2 zu HCOOH, CH_3OH oder zu ähnlichen Prodd. eintritt. Soda- u. Na-Bicarbonatlsg. wurden bei 400° elektrolysiert; in beiden Fällen trat HCOOH deutlich nachweisbar auf. Verss., CO u. CO_2 derartig zu reduzieren, daß im Autoklaven alkal. Elektrolyten diese Gase unter hohem Druck aufgepreßt wurden u. dann der Strom geschlossen wurde, verliefen negativ, weder HCOOH noch Prodd. weitergehender Red. wurden erhalten. — Ein Vers., bei welchem die Kohlenanode mit einem Diaphragma umgeben war u. als Elektrolyt Na-Borat benutzt wurde, ergab so geringe Mengen HCOOH im Vergleich zu der bei anderen Verss. erhaltenen Mengen, daß man annehmen darf, daß die HCOOH sowohl durch anod. Oxydation der Kohle als auch durch kathod. Red. der Oxyde des C entstanden ist. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 201—06. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

Hans Tropsch und **Alexander v. Philippovich**, *Über die Druckerhitzung von Formiatlösungen.* Während bei 175° die Alkali- u. Erdalkaliformiate der Druckerhitzung widerstehen, konnte gezeigt werden, daß Na-Formiat in wss. Lsg. beim Erhitzen auf 340—400° in Na-Carbonat u. H_2 zerfällt, u. daß die Rk. umkehrbar ist. Ca-Formiat zersetzt sich in anderer Richtung, möglicherweise so, daß es primär in $CaCO_3$ u. HCOH zerfällt; letzteres kann in CO u. H_2 zerfallen, was das Auftreten der großen CO-Mengen bei der Druckerhitzung erklären würde. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 103—06. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

Walter Krönig, *Über die Wärmezersetzung von Metallacetaten.* Vf. bringt die diesbezgl. Literaturzusammenstellung unter Berücksichtigung der therm. Zers. der reinen Acetate u. der katalyt. Spaltung der Essigsäure bezw. ihres Anhydrids durch Metalle u. Metalloxyde, in der Annahme, daß sich bei der Einw. der zweiten Art meistens intermediär die Acetate bilden. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 116—24. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

Albert Hassell und **Christopher Kelk Ingold**, *Die Bedingungen, denen die Bildung ungesättigter und cyclischer Verbindungen aus halogenierten offenkettigen Derivaten unterliegt.* VIII. *Produkte, welche sich von der Pimelinsäure herleiten. Eine Anwendung von Bischoffs dynamischer Hypothese.* (VI. vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 387; C. **1925**. I. 1974.) α-Halogenderivv. zweibasischer Säuren liefern mit Alkali entweder eine Oxysäure (I), eine Ringsäure (II), eine ungesätt. Säure **III** oder ein Gemisch. Bei geringen Mengen von **III** lassen sich aus dem Verhältnis **I**:**II** Rückschlüsse auf die Leichtigkeit der Ringbildung ziehen. αα'-Dihalogenadipinsäureester (**IV**) geben mit Alkali geringe Mengen einer Cyclobutansäure **VI** neben viel Muconsäure **VII** u. der Oxysäure **V**. *αα'-Dibrompimelinester* (**VIII**) zeigt eine wesentlich größere Tendenz zur Ringbildung, indem mit Alkali größere Mengen cyclo-Pentensäure (**IX**) entstehen, mit konz. Alkali bildet sich eine zweibas. ungesätt. Säure **X**. Die Konst. von **IX** folgt aus ihrer Identität mit der von HAWORTH u. PERKIN (Journ. Chem. Soc. London **65**. 978 [1894] aus **XI** über den Dibromester **XII** u. mit KJ **XIII** synthetisierten Säure. Mit konz. Alkalien liefert **IX** unter Umlagerung die isomere Säure **XIV**, neben wenig der gesätt. Oxyringsäure **XV**. Auffallend ist, daß während die cyclo-Propanoxyringsäure **XVI** mit Alkalien leicht die isomere Ketoglutarsäure **XVII** liefert (INGOLD, Journ. Chem. Soc. London **119**. 305; C. **1921**. III. 302), **XV** keine Neigung zur B. von *α-Ketopimelinsäure* (**XVIII**) zeigt. Für **X** ist noch Formel **XIX** in Betracht zu ziehen, welche der Piperylendicarbonsäure von WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 3287 [1895]) entsprechen würde. Auffallend ist ferner, daß bei Anwendung von methylalkoholischem KOH als hydrolytisches Agens größere Mengen der meso- u. rac. Dimethoxysäuren $HOOC\cdot CH(OCH_3)[CH_2]_3CH(OCH_3)COOH$ entstehen. Zur Erklärung für die Tatsache, daß diese Rk. in der Glutar- u. Adipinreihe nicht zu beobachten ist, nehmen Vff. an, daß vier so umfangreiche Gruppen wie COOH u. OCH_3 erst in 1,7-Stellung beständig werden.



Versuche. Pimelinsäure wurde als Chlorid bromiert, das Dibromid verestert u. der Ester mit 6-n. methylalkoh. KOH behandelt. Hierbei konnten isoliert werden: *Piperylendicarbonsäure*, $C_7H_8O_4$ (**XIX**), aus Ä., F. 169°, *Tetrabromid*, F. 217°, *cyclo-Pentanol-1,2-dicarbonsäure*, $C_7H_{10}O_5$ (**XV**), aus Aceton-Bzl., F. 159—160°, *Ag-Salz*, *Äthylester*, $C_{11}H_{18}O_5$, Kp.$_{10-11}$ 168—171°; *Δ^1-cyclo-Penten-1,2-dicarbonsäure* (**IX**) u. *Δ^2-cyclo-Penten-1,2-dicarbonsäure*, $C_7H_8O_4$ (**XIV**), aus W. oder Essigester, F. 146—147°. Mit Br hieraus *2,3-Dibrom-cyclo-penten-1,2-dicarbonsäure*, $C_7H_8O_4Br_2$, Zers. unter Schäumen bei 165°. Ferner *αα'-Dimethoxypimelinsäureäthylester*, meso- u. rac., identifiziert als *αα'-Dimethoxypimelinamid*, A-Form, $C_9H_{18}O_4N_2$, aus W., F. 212° u. *αα'-Dimethoxypimelinamid*, B-Form ,aus W. u. Essigester, F. 167°. Hieraus mit HNO_2 die Säuren *αα'-Dimethoxypimelinsäure*, A-Form, $C_9H_{16}O_6$, *Ag-Salz* u. *αα'-Dimethoxypimelinsäure*, B-Form, *Ag-Salz*. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1465—71.) Taube.

Frank Robert Goss und **Christopher Kelk Ingold**, *Die Bedingungen, denen die Bildung ungesättigter und cyclischer Verbindungen aus halogenierten offenkettigen Derivaten unterliegt. IX. Produkte, welche sich von der Suberin- und Azelainsäure herleiten.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) *αα'-Dibromsuberinsäure* (**I**) existiert in der meso- u. rac. Form, von den FF. 173 u. 118—120°, beide geben mit verd. Alkali dieselbe *αα'-Dioxysuberinsäure* (**II**). Hell u. Rempel (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 814 [1885]) haben mit alkoh. Alkali aus der Säure vom F. 173° eine als Subercolsäure bezeichnete Säure gewonnen, ohne zwischen den Konstitutionsmöglichkeiten **III** u. **IV** entscheiden zu können. Vff. schließen aus der partiellen Red. der Verb., welche eine ungesätt. *Dihydrosäure* liefert, auf **III**. Bei der Behandlung von Dibromsuberinester mit konz. Alkali entstehen **IV** u. **V** neben **III**. Wahrscheinlich entsteht zunächst **IV**, welches bis sich zu einem Gleichgewicht in **V** umlagert. (Vgl. Baeyer, Liebigs Ann. **258**. 209 [1890]). Mit methylalkoh. Alkali entstehen größere Mengen der meso- u. rac. Formen der *Dimethoxysäure* **VI**. Aus den vorhergehenden Verss. folgt, daß bei der Einwrkg. von methylalkoh. Alkali auf *αα'-Dibromazelainsäureester* (**VII**) die *Dimethoxysäure* **VIII** entstehen sollte, mit **IX** u. **X** als eventuelle Nebenprodd. Bei der Entstehung einer Ringsäure **XI** könnte sich diese in **XII** umlagern. Das Experiment zeigt, daß 80% eines Gemisches der meso- u. rac. Methoxysäuren **VIII** entsteht, neben **IX** u. **X**. Ferner kann eine Säure mit den Eigenschaften von **XII** isoliert werden.

$$\text{I}\ [CH_2]_4<\begin{matrix}CHBr\cdot COOH\\ CHBr\cdot COOH\end{matrix} \longrightarrow \text{II}\ [CH_2]_4<\begin{matrix}CH(OH)\cdot COOH\\ CH(OH)\cdot COOH\end{matrix}$$

Zwei Formen. Eine Form.

$$\text{III}\ \begin{matrix}CH_2\cdot CH:CH\cdot COOH\\ CH_2\cdot CH:CH\cdot COOH\end{matrix} \qquad \text{IV}\ \begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot COOH\\ CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot COOH\end{matrix}$$

$$\text{V}\ \begin{matrix}CH_2\cdot CH{=}C\cdot COOH\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot COOH\end{matrix} \qquad \text{VI}\ HOOC\cdot CH(OCH_3)\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OCH_3)\cdot COOH$$

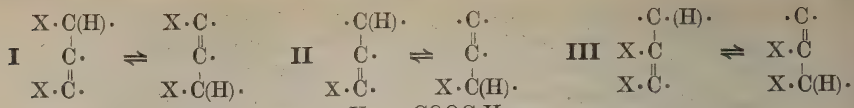
$$\text{VII}\ CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot COOC_2H_5\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot COOC_2H_5\end{matrix} \qquad \text{VIII}\ CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OCH_3)\cdot COOH\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OCH_3)\cdot COOH\end{matrix}$$

$$\text{IX}\ CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot COOH\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot COOH\end{matrix} \qquad \text{X}\ CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH:CH\cdot COOH\\ CH_2\cdot CH:CH\cdot COOH\end{matrix}$$

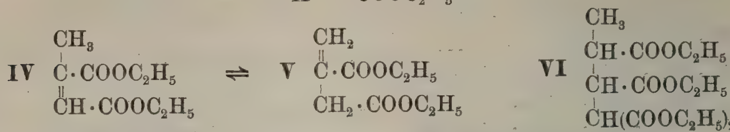
$$\text{XI}\ CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)\cdot COOH\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot COOH\end{matrix} \qquad \text{XII}\ CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot COOH\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH\end{matrix}$$

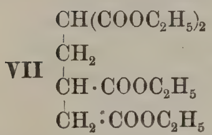
Versuche. Suberinsäure liefert mit Thionylchlorid u. Br hintereinander behandelt *αα'-Dibromsuberinsäure*, A-Form (I) aus W., F. 172–173°, u. *αα'-Dibromsuberinsäure*, B-Form (I) aus Chlf. F. 120—121°, *Äthylester*, $C_{12}H_{20}O_4Br_2$, Kp.$_{31}$ 230°. **I** gibt mit 2-n. Na_2CO_3 erwärmt *αα'-Dioxysuberinsäure*, $C_8H_{14}O_6$ (**II**), F. 166—168°. Der Äthylester von **I** gibt mit 6-n. methylalkoh. KOH nach HELL u. REMPEL (l. c.) Subercolsäure, aus W., F. 253°; bei der Red. mit 4% Na-Amalgam *Dihydrosubercolsäure*, A-Form $C_8H_{12}O_4$, aus W., F. 170° u. *Dihydrosubercolsäure*, B-Form, aus W., F. 125°. Ferner *Δ^1-Cyclo-hexen-1,2-dicarbonsäure* u. *Δ^2-Cyclo-hexen-1,2-dicarbonsäure* (vgl. BAEYER (l. c.)). *αα'-Dimethoxysuberinsäure*, A-Form, $C_{10}H_{18}O_6$ (**VI**), aus wenig W., F. 145—146° u. *B-Form*, F. 117—118°. Bei der Einw. von 6-n. methylalkoh. KOH auf Dibromazelainsäureester: *αα'-Dimethoxyazelainsäure*, $C_{11}H_{20}O_6$, *Ag-Salz*, *Äthylester*, Kp.$_{30}$ 218—219°, *Amid*, $C_{11}H_{22}O_4N_2$, aus W., F. 164—165°. *αα'-Dioxyazelainsäure*, $C_9H_{16}O_6$, *Äthylester*, $C_{13}H_{24}O_6$, Kp.$_{16}$ 235—240°. Ferner in sehr geringen Mengen eine *α-Ketoazelainsäure*, $C_9H_{14}O_5$, aus A., F. 175°. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1471—77. Leeds, Univ.) TAUBE.

Christopher Kelk Ingold, **Charles William Shoppee** und **Jocelyn Field Thorpe**, *Der Mechanismus des Tautomerieaustausches und der Einfluß der Struktur auf Beweglichkeit und Gleichgewicht.* I. *Das Dreikohlenstoffsystem.* Die im Beispiel der Glutaconester (**I**) ihr Maximum erreichende Beweglichkeit des Dreikohlenstoffsystems zeigt sich auch bei den *αβ*- u. *βγ*-ungesätt. Estern **II**, in welchen sich nur eine endständige Carbäthoxylgruppe befindet. Vff. untersuchen den Einfluß von Substituenten auf die Beweglichkeit, sowie den Fall, daß neben der endständigen noch eine zweite Carbäthoxylgruppe am Zentralatom haftet (**III**). Während bei **I** sich das Gleichgewicht von selber einstellt, ist im Falle **II** Einw. eines alkal. Katalysators (alkoh. $NaOC_2H_5$) erforderlich; ähnlich verhält sich auch **III**. Citracon- u. Itaconester (**IV** u. **V**) gehören zum Typ **III**. HOPE (Journ. Chem. Soc. London **101**. 892; C. **1912**. II. 421) hat gezeigt, daß Citraconester mit Na-Malonester in Ä. oder Bzl. das normale Additionsprod. **VI** liefert, während in A. der isomere Ester **VII** entsteht. Nachprüfung seitens der Vff. ergab, daß bei sehr verschiedenen Bedingungen beide Ester **VI** u. **VII** zusammen entstehen, was für die Tatsache spricht, daß Citracon- u. Itaconester bei Ggw. von $NaOC_2H_5$ tautomer sind, ähnlich wie die Ester des Typs **II**. HOPE hingegen nahm an, daß die Umlagerung durch Addition u. Abspaltung von A. nach **IV** ⇌ **VIII** ⇌ **V** stattfindet u. isolierte in der Tat eine Äthoxyverb., der er Konstitution **VIII** zuschrieb. Vff. weisen jedoch nach, daß der Verb. Konstitution **X** zukommt, indem sie die Äthoxysäure **XI**, die Bromsäure **XII**, die Jodsäure **XIII** u. das Lacton von **XIV** (Paraconsäure) aus **X** wie auch synthetisch herstellen. Anschließend diskutieren Vff. die vorliegenden Verhältnisse auf Grund ihrer Theorie der „beginnenden Ionisation". (Vgl. HOLMES u. INGOLD, S. 1135.)



$X = COOC_2H_5$





VIII $CH_3 \cdot C(OC_2H_5)(COOC_2H_5)CH_2 \cdot COOC_2H_5$

IX $CH_3 \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CH(OC_2H_5)COOC_2H_5$

X $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$

XI $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$

XII $CH_2Br \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$ XIII $CH_2J \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$

XIV $HO \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$

Versuche. Im Laufe der Untersuchungen wurden an neuen Verbb. hergestellt: *Cyclo-pentanon-3-carbonsäureäthylester*, $C_8H_{12}O_3$, Kp.$_{10}$ 109—111°, *Semicarbazon*, $C_9H_{15}O_3N_3$, aus A., F. 153,5°; *Cyclo-pentanon-2,4(2,3)-dicarbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{20}O_5$, Kp.$_{10}$ 150°, Kp.$_{18}$ 160°, mit $FeCl_3$ dunkelrote Färbung; *2,4(2,3)-Dicarboxy-cyclo-pentenylmalonsäureäthylester* [*2,4(2,3)-Dicarboxy-cyclo-pentylidenmalonsäureäthylester*], $C_{18}H_{26}O_8$, Kp.$_{16}$ 240—245°, n_D^{21} = 1,46 719, d = 13 273 (Exaltation von 1,9). Nach HOPE (l. c.). *ω-Äthoxymethylbernsteinsäureäthylester* (X), Kp.$_{23}$ 137—140°, *Amid*, $C_7H_{14}O_3N_2$, aus W., F. 149—150° (X läßt sich ebenfalls aus Itaconsäure u. $NaOC_2H_5$ herstellen). Durch Kochen von **X** mit HJ *α-Jodpropan-βγ-dicarbonsäure* (**XIII**), aus Essigester-Lg., F. 138°. Analog mit HBr (d = 1,49) *α-Brompropan-βγ-dicarbonsäure* (**XII**), aus Essigester-PAe., F. 137°. Beide Halogensäuren geben mit Ag_2O u. W. Paraconsäure (Lacton von **XIV**) vom F. 57°. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1477—88. Leeds, Univ.) TAUBE.

René Lucas, *Über das Drehungsvermögen der Weinsäure.* (Vgl. S. 402.) Vf. bestimmte die Drehung der d-Weinsäure in W. u. wss. Lsgg. von *$CaCl_2$*, *Harnstoff*, *B_2O_3* u. *H_2WO_4* zwischen 670,8 u. 435,8 $\mu\mu$. Der Erhöhung des Drehungsvermögens durch die drei letztgenannten Stoffe kann Rechnung getragen werden, wenn man in ihrer Ggw. eine dritte stark rechtsdrehende Form der d-Weinsäure annimmt, deren Menge, aber nicht Natur, vom Fremdstoff abhängig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 29—31.) BIKERMAN.

H. Gault und **L. Klees**, *Über die Kondensation von Malonestern mit Acetessigestern.* I. Ein kleiner Teil dieser u. nachst. Arbeit wurde schon kurz nach C. r. d. l'Acad. des sciences referiert (vgl. C. **1924**. II. 2580). Das anfänglich gesetzte Ziel, ein neues Verf. für die Darst. von α-Alkyl- u. α,β-Dialkyllävulinsäuren aufzufinden, wurde nicht erreicht. Die genannten Komponenten können sich in verschiedener Weise miteinander kondensieren; die n. dimolekularen Kondensationsprodd. bilden sich nur unter ganz bestimmten Bedingungen.

Versuche. *α-Bromacetessigester*, $C_6H_9O_3Br$. Durch Bromierung von Acetessigester in Ggw. des gleichen Vol. Eiswasser bei 0°. Ausbeute 76%. Kp.$_{15}$ 104—110°. Lagert sich bei Zimmertemp. langsam in γ-Bromacetessigester um, besonders in Ggw. von Spuren HBr. — Die Kondensation vorst. Esters mit 1 Mol. Na-Malonester in A. vollzieht sich sehr lebhaft (ca. 1 Stde., Kältemischung) u. verläuft, wie im kurzen Ref. angegeben. Das bei einem Vers. entstandene Nebenprod. vom F. 123°, welches sich mit dem NaBr ausgeschieden hatte, war nicht Diacetylfumarsäureester, sondern *Suc-*

cinylobernsteinsäureester, $C_{12}H_{16}O_6$, dessen B. auf teilweise Umlagerung von α- in γ-Bromacetessigester zurückzuführen ist. — Die Kondensation von Bromacetessigester u. Na-Malonester verläuft in äth. Lsg. ebenso. — *α-Chloracetessigester*, $C_6H_9O_3Cl$. Bei direkter Chlorierung von unverd. Acetessigester nach MEWES entsteht ein durch *Dichloracetessigester* verunreinigtes Prod. Ein reines Prod. erhält man nach ALLIHN durch Eintropfen von SO_2Cl_2 in Acetessigester. Ausbeute 85%. $Kp._{12}$ 86—89°, stabil. — Die Kondensation dieses Esters mit 1 Mol. Na-Malonester in A. liefert nicht nur, wie im kurzen Ref. angegeben, *Essigester* (wenig) u. *Äthantricarbonsäureester*, $C_{11}H_{18}O_6$ (Hauptprod., gibt mit sd. konz. HCl Bernsteinsäure), sondern auch *Chloressigester* u. *Propantetracarbonsäureester*, $CH_2(CO_2C_2H_5)\cdot C(CO_2C_2H_5)_2\cdot CH_2(CO_2C_2H_5)$, $Kp._{15}$ 194 bis 200°, der von sd. konz. HCl zu Tricarballylsäure (F. 157°) verseift wird. Geht man von einem Dichloracetessigester enthaltenden Chloracetessigester aus, so bildet sich außerdem *Propanpentacarbonsäureester*, $CH(CO_2C_2H_5)_2\cdot CH(CO_2C_2H_5)\cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, $Kp._{15}$ 220—230°, der bei der Verseifung ebenfalls Tricarballylsäure liefert. B. durch Kondensation von Dichloracetessigester mit 2 Moll. Na-Malonester, dann Abspaltung des Acetyls als Essigester. — Auch die anderen Rk.-Prodd. verdanken ihre B. einer Alkoholyse, u. zwar halten es Vff. für wahrscheinlich, daß diese vor der Kondensation eintritt. Der Chloracetessigester wird in Essigester u. Chloressigester gespalten, u. letzterer kondensiert sich mit Na-Malonester zu Äthantricarbonsäureester. Auch der Acetessigester selbst erleidet, wie besondere Verss. zeigten, Alkoholyse zu Essigester, wenn man ihn in alkoh. Lsg. mit Na-Malonester (+ 50% überschüssigem Malonester, um die Ggw. von $NaOC_2H_5$ möglichst auszuschließen) oder auch mit Na-Acetessigester erhitzt. Dagegen wirkt Na-Cyanessigester nicht alkoholysierend. Sodann wurde Chloracetessigester einmal mit 1 Mol. Na-Malonester + 2 Moll. freiem Malonester auf dem Wasserbad, ein zweites Mal mit 1 Mol. Na-Malonester + 0,5 Mol. Malonester bei Zimmertemp. (wobei keine neutrale Rk. eintritt) kondensiert, immer in alkoh. Lsg. Beide Verss. lieferten wieder Essigester u. verliefen auch sonst im wesentlichen wie die in der obigen Weise ausgeführte Kondensation. Daraus folgt, daß auch bei Überschuß von Malonester u. tiefer Temp. noch Spuren $NaOC_2H_5$ entstehen, welche die Alkoholyse vermitteln. — Die B. des Propantetracarbonsäureesters ist wie folgt zu erklären: Der Äthantricarbonsäureester ist infolge des negativen Essigesterrestes saurer als Malonester u. zerlegt daher den Na-Malonester unter B. der eigenen Na-Verb., welche sich sodann mit Chloressigester kondensiert. — Ganz anders verläuft die Kondensation der ursprünglichen Komponenten in einem indifferenten Medium. Man pulverisiert 1 Atom Na unter trockenem Toluol, gibt 1 Mol. Malonester u. nach beendigter Rk. (12 Stdn.) 1 Mol. Chloracetessigester zu, erhitzt 4—6 Stdn. auf dem Wasserbad, zerlegt die völlig klare Lsg. (kolloidales NaCl) mit verd. H_2SO_4, trocknet, verjagt das Toluol u. fraktioniert im Vakuum. Die Hauptmenge sd. unter 15 mm zwischen 160 u. 185°. Untersucht wurde die Fraktion 175—180°. Sie scheidet bei mehrtägigem Stehen wieder etwas Äthantetracarbonsäureester (Kondensationsprod. des Malonesters allein) aus u. besteht dann aus fast reinem *Oxyäthylidenäthantricarbonsäureester*, $CH_3\cdot C(OH):C(CO_2C_2H_5)\cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, der von sd. konz. HCl zu Lävulinsäure verseift wird. Gibt mit $FeCl_3$ in A. tiefblaue Färbung. Reagiert nicht mit Carbonylreagenzien, aber auch nicht mit C_6H_5NCO, CH_3COCl u. C_6H_5COCl. Wird von sd. Acetanhydrid teilweise zur tautomeren krystallisierten Ketoform (vgl. unten) umgelagert. Ist gleichzeitig Na-Acetat zugegen, so erfolgt weitgehende Zers. Eine in sehr kleiner Menge isolierte krystallin. Substanz kann vielleicht das Acetylprod. des Enolesters sein. Bromtitration nach K. H. MEYER mit etwas $FeCl_3$ als Indicator gelingt nicht, da infolge teilweiser Umlagerung zur Ketoform zu wenig Br verbraucht wird. Infolgedessen läßt sich auch kein Dibromid darstellen; nur die ersten Tropfen Br werden in CS_2-Lsg. sofort verbraucht, auch treten Spuren HBr auf. Konst.-Beweis auf opt. Wege vgl. nachst. Ref. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 883—905.) LINDENBAUM.

H. Gault und **L. Klees**, *Über die Kondensation von Malonestern mit Acetessigestern.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) *Brommalonester*, $C_7H_{11}O_4Br$. Durch Eintropfen von Br in unverd. Malonester, Rk. durch schwaches Erwärmen einleiten. Ausbeute 85—90%. Kp.$_{11}$ 119—121°, Kp. 224—225°. — Zur Kondensation desselben mit Acetessigester (im kurzen Ref. schon angedeutet) gibt man zur gut gekühlten Lsg. von 1 Atom Na in absol. A. erst Acetessigester, nach einigen Stdn. vorigen Ester, läßt 1—2 Tage stehen u. verarbeitet wie üblich. Das Rohöl scheidet ca. 3% Äthantetracarbonsäureester aus, dessen B. jedoch vermieden wird, wenn man den Brommalonester bei der Kondensation sehr langsam zutropfen läßt. Bei der Vakuumfraktionierung erhält man erst 35% *Malonester*, dann 20—25% eines nicht untersuchten Öls, das violette $FeCl_3$-Rk., keine Ketonderivv. u. bei der Verseifung keine Lävulinsäure gibt, schließlich 35% einer hochsd. Fraktion. Aus dieser annähernd rein erhalten: *Diacetylpropantetracarbonsäureester*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot C(CO \cdot CH_3)(CO_2C_2H_5) \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, Kp.$_8$ 224—229°. Gibt weder $FeCl_3$-Rk. noch Ketonderivv. noch definierte Verseifungsprodd. Der Verlauf dieser Kondensation ist wahrscheinlich so zu erklären, daß der Na-Acetessigester durch den Brommalonester (der dabei in Malonester übergeht) bromiert wird zu $CH_3 \cdot CO \cdot CBrNa \cdot CO_2C_2H_5$ u. dieses sich mit je 1 Mol. Brommalonester u. Na-Acetessigester kondensiert. Als Gegenstück zu dieser Rk. kann die B. von Äthylentetracarbonsäureester aus Brommethylmalonester u. Na-Malonester nach Ruhemann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 2358 [1893]) angesehen werden. — Ferner wurden Methyl- u. Äthylmalonester nach bekannten Verff. dargestellt u. wie oben in ihre Bromderivv. übergeführt. Letztere wurden mit Na-Acetessigester kondensiert. Außerdem wurden noch folgende Kondensationen ausgeführt: Brommalonester u. Bromäthylmalonester mit Na-Methylacetessigester. Sämtliche Brommalonester geben ihr Br leicht ab, indem teils die entsprechenden Malonester, teils (aus Brommalonester selbst) Äthantetracarbonsäureester, teils hochmolekulare Prodd. (Kp.$_{15}$ 200—240°) entstehen, welch letztere bei der Verseifung nicht die gewünschten alkylierten Lävulinsäuren liefern. — *Chlormalonester*, $C_7H_{11}O_4Cl$. Durch Einleiten von Cl in Malonester, anfangs auf 60—65° erhitzen, dann abkühlen, so daß 45° nicht überschritten werden. So wird die B. von Dichlormalonester vermieden. Ausbeute 85—90%. Kp.$_{11}$ 108—109°. — Die wie oben ausgeführte Kondensation dieses Esters mit Na-Acetessigester verläuft anders wie beim Brommalonester. Die unteren Fraktionen wurden nicht untersucht. Die höhere Fraktion (Kp.$_{15-20}$ 160—195°) krystallisiert bei starkem Abkühlen völlig u. ist nach Umkrystallisieren aus PAe. reiner *Acetyläthantricarbonsäureester*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, das Tautomere des in vorst. Ref. beschriebenen Oxyäthylidenäthantricarbonsäureesters. F. 34°. Gibt keine $FeCl_3$-Rk. Wird von sd. konz. HCl zu Lävulinsäure verseift. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{23}O_7N_3$, Krystalle aus A., F. 106°. *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{26}O_6N_2$, Krystalle aus A., F. 89°. — Die Kondensation von Chlormalonester mit Na-Acetessigester verläuft in Toluol ebenso wie in A. — Die Kondensationen Chlormalonester + Na-Äthylacetessigester u. Chlormethylmalonester + Na-Acetessigester gaben keine brauchbaren Resultate. — Sehr bemerkenswert ist, wie verschieden sich der Brom- u. Chlormalonester bei der Kondensation verhalten, u. zweifellos auf die verschieden große Affinität der Halogene zurückzuführen. Da das Br locker sitzt, spielt der bromierte Ester die Rolle eines Bromierungsmittels, was zur B. des trimolekularen Prod. führt. Das Cl haftet dagegen fester, so daß sich das n. bimolekulare Prod. bilden kann.

Vff. haben sodann die Konst. des Oxyäthylidenäthantricarbonsäureesters u. des Acetyläthantricarbonsäureesters durch Best. der Mol.-Refr. einwandfrei bewiesen. Fraktion Kp.$_{15}$ 165—170° des fl. Esters: $D.^{35}{}_{35}$ 1,1294, $n_D{}^{35} = 1{,}4500$, Mol.-Refr. 68,53 (für die Enolform ber. 68,254). Krystallisierter Ester: $D.^{35}{}_{35}$ 1,1154, $n_D{}^{35} = 1{,}4347$, Mol.-Refr. 67,20 (für die Ketoform ber. 67,207). Die geringe Exaltation der Enolform ist auf die Konjugation zurückzuführen. — Die beiden Tautomeren lassen sich wechsel-

seitig ineinander überführen. Enolform ⟶ Ketoform: 1. Durch Br (vorst. Ref.). 2. Quantitativ durch Einleiten von HBr in die alkoh. Lsg. 3. Teilweise durch Schütteln der äth. Lsg. mit wss. Lsgg. von Na_2CO_3, $NaHCO_3$, NaCl, KCN, CH_3CO_2Na (nach abnehmender Wirksamkeit geordnet). 4. Teilweise durch sd. Acetanhydrid (vorst. Ref.). Ketoform ⟶ Enolform: Durch Na, Na-Malonester oder Na-Acetessigester in Toluol (Wasserbad), gebildete gelatinöse Na-Verb. mit verd. H_2SO_4 zerlegen. Erhitzen auf 150° (8 Stdn.) oder wiederholte Dest. lassen beide Ester unverändert. — Der *Acetylcyanbernsteinsäureester* von CHASSAGNE (kurzes Ref.) wurde in alkoh. Lsg. mit 56—60%, in äth. Lsg. mit 80% Ausbeute erhalten. F. 83—84°. Gibt weder $FeCl_3$-Rk. noch Ketonderivv. Konnte nicht isomerisiert werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 1000—19. Straßburg, Univ.) LINDENBAUM.

B. Helferich, *Synthese der Gentiobiose.* Kurzer Auszug aus der bereits nach LIEBIGS Ann. **447**. 27 (C. **1926**. I. 2324) referierten Arbeit. (Naturwissenschaften **14**. 677—78.) JOSEPHY.

T. Chrząszcz, **S. Bidziński** und **A. Krause**, *Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Depolymerisation von Stärke mittels gereinigter Amylase.* Verss. über die Dextrination von Stärke mit aus Weizenmehl hergestellter Amylase ergaben folgendes. Eine besonders günstige H-Ionenkonz. für die dextrinierende Wrkg. der Amylase besteht nicht. Das p_H-Optimum hängt von vielen Faktoren ab, vor allem von der Temp., der D. der Stärkekleie, vom Massenwirkungsgesetz u. schließlich von der Ggw. regulierend wirkender Stoffe. Für jede geänderte Reaktionsbedingung gilt ein anderes p_H-Optimum. Bei Änderung der Temp. von 20 auf 75° ändert sich das Optimum für p_H von 4,4—5,4. Alle Umstände, die auf Amylase schädigend einwirken, wie höhere Temp., Verdünnung der Amylase, verändern das günstigste p_H in alkal. Richtung. Umgekehrt ändern Bedingungen, welche die Amylase schonen, das p_H-Optimum in saurer Richtung. Die Angabe der optimalen H-Ionenkonz. für die Wrkg. der Amylasedextrinationskraft, u. wahrscheinlich gilt dies auch für andere Enzyme, hat deshalb nur dann Bedeutung, wenn die übrigen Reaktionsbedingungen angeführt sind. Dasselbe gilt für den günstigsten Bereich der H-Ionenkonz. für die Amylasewrkg., der ebenfalls keine konstante Größe ist. Bei niederen Tempp. bis 40° ist diese Grenze ziemlich weit u. dehnt sich sowohl nach der alkal. wie sauren Richtung aus. Bei zunehmender Temp. wird dieser Bereich immer enger u. verschiebt sich nach der alkal. Richtung. Bei hohen Tempp. hat schon eine kleine Änderung von p_H einen großen Einfluß auf die Wrkg. der Amylase. Die Konstante K der Reaktionsgeschwindigkeit ist bei jeder Temp. von der p_H-Konz. abhängig. Acetatregulatoren erhöhen die Geschwindigkeit der Dextrinierung von Stärke um 21—26%. Die Koeffizienten K u. die Temperaturkoeffizienten nehmen mit zunehmender Temp. ab. Die Zahlenwerte dieser Änderungen nähern sich den bei der Best. der Verzuckerungskraft der Amylase erhaltenen Werten. Die Inaktivierung der dextrinierenden Kraft der Amylase beginnt bei 30°, u. sie ist vernichtet, je nach der H-Ionenkonz., oberhalb 60—65° (nach EULER). Da ein p_H-Optimum als konstante Größe nicht existiert, so muß die Inaktivierung nach EULER bei dem für die betreffende Temp. geltenden p_H-Optimum bestimmt werden. (Roczniki Chemji **5**. 419—36. 1925. Poznań, Univ., Inst. f. landwirtschaftl. Technol.) SCHÖNFELD.

H. Gault und **P. Ehrmann**, *Über lösliche Celluloseester der höheren Fettsäuren.* Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. **1923**. III. 1214. Nachzutragen ist: Unveränderte Cellulose gibt keine l., sondern nur unl. Ester, wie sie GRÜN u. WITTKA (Ztschr. f. angew. Ch. **34**. 649; C. **1922**. I. 631) beschrieben haben. — Für vorliegende Verss. wurde Cellulose nach GIRARD ca. 1 Min. in 3%ig. H_2SO_4 getaucht, bis zum dreifachen Anfangsgewicht ausgedrückt u. bei 30—35° getrocknet. Kupferzahl 3—5. Diese Hydrocellulose wurde mit 5 Teilen Säurechlorid, 3 Teilen Pyridin u. 5 Teilen

Toluol wie angegeben behandelt. Reinigung durch Lösen in Bzl., Zentrifugieren, wodurch 10—20% unl. *Monoester* abgetrennt werden, u. Einrühren in A. Die Ausbeute an *Diestern* beträgt 60—85%, fällt mit steigendem Mol.-Gew. der Fettsäure u. steigt mit der Kupferzahl der Hydrocellulose. Die *Triester* werden am besten aus den Diestern mit 5 Teilen Säurechlorid, 4 Teilen Pyridin u. 1 Teil Toluol (100°, 2 Stdn.) dargestellt, mit A. gewaschen u. durch Umfällen gereinigt. — Die Monoester bilden aus kurzen Fäserchen bestehende Klümpchen, erweichen zwischen 180 u. 200° (Zers.), sind unl., auch in den typ. Lösungsmm. für Cellulose, u. blähen sich mit verschiedenen Lösungsmm. zu durchsichtigen Gallerten auf, aus denen sie durch A., Aceton, Eg. als feines Pulver gefällt werden. — Die Diester sind außer in den im kurzen Ref. genannten Lösungsmm. l. in Fettsäureestern, Fettsäuren, Glyceriden, Pyridin- u. analogen Basen, Bzl.-PAe., Petroleum. Sie werden von W. nicht gefällt, sondern bilden damit Emulsionen. Die plast. Eigenschaften der Häutchen hängen von dem Abbaugrad der angewandten Cellulose ab. Ist die Kupferzahl höher als 3, so sind die Häutchen spröde. Auch sind diese nicht brennbar. Die Diester lösen sich nicht in konz. H_2SO_4 u. werden von 0,5-n. alkoh. KOH nicht völlig verseift. — Die Triester bilden meist körnige Massen oder harte, w. sehr elast. Blättchen. Das *Trilaurat* erweicht bei 90°, das *Tripalmitat* bei 80°, das *Tristearat* bei 75°; sie sind bei ca. 180° völlig fl. Lösungsverhältnisse wie bei den Diestern. Die Häutchen sind noch weicher. — Ferner haben Vff. folgende *gemischte Triester* dargestellt: *Lauro-* u. *Palmitodinitrocellulose.* Aus Cellulosedinitrat u. dem betreffenden Säurechlorid in Toluol oder Tetrachloräthan + Pyridin (45—50°, ca. 1 Stde.), mit A. fällen. Fasern, weniger brennbar als das Ausgangsmaterial, l. in aromat. KW-stoffen, Chlf., Tetrachloräthan, Pyridin usw., unl. in A., Ä., Aceton, Eg. usw. Die Häutchen aus Bzl. sind geschmeidig u. widerstandsfähig. — *Lauro-* u. *Palmitodiacetocellulose.* Analog aus Cellulosediacetat (80—100°, ca. 1 Stde.). Ausbeute 85 bis 90%. Den vorigen Verbb. sehr ähnlich, am besten l. in aromat. KW-stoffen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39.** 873—83. Straßburg, Univ.) LINDENBAUM.

Howard J. Lucas, *Elektronenverschiebung in Kohlenstoffverbindungen.* IV. *Derivate vom Benzol.* (III. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 1462; C. **1925**. II. 1267.) Mit Hilfe der 4 Postulate — I. die wirksame Kernladung jedes Atomkerns ist für die innersten Elektronenbahnen am größten u. für die äußersten am kleinsten, II. in jedem Atom wirken die inneren Elektronen als Schirm zwischen dem Kern u. den äußeren Elektronen u. vermindern so die wirksame Kernladung für die äußeren Elektronen, sie üben auf diese einen Abschirmungseffekt aus, III. in jedem Atom üben die innersten Elektronen den größten, die äußersten den kleinsten Abschirmungseffekt aus, IV. der Abschirmungseffekt eines Elektrons auf einer gegebenen Bahn ist in bezug auf andere Elektronen nicht konstant; er ist am kleinsten in bezug auf die inneren, am größten in bezug auf die äußersten Elektronen — u. der Annahme, daß die Beziehung, welche zwischen dem Kern eines Atoms u. seinen Elektronen gilt, auch zwischen dem Kern eines Atoms in einer Verb. u. den Elektronen in der Valenzschale des Atoms gilt, zeigt Vf., wie eine Änderung in der wirksamen Kernladung eines Atoms durch den Mechanismus des Abschirmungseffekts eine Elektronenverschiebung um andere Atome erzeugt. Dabei wird angenommen, daß die eine Bindung darstellenden Elektronen sich auf elypt. Bahnen bewegen, die die verbundenen Kerne einschließen (vgl. PAULING, S. 561). Wenn z. B. im *Methan* ein *H* durch ein Radikal *R* von hoher Elektronenanziehung ersetzt wird, dann werden die Bahnen, die das C-Atom mit *R* verbinden, in der Richtung nach *R* ausgezogen werden, u. folglich werden die auf den Bahnen laufenden Elektronen nur kürzere Zeit in der Nähe des C-Atoms sein, als sie es bei Ggw. des *H* waren. Die Verlängerung dieser Bahnen bewirkt für den C-Kern eine größere wirksame Kernladung als vorher, da die entfernteren Elektronen nach Postulat III nur einen geringeren Abschirmungseffekt auf die übrigen Elektronen ausüben. Daher werden die Bahnen der anderen 3 Elektronenpaare verkürzt u. die Elektronen dichter an den C-Kern

herangezogen, u. zwar verteilt sich die Bahnverschiebung, da sie symm. zum C-Kern liegen, gleichmäßig auf sie. Diese Anschauungen werden nun auf das Benzolmodell von PAULING (l. c.) angewandt. Dabei werden Verschiebungsformeln für die Benzolderivv. erhalten, welche die relativen Anziehungskräfte zwischen dem C-Kern u. den Elektronen in den C-H-Bindungen zum Ausdruck bringen. Diese Formeln geben z. B. die relative Reaktivität der substituierten Benzylchloride u. -bromide besser wieder als die Theorie der alternierenden Polarität. Bei einer Elektronenverschiebung wird das m-C-Atom stets am wenigsten beeinflußt, am stärksten wird durch eine Substitution im allgemeinen das p-C-Atom beeinflußt. Dementsprechend sind die m-H-Atome relativ zu den anderen H-Atomen weniger positiv als diese, wenn der Substituent eine große Elektronenanziehung besitzt. Besitzt der Substituent geringe Elektronenanziehung, so sind die m-H weniger negativ als die o- u. p-H. Die Formeln geben also auch Aufschluß über die relative Polarität der H-Atome. Ein Maß für die Elektronenanziehung der Radikale sind die Ionisationskonstanten. Aus den Ionisationskonstanten p-substituierter Benzoesäure ergibt sich folgende Reihenfolge der Elektronenanziehung: $NO_2 > CO_2NH_2 > COOH > Cl > Br = H > NHCOCH_3 > OC_2H_5 > CH_3 > OCOCH_3 > OCH_3 > OH > NH_2 > NH(CH_3) > N(CH_3)_2$. Die Gruppen mit größerer Elektronenanziehung als H sind sog. negative, die mit kleinerer Elektronenanziehung sog. positive Gruppen. Aus der Elektronenanziehung u. Elektronenverschiebung lassen sich gewisse Gesetze über Substitutionsrkk. ableiten, die zum größten Teil auch schon von HOLLEMANN (Chem. Rev. **1**. 187; C. **1924**. II. 1909) aufgestellt worden sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1827—38. Pasadena [Cal.], Inst. of Technol.) JOSEPHY.

Elwyn Roberts, **Eustace Ebenezer Turner** und **Frank Ward Bury**, *As-Chlortetrahydroarsinolin und einige quartäre Arsoniumverbindungen.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 2004; C. **1926**. I. 397.) As-Methyltetrahydroarsinolin gibt leicht ein *Dichlorid*, welches beim Erwärmen *As-Chlortetrahydroarsinolin* bildet. Die FF. für $C_6H_5[CH_2]_X \cdot As(CH_3)_3J$ sind: $x_0 = 252^0$, $x_1 = 194—195^0$, $x_2 = 203—204^0$, $x_3 = 144^0$ u. $x_4 = 150—151^0$, die Ausbeuten 80, 65, 45, 45 u. 20%. Geringere Ausbeuten entsprechen vermutlich einer größeren Neigung des Arsins zur Oxydation.

Versuche. Durch Einleiten von SO_2 in eine Lsg. von Kakodylsäure u. KJ *γ-Phenylpropyldimethylarsin*, *Arsoniumjodäthylat*, $C_{13}H_{22}JAs$, aus A.-Ä., F. 118°, bei 200° entweicht noch kein HCl. Ferner Derivv. des As-Methyltetrahydroarsindols: *Jodäthylat*, $C_{12}H_{18}JAs$, aus A.-Ä., F. 185—186°; *Benzobromid*, $C_{17}H_{20}BrAs$, aus Ä.-A., F. 210—211°. As-Methyltetrahydroarsinolin gibt in CCl_4 gel. mit Cl ein *Dichlorid*, welches unter vermindertem Druck destilliert unter CH_3Cl-Verlust *As-Chlortetrahydroarsinolin*, $C_9H_{10}ClAs$, F. 22°, Kp.$_{16}$ 155° bildet. Aus Mg-Benzylchlorid u. Dimethyljodarsin *Benzyldimethylarsin*, Kp.$_8$ 110°, *Jodmethylat*, $C_{10}H_{16}JAs$, aus A., F. 195—196°. *Jodäthylat*, $C_{11}H_{18}JAs$, aus A.-Ä., F. 163—165°. Wie oben aus γ-Phenylpropylbromid *δ-Phenyl-n-butyldimethylarsin*, Kp.$_{14}$ 150°, *Jodmethylat*, $C_{13}H_{22}JAs$, aus A., F. 150 bis 151°. *Jodäthylat*, $C_{14}H_{24}JAs$, aus A., F. 134—135°. Aus Mg-β-Phenyläthylbromid u. Phenylmethyliodarsin *Phenyl-β-phenyläthylmethylarsin*, Kp.$_{12}$ 187°, Kp.$_{15}$ 190°. *Jodmethylat*, $C_{16}H_{20}JAs$, aus W., F. 119°. Mit **F. W. Bury**. Aus Mg-Cyclo-hexylbromid u. Phenyldichlorarsin *Di-cyclo-hexylphenylarsin*, Kp.$_{14}$ 220°, *Jodmethylat*, $C_{19}H_{30}JAs$, aus A.-Ä., F. 187°, *Jodäthylat*, $C_{20}H_{32}JAs$, F. 188—189°. Aus Arsenjodid u. Mg-Cyclo-hexylchlorid oder -bromid *Tri-cyclo-hexylarsin*, Kp.$_{12}$ 235°, *Jodmethylat*, aus W., F. 153—154°, *Benzobromid*, $C_{25}H_{40}BrAs$, F. 197° (leichte Zers.). Aus Mg-Cyclohexylchlorid mit Phenylmethyljodarsin *Cyclo-hexylphenylmethylarsin*, Kp.$_{12}$ 152—153°. Beim Erwärmen mit Benzylbromid u. wenig A. auf 100° *Cyclo-hexylphenylbenzylmethylarsoniumbromid*, $C_{20}H_{26}BrAs$, aus A.-Ä., F. 193°. *d,α-Bromcampher-π-sulfonat*, F. 109—113°. Ferner *Strychninphenylbenzylarsinat*, $[\alpha]_D^{20} = -31{,}2^0$ in 50% wss. Aceton. Auflösung in die opt. akt. Komponenten gelang nicht. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1443—47. London, East London Coll.) TAUBE.

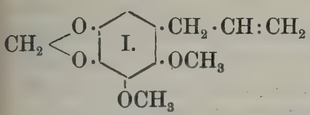
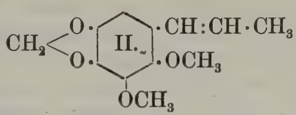
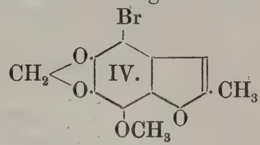
André Job und **Antoine Cassal**, *Bindung des Kohlenoxyds an eine Organomagnesiumverbindung mit Hilfe des Chromichlorids.* (Vgl. JOB u. REICH, C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 1439; C. **1924**. I. 1656). In Ä.-Bzl.-Gemisch gel. *Phenylmagnesiumbromid* absorbiert (in reiner CO-Atmosphäre) kein CO, wohl aber, sobald der Lsg. wasserfreies Chromichlorid zugesetzt wird. Das eigentliche Absorbens ist aber Mg u. nicht Cr, weil die aufgenommene CO-Menge der Mg-Menge proportional ist (1 Mol pro 1 Atom), während $CrCl_3$ bereits in geringen Mengen volle Wrkg. ausübt. — Die entstandene Lsg. ist braunrot. Zers. man sie mit Eis u. schwacher Säure, so entsteht eine benzoläther. u. eine wss. Schicht. Die erste scheidet eine amorphe, gelbe Organochromverb. (?) ab; aus dem Filtrat werden *Benzpinakon*, $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ (ca. 33% der eingeführten Phenylradikale), *Benzophenon*, *Benzhydrol*, *Diphenyl* (ca. 14% der Phenylradikale), *Diphenylacetophenon* (ca. 10% der Phenylradikale) u. *Benzaldehyd* (wohl als Zersetzungsprod.) isoliert. Das C_6H_5MgBr hat also CO aufgenommen; vielleicht stellt Benzil das wichtigste Zwischenprod. der Rk. dar. — Über das während der Verss. beobachtete Chromcarbonyl wird später berichtet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 58—60.) BIKERMAN.

George Philip Gibson, *Die Monochlorderivate des m-Kresols.* Bei der Monochlorierung des m-Kresols lassen sich die *2-*, *4-* u. *6-Chlor-m-kresole* isolieren, deren Konstitution aus der Oxydation zu den entsprechenden Benzoesäuren folgt.

Versuche. m-Kresol, in CCl_4 gel., liefert mit einer gesätt. Lsg. von Cl in CCl_4 *4-Chlor-m-kresol*, C_7H_7OCl, F. 46°, Kp. 196°, *Methyläther*, Kp. 212,5°, *Acetat*, $Kp._{11}$ 122—123°, *Benzoat*, aus A. mit C_2H_5OH. F. 31°, aus PAe., F. 40°, *p-Toluolsulfonat*, aus A., F. 96°. *2-Chlor-m-kresol*, aus PAe., F. 55—56°. *Methyläther*, aus PAe., F. 24,2°. Kp. 218,5°. *6-Chlor-m-kresol*, F. 57°, Kp. 234°, *Methyläther*, Kp. 213°,5, *Acetat*, $Kp._{11}$ 123—124°, *Benzoat*, aus A., F. 86°. *p-Toluolsulfonat*, aus A., F. 98°. Die Red. des 2-Nitro-m-tolylmethyläthers mit Sn u. HCl liefert ein Gemisch an 3-Methoxy-o-toluidin u. *5-Chlor-3-methoxy-o-toluidin*, $C_8H_{10}ONCl$, aus PAe., F. 47°, $Kp._{11,5}$ 140—142°, *Acetylderiv.*, $C_{10}H_{12}O_2NCl$, aus A., F. 170°. Ferner nach SANDMEYER *2,5-Dichlor-m-tolylmethyläther*, $C_8H_8OCl_2$, aus PAe., F. 52°, $Kp._{12,5}$ 119—120°. 2-Nitro-m-tolylmethyläther gibt mit Cl bei 160—170° *6-Chlor-2-nitro-m-tolylmethyläther*, $C_8H_8O_3NCl$, aus A., F. 112°. Durch Red. mit Fe u. verd. Eg. hieraus *6-Chlor-3-methoxy-o-toluidin*, $C_8H_{10}ONCl$, aus PAe., F. 50°, $Kp._{12}$ 145—146°. *Acetylderiv.*, $C_{10}H_{12}O_2NCl$, F. 154°. Zur Identifizierung der beschriebenen Verbb. wurden hergestellt: *2-Chlor-m-methoxybenzoesäure*, $C_8H_7O_3Cl$, F. 160,5°, *4-Chlor-m-methoxybenzoesäure*, F. 211° u. *6-Chlor-m-methoxybenzoesäure*, F. 173,5°. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1424—28. Nottingham, Univ.) TAUBE.

Marcel Delépine und **André Longuet**, *Untersuchungen über das Dillapiol und sein Propenylisomeres.* Es ist Vff. nicht gelungen, vom *Dillapiol* (I.) ein Dibromid zu erhalten. Mit der berechneten Menge Br entsteht kein krystallisierbares Prod., mit mehr Br das schon von CIAMICIAN u. SILBER beschriebene *Bromdillapioldibromid*, $C_6Br(OCH_3)_2(O_2CH_2)\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$, F. 110°. Wird von NaJ nicht debromiert u. reagiert nicht mit K-Acetat. — Behandelt man I. mit J u. HgO in Ä., so bildet sich ein labiles *Jodhydrin* u. aus diesem mit festem KOH das *Äthylenoxyd* $C_9H_9O_4\cdot CH_2\cdot CH—CH_2$ (CH und CH_2 über O verbrückt), $Kp._{15}$ 195—200°, welches nicht zum Aldehyd isomerisiert werden konnte. — Bei der Darst. des *Dillisoapiols* (II.) aus I. u. KOH entsteht als Nebenprod. die *Verb.* $C_6H(OH)_2(OCH_3)_2\cdot C_3H_5$, krystallin., $Kp._{17}$ 190—194°. — II. liefert ein *Nitrosonitroderiv.*, F. 135—137°. — *Dibromid*, $C_9H_9O_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3$. Mit Br in Ä. (Kältemischung). Krystalle, F. 105°, ll. in Ä., Bzl., Chlf. Gibt mit NaJ in Eg. unter J-Abspaltung II. zurück; mit A. wahrscheinlich *Verb.* $C_9H_9O_4\cdot CH(OC_2H_5)\cdot CHBr\cdot CH_3$, nicht krystallisier- u. destillierbar; mit wss. Aceton wahrscheinlich *Verb.* $C_9H_9O_4\cdot CH(OH)\cdot CHBr\cdot CH_3$,

nicht rein erhalten. Letztere Verb. wird von KOH in das *Äthylenoxyd* $C_{12}H_{14}O_5$ (Kp.$_{15}$ 185—192°, unrein) u. dieses durch Dest. unter at-Druck (ca. 260°) teilweise in das isomere *Keton* $C_9H_9O_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ oder $C_9H_9O_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (*Semicarbazon*, F. 159 bis 160°) übergeführt. — Mit K-Acetat in Eg. liefert das Dibromid das krystallisierte *Diacetin* $C_9H_9O_4 \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot CH_3$, F. 124°. — *Bromdillisoapiol-dibromid*, $C_6Br(OCH_3)_2(O_2CH_2) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ (III). Aus II. mit Br in Eg. F. 115°.

— *Bromdillisoapiol*, $C_6Br(OCH_3)_2(O_2CH_2) \cdot CH:CH \cdot CH_3$. Aus **III** mit NaJ in Eg. (Wasserbad, 2 Min.), mit W. verd., J mit Thiosulfat entfernen. Nadeln aus A., F. 66°. *Pikrinsäureverb.* (1:1), orangerote Krystalle, F. 72°. — Mit A. liefert **III**, wie schon DELÉPINE früher gezeigt hat, die *Verb.* $C_9H_8O_4Br \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CHBr \cdot CH_3$, F. 82—83°. Vff. erhielten analog mit sd. CH_3OH *Verb.* $C_9H_8O_4Br \cdot CH(OCH_3) \cdot CHBr \cdot CH_3$, F. 59°, u. mit Propylalkohol *Verb.* $C_9H_8O_4Br \cdot CH(OC_3H_7) \cdot CHBr \cdot CH_3$, F. 64°. Mit n-Butylalkohol reagiert **III** auf dem Wasserbad nicht, wohl aber bei Siedehitze unter B. einer *Verb.* $C_{11}H_9O_4Br$, Nadeln, F. 108°, welche auch als Nebenprod. bei den Umsetzungen mit Propylalkohol u. A. (bei längerem Kochen) entsteht, deren B. demnach von der Natur des Alkohols unabhängig ist. Vff. erteilen ihr die Formel IV. eines Cumaronderiv. Sie liefert leicht ein *Bromderiv.*, $C_{11}H_8O_4Br_2$, F. 151—152°, in dem sich das zweite Br zweifellos im Furankern befindet. — *Glykolbromhydrin* $C_9H_8O_4Br \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CH_3$. Aus **III** mit sd. wss. Aceton. Nädelchen aus A. oder Chlf., F. 125°. Nebenher bildet sich etwas IV. — *Benzoylderiv.*, $C_{19}H_{18}O_6Br_2$. Mit C_6H_5COCl u. Pyridin. Kryställchen, F. 132°. — *Äthylenoxyd* $C_9H_8O_4Br \cdot \underbrace{CH—CH}_{O} \cdot CH_3$. Aus dem Bromhydrin mit h. alkoh. KOH. Nadeln, F. 99—100°. Liefert mit verd. HCl wahrscheinlich das isomere *Keton*, F. 83—84°, mit Eg. das *Glykolmonoacetat* $C_{14}H_{17}O_7Br$, Krystalle, F. 121—123°. — *Diacetin* $C_9H_8O_4Br \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot CH_3$. Aus **III** mit K-Acetat in Eg. (150°, 10 Stdn.). F. 88—90° (nicht ganz rein). Außerdem entstehen IV. u. ein öliges Prod. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 1019—24. Paris, Faculté de Pharm.) LINDENBAUM.

A. Mailhe, *Über die Zersetzung komplizierter Aldehyde.* Vf. hat einige aromat. Aldehyde auf ihr Verh. bei hoher Temp. (370—390°) in Ggw. von fein verteiltem Ni untersucht. — Vanillin. Es entwickelt sich ein Gas, welches 15% CO_2 u. 19% CO, außerdem H enthält. Das fl. Rk.-Prod. liefert *Guajacol* u. *Brenzcatechin*. Es haben sich also folgende Rkk. abgespielt:

$$C_6H_3(OH)(OCH_3)(CHO) \longrightarrow CO + C_6H_4(OH)(OCH_3) \longrightarrow C + H_2 + C_6H_4(OH)_2;$$
$$2CO \longrightarrow C + CO_2.$$

Piperonal. Gas enthält CO u. CO_2. Fl. Prod. liefert wenig *Phenol*, hauptsächlich *Brenzcatechin*, entsprechend der Gleichung:

$$[O_2CH_2]C_6H_3 \cdot CHO = CO + C + C_6H_4(OH)_2.$$

Ein Teil des Brenzcatechins wird zu Phenol reduziert. — Zimtaldehyd. Gas enthält 9% CO_2, 33% CO, 58% H. Das fl. Prod. wurde in Fraktionen zwischen 80 u. 160° zerlegt, die einzelnen Fraktionen an ihrem Verh. gegen HNO_3 u. Br erkannt. Erhalten: *Benzol*, *Toluol*, *Äthylbenzol*, *Styrol* (Hauptprod.). Die Zers. verläuft also wie folgt: $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHO \longrightarrow CO + C_6H_5 \cdot CH:CH_2$. Ein Teil des Styrols zerfällt in Toluol, Bzl. u. H, u. letzterer hydriert das Styrol teilweise zu Äthylbenzol. Das so erhaltene Styrol besitzt den Geruch des Leuchtgases. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 922—24.) LINDENBAUM.

Nicolas Maxim, *Über die Dibenzylessigsäure und einige Amide derselben.* Vf. hat die Darst. der *Dibenzylessigsäure*, $(C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CO_2H$, wesentlich verbessert. Zu 2 Moll. 6%ig. $NaOC_2H_5$-Lsg. gibt man langsam 1 Mol. Malonester, dann unter Rühren 2 Moll. Benzylchlorid. Man erhält 85% Dibenzylmalonester ($Kp._{11}$ 221°). Dieser wird verseift u. die Säure auf 210° erhitzt. $Kp._{18}$ 235°, F. 87°. — *Chlorid.* Mit 2 Moll. $SOCl_2$ bei 60°. Ausbeute 95%. $Kp._{11}$ 192°. — Aus diesem wurden in bekannter Weise folgende Amide dargestellt: *Dibenzylacetamid*, F. 128—129°. — *Methylamid*, $C_{17}H_{19}ON$, Krystalle aus verd. A., F. 89—90°, ll. außer in W. — *Dimethylamid*, $C_{18}H_{21}ON$, $Kp._{16}$ 229°, Krystalle F. 45°, ll. — *Diäthylamid*, $C_{20}H_{25}ON$, $Kp._{13}$ 225°, Krystalle aus PAe., F. 56°, ll. — *Anilid*, Krystalle aus A., F. 155° (vgl. STAUDINGER, SCHNEIDER, SCHOTZ u. STRONG, Helv. chim. Acta **6**. 291; C. **1923**. I. 1315). Zers. sich am Sonnenlicht. — *o-Toluidid*, $C_{23}H_{23}ON$, Krystalle aus A., F. 134°, wl. in k. A., Bzl., unl. in k. Ä. Zers. sich am Sonnenlicht. — *p-Toluidid*, $C_{23}H_{23}ON$, Krystalle aus A., F. 175°. — *α-Naphthylamid*, $C_{26}H_{23}ON$, Krystalle aus A., F. 155°, wl. in k. A., Bzl., Ä., Lg. — *β-Naphthylamid*, $C_{26}H_{23}ON$, Krystalle aus A., F. 145°, dem vorigen ähnlich. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 1024—29. Paris, Sorbonne.) LINDENBAUM.

Charles Dufraisse und **René Chaux**, *Stereochemische Untersuchungen in der Styrolreihe: Über die ω-Äthoxystyrole.* Um die Stereochemie der noch wenig bekannten, aber besonders wertvollen bei gewöhnlicher Temp. fl. Äthylenderivv. zu fördern, haben sich Vff. unter Benutzung früherer Erfahrungen (vgl. DUFRAISSE, Ann. de Chimie [9] **17**. 164; C. **1925**. I. 370) den ω-Alkoxystyrolen zugewandt. Vorliegende Arbeit betrifft die *ω-Äthoxystyrole*, $C_6H_5\cdot CH:CH(OC_2H_5)$, welche trotz häufiger Bearbeitung in stereochem. reinen Formen bisher nicht erhalten worden sind. Es ist Vff. gelungen, die eine Form, mit A bezeichnet, rein u. krystallisiert zu gewinnen, erstens durch Abspaltung von C_2H_5OH aus *Phenylacetaldehydacetal*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2$, zweitens durch Spaltung von *α-Äthoxybenzalacetophenon*, $C_6H_5\cdot CH:C(OC_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Die stereoisomere Form B konnte bisher nicht völlig rein erhalten werden, doch bildet sie nachgewiesenermaßen das Hauptprod. der Addition von C_2H_5OH an Phenylacetylen. Diese Rk. kann — Ausschluß von W. vorausgesetzt (Verf. von MOUREU, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 527 [1904]) — ferner liefern: *α-Äthoxystyrol*, $C_6H_5\cdot C(OC_2H_5):CH_2$, obiges Phenylacetaldehydacetal, *Acetophenonacetal*, $C_6H_5\cdot C(OC_2H_5)_2\cdot CH_3$, u. *Phenylglykoldiäthyläther*, $C_6H_5\cdot CH(OC_2H_5)\cdot CH_2(OC_2H_5)$. In Ggw. von W. (Verf. von v. AUWERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3520 [1911]) sind natürlich weitere Komplikationen denkbar. Vff. haben nach dem Verf. von MOUREU durch sorgfältigste Rektifizierung schließlich ein Prod. erhalten, das den Anschein einer absol. reinen Verb. erweckte, aber sich trotzdem als Gemisch erwies. Denn erstens kann etwas A. aus demselben abgeschieden werden; zweitens wechseln die Konstanten mit der Variierung der Darst., drittens erstarrt das Prod. auch bei sehr tiefer Temp. nur zu einer glasigen M., während ein reines Äthoxystyrol unbedingt krystallisieren müßte (vgl. Form A). Überlegungen, deren Wiedergabe zu weit führen würde, ergaben, daß im wesentlichen ein Gemisch von A u. B vorliegt u. die Summe der Nebenprodd. höchstens 15% beträgt. Da sich ferner bei starker Abkühlung u. Impfen mit einem A-Krystall nichts ausscheidet u. das Prod. einen höheren n-Wert aufweist als A, so muß B bei weitem vorherrschen. Daß der höhere n-Wert nicht von einem der Nebenprodd. herrührt, haben Vff. durch Darst. letzterer — mit Ausnahme des α-Äthoxystyrols, dessen Konstanten v. AUWERS festgestellt hat — in reinster Form bewiesen. Diese Verbb. besitzen sämtlich tiefere n-Werte. Alle Verss., ein an B noch reicheres Prod. zu gewinnen u. B in krystallisierter Form abzuscheiden, sind ergebnislos verlaufen. — Schließlich wird noch folgendes hervorgehoben: Während bei der Spaltung des α-Brombenzalacetophenons neben ω-Bromstyrol auch Phenylacetylen entsteht (DUFRAISSE, l. c.), erhält man bei der des α-Äthoxybromacetophenons hauptsächlich A u. scheinbar etwas B, aber kein Phenylacetylen. Falls dieses bei der

ersten Spaltung aus der Zers. des stereoisomeren ω-Bromstyrols herrühren sollte, so müßte letzteres einen labilen Zustand durchlaufen, da es, einmal isoliert, unter gleichen Bedingungen keine Zers. erleidet.

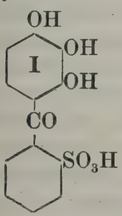
Versuche. *ω-Äthoxystyrol B.* Nach MOUREU 40 g Na in 240 g absol. A. lösen, 40 g Phenylacetylen zugeben, 6 Stdn. kochen, auf Eis gießen, ausäthern, destillieren. Prod. vom $Kp._{16}$ 106—109° nach dem Verf. von MOUREU, DUFRAISSE u. ROBIN (Bull. Soc. Chim. de France [4] **27**. 523; C. **1920**. IV. 734) fraktionieren. Zerlegt man die so erhaltene Substanz in 3 Fraktionen, so zeigen diese u. auch der Rückstand völlig übereinstimmende Werte: $Kp._{15}$ 109—109,5°, $D.^{20}_{4}$ 0,967, n_D^{20} = 1,5544. Eine Probe, unter at-Druck dest., lieferte erst etwas A. u. zeigte dann Kp. 220—222°, n_D^{20} = 1,5523. Bei hoher Temp. erleidet demnach B Zers., Isomerisierung u. ferner, wie sich herausstellte, Autoxydation. So erklärt sich auch der von MOUREU gefundene niedrigere n-Wert. Längere oder kürzere Kochdauer bei der Darst. (24 bezw. 2 Stdn.) sowie geringere Alkalikonz. vermindern die Ausbeute; im ersteren Fall wird auch ein etwas niedrigerer n-Wert gefunden. Ein nach v. AUWERS dargestelltes Prod. zeigte n_D^{20} = 1,5504. — *Phenylacetaldehyddiäthylacetal.* Aus Benzyl-MgBr u. Orthoameisenester, Ä. abdest., auf 55—60° erwärmen, plötzliche Rk., mit NH_4Cl zerlegen. Ausbeute 40%. $Kp._{12}$ 110—110,5°, $D._{4}^{21,3}$, 0,958, $n_D^{21,3}$ = 1,482. — *ω-Äthoxystyrol A*, $C_{10}H_{22}O$. 1. Zu $^1/_{40}$ Mol. CH_3COCl in Ä. unter Kühlung $^1/_{40}$ Mol. (+ 5% Überschuß) Pyridin geben, Ä. abdest., $^1/_{40}$ Mol. des vorigen zusetzen, schnell auf 170° erhitzen (10—12 Min.), W. zugeben, ausäthern, mit verd. HCl u. Bicarbonat waschen, Prod. nach obigem Verf. fraktionieren. Fraktion vom $Kp._{11}$ 102—104°, welche in festem CO_2-Aceton krystallisiert, aus dem gleichen Vol. CH_3OH bei —80° umkrystallisieren (App. vgl. DUFRAISSE, l. c.), u. zwar unter Zusatz von 1% Hydrochinon oder Brenzcatechin zur Verhinderung der Autoxydation. Nach 10 Krystallisationen: F. —1 bis 0°, $D.^{20}_{4}$ 0,9756, n_D^{20} = 1,5515 (Exaltation 0,82). — 2. Durch Erhitzen von α-Äthoxybenzalacetophenon (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 443; C. **1926**. I. 3222) mit festem KOH im Hochvakuum auf 120—150° (10 Min.), wobei das Prod. zwischen 55 u. 70° übergeht. Das Rohprod. enthält wahrscheinlich B, denn es besitzt einen tieferen F. u. höheren n-Wert. — Erhitzt man A im evakuierten Rohr 30 Min. auf 150—160°, so schm. es bei —6 bis —5°. Setzt man es dem Sonnenlicht aus, so schm. es nach einem Monat bei —25°. — Behandelt man das an B reiche Prod. (vgl. oben) mit dem CH_3COCl-Pyridinkomplex wie beschrieben, so erhält man bei —80° eine kleine Menge A-Krystalle, besonders nach Impfen, aber der Rest bleibt unkrystallisierbar. A kann von etwas Phenylacetaldehydacetal herrühren oder durch partielle Isomerisierung von B entstanden sein. — *Acetophenondiäthylacetal.* Darst. nach CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3903 [1907]). Zerfällt bei der Vakuumdest. teilweise in A. u. α-Äthoxystyrol. Ein Präparat vom $Kp._{15}$ 101—101,5° zeigte n_D^{20} = 1,480. — *1-Phenyl-1,2-diäthoxyäthan* (*Phenylglykoldiäthyläther*). Darst. nach SPÄTH (Monatshefte f. Chemie **35**. 319 [1914]). $Kp._{14}$ 114—114,5°, $D.^{20}_{4}$ 0,9584, n_D^{20} = 1,4833, sehr stabil gegen Hitze, $ZnCl_2$, CH_3COCl-Pyridin usw. — Ein Diagramm im Original demonstriert die starke Autoxydabilität des ω-Äthoxystyrols u. die Verhinderung der Oxydation durch Antioxygene wie Hydrochinon u. Brenzcatechin. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 905—22. Paris, Collège de France.) LINDENBAUM.

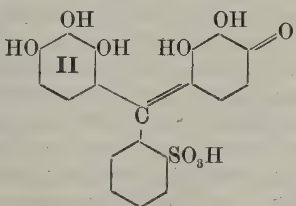
G. Vavon und **P. Peignier**, *Sterische Hinderung und cis-trans-Isomerie. II. Vergleichende Untersuchung des Borneols, Isoborneols und ihrer Ester.* (I. vgl. S. 198.) Der erste Teil dieser Arbeit ist schon kurz nach C. r. d. l'Acad. des sciences referiert (vgl. C. **1925**. II. 2143). Die daselbst angegebenen Verff. für die Darst. des *Isoborneols* sind ausführlicher beschrieben. Die Darst. aus Campher ist schwierig, weil das zur Hydrierung notwendige Pt erstens besonders aktiv sein muß. Ein nach LOEW frisch dargestelltes Pt ist unwirksam, wird aber nach einmaliger Hydrierung von Allylphenol u. üblicher Regenerierung wirksam. Zweitens ermüdet es schnell u. ist nach

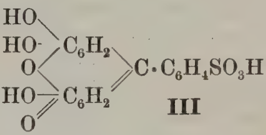
ca. 15 Operationen unbrauchbar, d. h. nur für die Hydrierung von Campher, während es andere Hydrierungen noch leicht vermittelt. — Der bei fortgesetzter Hydrierung entstehende KW-stoff $C_{10}H_{18}$ rührt vom Isoborneol u. nicht vom *Borneol* her, da ersteres für sich unter den gleichen Bedingungen denselben KW-stoff liefert, während letzteres nicht angegriffen wird. Der KW-stoff ist *Isocamphan*, aus A., F. 64—65°, $[\alpha]_{578} = -9°$, gebildet durch Dehydratisierung des Isoborneols zu Camphen u. Hydrierung des letzteren. — Die Zus. des bei der Hydrierung des Camphers entstehenden Alkoholgemisches läßt sich leicht ermitteln, indem man die Hydrierung bis zu Ende durchführt, wobei ein Gemisch von Borneol u. Isocamphan resultiert, u. dann die Drehung bestimmt. Man findet, daß nur ca. 5% Campher zu Borneol hydriert werden. Obwohl man nach diesem Verf. leicht reines Isoborneol gewinnen kann, ist es doch wenig vorteilhaft, teils aus obigen Gründen, teils weil man mit 5 g Pt höchstens 10 g Campher hydrieren kann. — Daß die aus Pinenhydrochlorid gewonnenen Präparate von saurem Isobornylphthalat u. Isoborneol um ca. 4% schwächer drehen, rührt wahrscheinlich daher, daß das Aleppopinen schwach racemisiert ist.

Zunächst wurden die Veresterungsgeschwindigkeiten beider Alkohole mit Essigsäure bei 100°, n-Valeriansäure bei 100 u. 133° sowie Essigsäure + 1,7% H_2SO_4 bei 39 u. 15° miteinander verglichen. Borneol verestert sich schneller als Isoborneol, u. zwar sind die Unterschiede bei den Verss. mit H_2SO_4 größer (ca. 1 :4). — Ferner wurden die Rk.-Geschwindigkeiten beider Alkohole bzgl. der Umsetzung mit C_2H_5MgBr miteinander verglichen. Zur gekühlten Lsg. von 30 g Alkoholgemisch in Ä. ließ man eine aus 11 g C_2H_5Br hergestellte C_2H_5MgBr-Lsg. tropfen, dekantierte, zerlegte den Nd. u. polarisierte sowohl das aus diesem wie das aus der äth. Mutterlauge regenerierte Alkoholgemisch. Es ergab sich, daß Borneol schneller reagiert als Isoborneol. — Einige Ester wurden dargestellt. Die angeführten Drehwerte sind teilweise um 4—5% zu erhöhen, weil die Ausgangsalkohole aus Aleppopinen dargestellt waren (vgl. oben). Die Drehungen beziehen sich auf alkoh. Lsgg.; c = 0,05. — *Isovaleriansäure-d-bornylester.* Mit überschüssiger Säure (140°, 10 Stdn.). $Kp._{26}$ 151—152°, $[\alpha]_{578} = +36,7°$, $D.^{18}{}_4$ 0,9486, $n_D{}^{18} = 1,4605$. — *l-Isobornylester.* Aus Säureanhydrid u. l-Isoborneolnatrium. $Kp._{18}$ 142—144°, $[\alpha]_{578} = -56°$, $D.^{18}{}_4$ 0,9523, $n_D{}^{18} = 1,462$. — *Benzoesäure-l-bornylester.* Aus C_6H_5COCl u. natürlichem l-Borneolnatrium. F. 24,5—25,5°, $Kp._{18}$ 196—197° (korr.), $[\alpha]_{578} = -43,3°$, $D.^{16}{}_4$ 1,0543, $n_D{}^{16} = 1,526$. — *l-Isobornylester*, $Kp._{11}$ 185° (korr.), $[\alpha]_{578} = -78,°$ $D.^{16}{}_4$ 1,057, $n_D{}^{16} = 1,529$. — *Saurer Bernsteinsäure-d-bornylester.* Aus Säureanhydrid u. d-Borneol. Aus verd. A., dann PAe., F. 61—62°, $[\alpha]_{578} = +35,7°$. — *l-Isobornylester*, aus verd. Essigsäure, F. 63,5—64,5°, $[\alpha]_{578} = -54,7°$. — *Saurer Phthalsäure-d-bornylester*, F. 164,5—165,5° (korr.), $[\alpha]_{578} = +56,7°$. — *l-Isobornylester*, F. 167° (Zers.), $[\alpha]_{578} = -82°$. — Die Verseifungsgeschwindigkeiten dieser Ester mittels der berechneten Menge NaOH wurden teils in 96 u. 75%ig. A. bei 39°, teils in W. von 39 u. 16° gemessen. Die Geschwindigkeitskonstanten sind bei den Bornylestern zwischen 4,5- u. 25-mal größer als bei den Isobornylestern, u. zwar sind die Unterschiede in W. größer als in 75%ig. A. u. in diesem größer als in 96%ig. A. Die Konstanten selbst sind in 96%ig. A. größer als in 75%ig. A., umgekehrt wie beim Isobuttersäure- u. Benzoesäureäthylester. — Faßt man Borneol u. Isoborneol, wie dies allgemein geschieht, als ein Paar von cis-trans-Isomeren auf, so muß nach obigen Verss. u. den in der 1. Mitt. entwickelten Ansichten das Isoborneol die cis-Form repräsentieren. Aber die Verhältnisse sind hier insofern komplizierter, als das Mol. aus 3 Ringen zusammengesetzt ist. Unter Zugrundelegung der Campherformel von DELÉPINE (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 1483; C. **1925**. I. 495) erhält das Isoborneol diejenige Formel, in welcher OH u. die Gruppe $C(CH_3)_2$ der Brücke in cis zueinander stehen. Damit im Einklang sind die etwas höheren D.- u. n-Werte der Isobornylester, was für gedrängtere, d. h. cis-Konfiguration spricht (Regel von v. AUWERS). (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 924—42. Nancy, Faculté des Sciences.) LINDENBAUM.

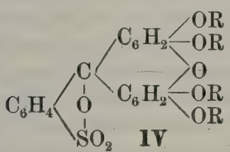
W. R. Orndorff und **Nathaniel Fuchs**, *Pyrogallolsulfonphthalein, Sulfongallein, 2,3,4-Trioxybenzoylbenzol-o-sulfonsäure und ihre Derivate.* Das *NH_4-Salz* der *o-Sulfobenzoesäure* gibt beim Erhitzen mit *Pyrogallol* das NH_4-Salz der *2,3,4-Trioxybenzoylbenzol-o-sulfonsäure* (I), das beim Behandeln mit HCl die freie Säure liefert. Beim Erhitzen von **I** für sich oder in Ggw. von Pyrogallol entsteht *Pyrogallolsulfonphthalein* (**II**), das aber auch beim Erhitzen von Pyrogallol mit *o-Sulfobenzoesäureanhydrid*, mit *Saccharin* u. H_2SO_4 oder mit *o-Sulfobenzoesäurechlorid* erhalten werden kann. Die gefärbte Verb. **II** reagiert in tautomeren Formen, gibt sowohl gefärbte chinoide als auch farblose lactoide Derivate u. stellt ein inneres Carbonium- oder Oxoniumsalz dar. Beim Erhitzen auf 200° liefert **II** *Sulfongallein* (**III**) u. bei der Rk. mit bestimmten Reagenzien, wie z. B. Anilin, Derivate von **III** (**IV**). **II** liefert einen ziegelroten Methyläther u. einen roten Trimethyläther. Der Dimethyläther von **III** tritt in 2 Formen auf. Bei der Red. mit Zn u. W. geht **II** in *Pyrogallolsulfonphthalin* **V** über, das bei der Oxydation **II** zurückliefert.



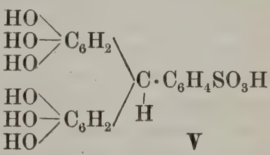




III



IV



V

V e r s u c h e. *2,3,4-Trioxybenzoylbenzol-o-sulfonsäure* (I), $C_{13}H_{10}O_7S + 3H_2O$. Herst. aus dem NH_4-Salz der *o-Sulfobenzoesäure* u. *Pyrogallol* bei 190—195° u. Zers. des gebildeten NH_4-Salzes mit HCl. Hellgelbe Krystalle aus konz. HCl, F. 108—109°, ll. in W., A. u. Äthylacetat, unl. in Ä., Bzl. u. Chlf. Bei der Titration in Ggw. von Methylrot reagiert sie einbas., in Ggw. von Phenolphthalein zweibas. *NH_4-Salz.* Krystallisiert mit $^1/_4H_2O$ in farblosen Prismen. Verfärbt sich bei 296°, F. 298° unter Rotfärbung. Unl. in den meisten organ. Lösungsmm., swl. in Methylalkohol u. A., ll. in h. W. *Tribenzoat.* Beim Kochen von I mit Benzoylchlorid. Krystallisiert nicht. Reinigung durch Lösen in Ä. u. Fällen mit PAe. Farbloses Pulver, F. 62—64°. — *Pyrogallolsulfonphthalein* (**II**), $C_{19}H_{14}O_9S$. Darst.: 1. Durch Erhitzen von **I** auf 140°. Daneben bildet sich *o-Sulfobenzoesäureanhydrid.* 2. Durch Erhitzen von **I** mit Pyrogallol auf 135—145°. 3. Durch Erhitzen von *o-Sulfobenzoesäureanhydrid* mit Pyrogallol auf 130—135° während 20 Stdn. oder in Ggw. von $ZnCl_2$ auf 135—140° während 8 Stdn. Ausbeute 51%. 4. Durch Erhitzen von *o-Sulfobenzoesäurechlorid* mit Pyrogallol auf 145°. Daneben entsteht eine andere Verb. in kleinen Mengen, wahrscheinlich der *Dipyrogallolester* der *o-Sulfobenzoesäure*, $(OH)_2C_6H_3\cdot OCO\cdot C_6H_4\cdot SO_2OC_6H_3(OH)_2$, farblose Krystalle vom F. 109—111°. 5. Durch Erhitzen von *Saccharin*, Pyrogallol u. H_2SO_4 auf 135—145°. **II** schm. nicht bis 315°, ist unl. in den meisten organ. Lösungsmm., swl. in W., Methylalkohol, A. u. Ameisensäure unter B. roter Lsgg. Aus Methylalkohol krystallisiert die Verb. mit $3H_2O$ in grünglänzenden rhomb. Krystallen. **II** ist l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. Absorbiert nicht HCl, was auf ein inneres Oxonium- oder Carboniumsalz hindeutet. Ll. in verd. Alkalien mit tiefroter Farbe, in konzentrierteren Lsgg. mit tiefblauer Farbe. Die Farbe dieser Lsgg. ändert sich mit p_H; von $p_H = 8$ verblaßt sie schnell infolge von Oxydation. **II** absorbiert etwas über 4 Mol. NH_3;

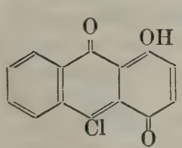
diese Verb. verliert im Exsiccator über konz. H_2SO_4 langsam NH_3 u. wird mit 1NH gewichtskonstant. *NH_4-Salz*, $C_{19}H_{13}O_9SNH_4 + 2H_2O$. *Na-Salz*, $C_{19}H_{13}O_9SNa + 5H_2O$ Aus H_2O Nadeln von rotbrauner Farbe mit leicht purpurfarbigem Schimmer. Be 200° geht es in das *Na-Salz* des *Sulfongalleins* über. *Di-Zn-Salz*, $C_{19}H_{10}O_9SZn_2 + 5H_2O$ Aus W. mit bronzegrüner Oberflächenfarbe; gepulvert rötlich-purpurnes Pulver. Swl in W. Beim Erhitzen auf 200° gibt es das *Di-Zn-Salz* des *Sulfongalleins*. *Pb-Salz* $(C_{19}H_{11}O_9S)_2Pb_3$. Verliert bei 200° kein W. *Ba-Salz*, $(C_{19}H_{13}O_9S)_2Ba + 6H_2O$. Geh bei 200° nicht in ein Salz von **III** über. — *Sulfongallein* (**III**), $C_{19}H_{12}O_8S + 1H_2O$ ode $3H_2O$. Durch Erhitzen von **II** auf 200° mit $1H_2O$, oder durch Lösen von **II** in sehr verd NaOH u. Ansäuern der Lsg. durch HCl mit $3H_2O$. Leuchtendrotes Pulver, F. oberhalb 315°. Geht in Ggw. von W. wieder in **II** über. Absorbiert zwischen 4 u. 5 Mol. NH_3 u. hält beim Stehen im Exsiccator über H_2SO_4 1 Mol. NH_3 fest. *Anilinsalz*, $C_{19}H_{11}O_8S \cdot (C_6H_5NH_3)$. Beim Kochen von **II** mit Anilin. Rote Krystalle, unl. in den meisten organ. Lösungsmm., ll. in W. u. in Alkoholen, F. oberhalb 315°. — *Sulfongalleintetraacetat*, $C_{19}H_8O_8S(C_2H_3O)_4$ (**IV**). Beim Kochen von **II** mit Essigsäureanhydrid. Farblose, rautenförmige Krystalle aus Toluol mit $1C_7H_8$, F. 218° unter Zers. Hydrolysiert leicht. — *Sulfongalleintetrabenzoat* (**IV**). Durch Kochen von **II** mit Benzoylchlorid. Farblose Nadeln aus Bzl., F. 235°. — *Monomethyläther des Pyrogallolsulfonphthaleins*, $C_{19}H_{13} \cdot O_8S(OCH_3)$. Aus *o-Sulfobenzoesäureanhydrid* u. *Pyrogallol-1-methyläther* bei 135—145°. Leuchtendrote Krystalle aus Methylalkohol, Zers.-Punkt ca. 270°. — *Trimethyläther des Pyrogallolsulfonphthaleins*, $C_{19}H_{11}O_6S(OCH_3)_3$. Aus **II** in absol. Methylalkohol u. Methyljodid in Ggw. von Na-Methylat. Rote Krystalle mit purpurfarbenem Schimmer aus Eg. u. Methylalkohol, F. oberhalb 315°, swl. in W., l. in A., unl. in Ä., Aceton, Bzl. u. Chlf. Absorbiert ca. 3 Mol. NH_3; beim Stehen im Exsiccator über konz. H_2SO_4 liefert diese Verb. ein *Mono-NH_4-Salz*. *Na-Salz*, $C_{19}H_{10}O_6SNa(OCH_3)_3$. Kleine rote Krystalle aus Aceton. — *Dimethyläther des Sulfongalleins*, $C_{19}H_{10}O_6S(OCH_3)_2$. Entsteht als Nebenprod. vorstehenden Trimethyläthers von **II**. Aus konz. Lsgg. von Methylalkohol rote Krystalle, aus verd. Lsgg. goldorange Krystalle, F. oberhalb 315°. Beide Formen können ineinander übergeführt werden, haben gleiche Löslichkeit u. gleiche Rkk. L. in verd. NaOH mit orangener Farbe u. blaßroter Fluorescenz. Absorbiert 3 Mol. NH_3; diese Verb. liefert beim Stehen im Exsiccator über konz. H_2SO_4 ein *Mono-NH_4-Salz*. — *Dibrompyrogallolsulfonphthalein*, $C_{19}H_{12}O_9SBr_2 + 4H_2O$. Beim Bromieren von **II** in absol. A. Grünglitzernde Krystalle aus W. + HCl, F. oberhalb 315°, swl. in W., l. in A. Absorbiert 6 Mol. NH_3 u. verliert davon 3 Mol. beim Stehen im Exsiccator über konz. H_2SO_4. Beim Erhitzen auf 200° entsteht *Dibromsulfongallein* u. beim Kochen mit Benzoylchlorid *Dibromsulfongalleintetrabenzoat*, $C_{19}H_6O_8SBr_2(COC_6H_5)_4$, farblose, nadelartige Krystalle aus Bzl., F. 269—270°, ll. in Bzl. u. Chlf., l. in Ä., unl. in W. — *Pyrogallolsulfonphthalin*, $C_{19}H_{16}O_9S + H_2O$ (**V**), durch Kochen von **II** mit Zn-Staub in W. Farblose Krystalle aus HCl. Sintert bei 146—147°, F. 170°. Ll. in Methylalkohol, A., Ä., Aceton, Eg. u. W., unl. in Chlf. u. CCl_4. Leicht oxydierbar unter B. von **II**. *Zn-Salz*. Krystallisiert mit $2H_2O$. Farblose Krystalle. Liefert beim Erhitzen auf 200° das *Zn-Salz des Sulfongalleins*. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1939 bis 1951. Ithaca, [N. Y.], Univ.) KINDSCHER.

W. R. Orndorff, **R. C. Gibbs** und **S. Alice Mc Nulty**, *Die Absorptionsspektra von Phenolphthalein, Isophenolphthalein und Diphenylphthalid*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 2483; C. **1925**. I. 375.) In neutralem, absol. A. zeigt Diphenylphthalid (*a*) ca. 6 Banden im Ultraviolett, von denen die ersten beiden bei 3531 u. 3620 den beiden Banden für Phenolphthalein (*b*) 3523 u. 3613, u. für Isophenolphthalein (*c*) 3511 u. 3606, entsprechen. Während aber beide Banden bei *a* u. *c* gleiche Intensität besitzen, hat bei *b* die Bande 3523 eine geringere Intensität als die bei 3613. In der gleichen Region zeigen *Benzaurin* u. *Di-p-dioxytriphenylmethan* zwei Banden in neutralem absol. A. Außerdem besitzt *a* noch 4 weitere Banden 3711, 3769, 3861 u. 3960, von denen die 3 ersten mit den Banden

des Di-p-dioxytriphenylmethans 3695, 3782 u. 3877 vergleichbar sind. In konz. H_2SO_4 zeigt *a* zwei hervorstechende Banden, von denen eine am Ende des Spektrums liegt, wie dies für Triphenylmethanderivv. charakterist. ist. *b* u. *c* geben in H_2SO_4 tiefrote Lsgg., die aber infolge fortschreitender Sulfonierung bald verblassen, wobei die Lsg. von *b* tieforange, diejenige von *c* schwach gelb wird. Nachdem der Farbton konstant geworden war, zeigte *b* eine 120-mal so starke Absorption im Gebiet der Bande 2025 als *c*. Im Ultraviolett wird die Absorption beider Verbb. sehr ähnlich. Verss. zur Best. der Absorption der alkohol. Lsgg. von *b* u. *c* mit wechselndem Gehalt an HCl ergaben, daß die Absorption genau die gleiche wie die der neutralen Lsgg. war, was mit den Beobachtungen von K. MEYER u. HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3479) in Einklang steht. Beim Zusatz von wechselnden Mengen KOH zu den alkoh. Lsgg. zeigt *b* bei 23 Mol. KOH zwei neue Banden 1785 u. 2730, infolge der B. des Di-K-Salzes. Beim Verdünnen der Lsg. mit A. treten wieder Banden des neutralen Typus auf, ein Zeichen dafür, daß in den verd. Lsgg. *b* u. freies KOH nebeneinander bestehen. Bei 232 Mol. KOH verstärken sich die Banden 1785 u. 2730, u. es treten zwei neue bei 3400 u. 3950 auf. Bei Zusatz von 2 Mol. KOH zur alkohol. Lsg. von *c* tritt blaßgelbe Farbe auf; bei 23 Mol. KOH wird die Lsg. grün u. zeigt weiche Banden bei 1695, 2525 u. 2855. 171 Mol. KOH ergeben eine blaue Lsg. mit den Banden 1695, 2440, 3400 u. 4060. Da das Mono-Na-Salz von *c* gelb u. das Di-Na-Salz blau ist, während die Na-Salze von *b* rot sind, nehmen die Vff. an, daß die Salze von *c* orthochinoide, die Salze von *b* parachinoide Struktur besitzen. In $33^0/_0$ig. wss. KOH sind *b* u. *c* farblos; *b* zeigt zwei Banden bei 3380 u. 4065. Beim Verdünnen der Lsg. mit $33^0/_0$ig. KOH verstärkt sich die Absorption etwas, was mit der B. größerer Mengen des Tri-K-Salzes der Carbinol-Carboxylsäure zusammenhängen mag. Auch *c* zeigt in $33^0/_0$ig. wss. KOH zwei Banden bei 3400 u. 4115, die Verstärkung beim Verdünnen mit KOH ist aber viel weniger ausgeprägt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1994—2002. Ithaca [N. Y.], Univ.) KINDSCHER.

Albert Green, *Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Oxyanthrachinone.* II. *Chinizarin.* (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London **125**. 1450; C. **1924**. II. 1345). Bei der Einw. von Thionylchlorid auf Chinizarin wird ein Hydroxyl durch Cl ersetzt, u. es entsteht eine in roten Nadeln krystallisierende Verb. Mit konz. H_2SO_4, Alkali oder A. läßt sich Chinizarin zurückgewinnen. Oxydation mit $KMnO_4$ liefert Phthalsäure. Mit sd. Essigsäureanhydrid entsteht das Diacetat des Chinizarins. Mit sd. Anilin u. p-Toluidin kondensiert sich die Verb. zu Monoaminomonooxyverbb.; bei längerer Einw. entstehen Diaminoanthrachinone. Vf. folgert aus den Eigenschaften der Verb. die nebenstehende Formel eines *10-Chlor-1-oxy-4,9-anthrachinons.*

V e r s u c h e. Chinizarin liefert mit Thionylchlorid gekocht unter SO_2 u. HCl Entw. *10-Chlor-1-oxy-4,9-anthrachinon*, $C_{14}H_7O_3Cl$, aus A., F. 225—226°. H_2SO_4, Eg., CH_3OH, A., NaOH u. KOH geben Chinizarin. Die Acetylierung mit reinem Essigsäureanhydrid liefert *Diacetylchinizarin* vom F. 207—208°, mit einer Spur H_2SO_4 ein *isomeres Diacetat* vom F. 200—201°, welches durch Umkrystallisieren aus Pyridin in ersteres übergeführt werden kann. Die Chlorverb. gibt mit Anilin 5 Min. erwärmt ein *Anilinoderiv.*,

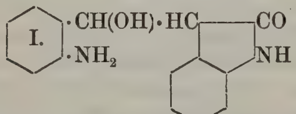


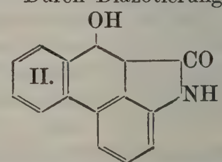
$C_{20}H_{13}O_3N$, Zers. bei 290°, beim 6-std. Erwärmen mit Anilin bei Ggw. von Borsäure das *Dianilinoderiv.*, $C_{26}H_{18}O_2N_2$, kein F. bis 310°. Analog *Mono-p-toluidinderiv.*, $C_{21}H_{15}O_3N$, Erweichen bei 280°, keine weitere Veränderung bis 310° u. *Di-p-toluidinderiv.*, $C_{28}H_{22}O_2N_2$, aus A. Zers. bei 305°. Erwärmen der Chlorverb. mit A., welcher $3^0/_0$ HCl enthält, führt zu *10-Äthoxy-1-oxy-4,9-anthrachinon*, $C_{16}H_{12}O_4$, aus A., F. 135°, mit k. H_2SO_4 entsteht Chinizarin. Käufliches 1-Chlor-4-oxyanthrachinon gibt mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin erwärmt *1-Chlor-4-acetoxyanthrachinon*, $C_{16}H_9O_4Cl$, aus Pyridin mit wenig Anhydrid krystallisiert, F. 176—177°. Durch Verseifen mit A. u. H_2SO_4 *1-Chlor-4-oxyanthrachinon*, $C_{14}H_7O_3Cl$, F. 192—193°, konz. H_2SO_4 ist bei

100° im Laufe 1 Stde. ohne Einw. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1428—37. Aberystwyth, EDWARD DAVIES Lab.) TAUBE.

C. M. Mc Cay und **Carl L. A. Schmidt**, *Bemerkungen über die Synthese der Pyrrol- und Pyrrolidoncarbonsäuren und über die Synthese der α-Thionsäure des Pyrrols.* Vff. versuchten vergeblich, *Pyrrolidon-α-carbonsäure* zu reduzieren. Als Red.-Mittel wurden angewendet: Zn-Amalgam, Sn u. HCl, Na u. A., Na-Amalgam u. W., Al u.NaOH, Al-Amalgam, P u. HJ im Einschlußrohr. Auch die katalyt. Red. in Ggw. von Pt in W., Eg. u. A. mit H bei Zimmertemp. u. 100° führten nicht zum Ziele, u. zwar nicht nur bei der freien Säure, sondern auch bei ihrem Äthylester. Verss., eine Rk. der Säure mit Phenylhydrazin u. Hydroxylamin herbeizuführen, schlugen ebenfalls fehl. Ergebnislos verliefen fernerhin Verss. der katalyt. Red. des *Pyrrol-α-carbonsäureamids* in Ggw. von Pt u. Pd. — *Pyrrol-α-carbonsäure.* Herst. aus *Pyrrol* u. Methyl-MgJ in Ä. u. Behandeln der gekühlten Mischung mit CO_2. Ausbeute 40%. Bei Verss. der katalyt. Red. konnte in einem Falle in 50%ig. A., der 2 ccm konz. HCl u. 1,7 g der Verb. enthielt, H-Absorption festgestellt werden. Die Oxydation zu melaninartigen Verbb. ist von der H-Ionenkonz. abhängig. Während alkal. Lsgg. einige Zeit ohne die geringste Dunkelfärbung gekocht werden können, schwärzen sich saure Lsgg. beim Stehen an der Luft in einigen Stunden. In H-Atmosphäre tritt diese Erscheinung nicht auf. — Beim Behandeln von *Pyrrolidin* mit Methyl-MgJ entstand Methan. Nach Behandeln des Gemisches mit CO_2 konnte Prolin nicht nachgewiesen werden. — *Pyrrol-α-dithionsäure.* Herst. aus Pyrryl-MgJ u. CS_2. Braunes Öl, das zu einer teilweise krystallinen Paste erstarrt. Ll. in Chlf., A. u. CS_2, l. in Alkali u. Ä., swl. in Säure. Oxydiert sich an der Luft unter B. eines schwarzen Pulvers. Reagiert mit Benzoylchlorid. *Fe-Salz.* Tiefgrüner Nd., der sich an der Luft schwärzt. *Hg-Salz.* Beim Zufügen von Hg-Acetat entsteht eine leichtgelbe, kolloidale Lsg., die beim Kochen ein gelbes Salz ausscheidet. *Pb-Salz.* Tiefrote Verb., unl. in den gewöhnlichen Lösungsmm., swl. in k. Aceton. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1933—39. Berkeley [Cal.], Univ.) KINDSCHER.

N. Kishi, *Kondensation von o-Nitrophenylessigsäure mit o-Nitrobenzaldehyd mittels Essigsäureanhydrid.* Aus 4 g o-nitrophenylessigsaurem Na, 6 g o-Nitrobenzaldehyd u. 30 g Acetanhydrid (140°, 5 Stdn.) erhält man *α,β-Di-[o-nitrophenyl]-β-oxypropionsäure,* $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 244°. *Methylester,* Blättchen aus Ä., F. 74°. *Methyläthermethylester,* F. 70°. *Methyläthersäure,* hellgelbe Nadeln, F. 237°. Das OH sitzt sehr fest, da auch mit sd. konz. HCl keine H_2O-Abspaltung eintritt. — Durch Red. mit $FeSO_4$ u. NH_4OH entsteht *α,β-Di-[o-aminophenyl]-β-oxypropionsäure,* $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, gelbe Krystalle, F. 158°. *Hydrochlorid,* weiße Nadeln, F. 300°. — Durch Erhitzen über den F. oder Lösen in h. HCl liefert die Diaminosäure *o-Aminophenyloxindolylcarbinol,* $C_{15}H_{14}O_2N_2$ (I.), F. 184°. *Hydrochlorid,* F. 199°. — Durch Diazotierung von I. u.



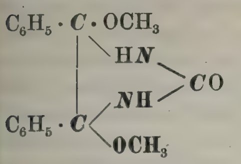


Zers. mit molekularem Cu entsteht sehr wahrscheinlich *10-Oxy-8-aminodihydrophenanthren-9-carbonsäurelactam,* $C_{15}H_{11}O_2N$ (II.), F. 181°. (Journ. Pharm. Soc. Japan **1926**. Nr. 532. 44—45.) LINDENBAUM.

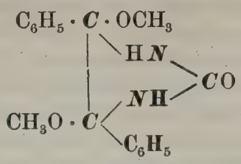
E. Sucharda, *Über die Synthese von δ-Pyrindigo.* (Roczniki Chemji **5**. 453—54. 1925. — C. **1926**. I. 116.) SCHÖNFELD.

Heinrich Biltz, *Zur Raumchemie der Stickstoffverbindungen.* In Ergänzung der Ausführungen von K. HESS (Naturwissenschaften **14**. 183; C. **1926**. I. 2997) berichtet Vf. über ein weiteres Beispiel von Isomeren, deren Isomerie auf die räumliche

Anordnung der Bindungen des dreiwertigen Stickstoffs zurückzuführen ist (vgl. auch BILTZ, LIEBIGS Ann. **368**. 156 [1909]). Die beiden *Diphenylglyoxalonglykoldimethyläther* (*4,5-Diphenyl-4,5-dimethoxy-2-oxotetrahydroglyoxaline*) spalten mit ganz verschiedener Leichtigkeit *Methylalkohol* ab, die „syn-Verb." bei 115°, die „anti-Verb." erst bei 217°. Vf. erklärt dieses Verh. durch nebenstehende Formeln:



syn-Form

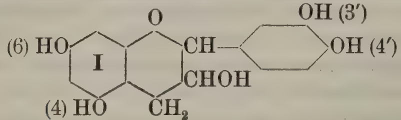


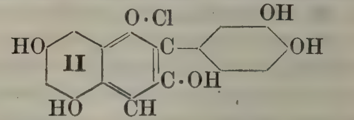
anti-Form

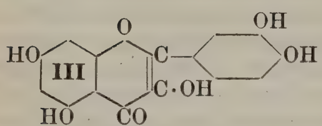
C u. ***N*** liegen in einer Ebene, die Substituenten links von ***C*** u. ***N*** auf der einen, die rechts auf der anderen Seite dieser Ebene. Zum Schluß geht Vf. noch kurz auf die Verhältnisse bei analogen Harnsäurederivv. ein, bei denen die Alkoholabspaltung dadurch erschwert ist, daß durch den dem Glyoxalinring angelagerten Pyridinkern ein Platzwechsel an den Kohlenstoffatomen 4 u. 5 des Glyoxalinrings unmöglich gemacht wird. (Naturwissenschaften **14**. 678—79. Breslau.) RAECKE.

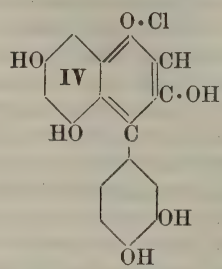
M. Nierenstein, *Die Konstitution des Catechins.* IX. *Einige neue Umwandlungsprodukte des Acacatechins.* (VIII. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 2798; C. **1925**. I. 1081.) Nach FREUDENBERG u. seinen Mitarbeitern kommt dem *Epicatechin* Formel **I** zu, da *Cyanidinchlorid* (**II**) zu Epicatechin reduziert werden kann. Wie aber aus den Arbeiten von WILLSTÄTTER u. seinen Mitarbeitern, sowie von PRATT u. ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London **127**. 172; C. **1925**. I. 2310) hervorgeht, steht die Konst. des Cyanidinchlorids noch nicht fest. Nach Ansicht des Vfs. spricht gegenwärtig mehr für eine Formel **IV** des Cyanidinchlorids, u. er nimmt für *Acacatechin* Formel **V** an. Alle Verss., *Quercetin* (**III**) zu Acacatechin zu reduzieren, verliefen ergebnislos, u. es wurde daher die Oxydation des Acacatechins durchgeführt, da hierbei nach der Freudenbergschen Formulierung Quercetin entstehen müßte. *4,6,3',4'-Tetramethylacacatechin* wurde zum Keton oxydiert, dessen Isonitrosoderiv. bei der Hydrolyse *4,6,3',4'-Tetramethylquercetin* liefern sollte. Letztere Verb. entstand aber nicht, sondern die Rk. verlief nach Formel **VI**—**X**. Es bildete sich somit *2-Oxy-4,6,3',4'-tetramethoxy-3-phenylcumarin* (**X**), dessen Konst. dadurch sichergestellt wurde, daß das Keton **VII** mit der Substanz ident. war, die bei der Einw. von *Diazomethan* auf *2,4,6,3',4'-Pentamethoxy-α,α-diphenylacetylchlorid* u. darauf folgenden Ringschluß erhalten wurde. (Journ. Chem. Soc. London **119**. 167; C. **1921**. I. 838.) Bei der Oxydation von **IX** mit neutralem $KMnO_4$ entstand *Ameisensäure* u. *6-Oxy-2,4,3',4'-tetramethoxy-α,α-diphenylessigsäure.* Dies scheint im Gegensatz zu der Tatsache zu stehen, daß Tetramethylacacatechin mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. *Dimethylphloroglucin* u. *Veratrumsäure* gibt. Eine quantitative Unters. der Rk. ergab aber, daß 6-Oxy-2,4,3',4'-tetramethoxy-α,α-diphenylessigsäure entsteht, u. daß Dimethylphloroglucin u. Veratrumsäure sekundäre Oxydationsprodd. sind, die aus dem Diphenylessigsäurederiv. hervorgehen. Die Sprengung des Chromankerns geht also der Oxydation voraus, wie auch durch die Rk. von *Pentamethylacacatechin* (**XI**) mit Methyljodid u. alkoh. KOH gezeigt werden konnte. Es entsteht **XII**, das bei der Oxydation *2,4,6,3',4'-Pentamethoxy-α,α-diphenylessigsäure* (**XIII**) liefert. Im Gegensatz zu FREUDENBERG u. PURRMANN (LIEBIGS Ann. **437**. 278; C. **1924**. II. 330) stellt Vf. fest, daß Acacatechin bei 204—205° schm. u. ein Tetramethylderiv. vom F. 152—153° liefert. Wird der F. niedriger gefunden (142°), so rührt dies von Spuren der Heptamethylderiv. (**XII**) her, die gebildet werden, wenn Acacatechin mit Dimethylsulfat u. Alkali methyliert wird. Dies konnte auch dadurch bewiesen werden, daß Tetramethylacacatechin, das durch Red. des synthet. gewonnenen Ketons **VII** erhalten wurde, bei 152—153° schm., u. daß der F. durch Mischen mit opt.-inakt. Tetramethylacacatechin nicht erniedrigt wird. Die Feststellung von RYAN u. seinen Mitarbeitern, daß die Red. u. darauffolgende Methylierung von *Tetramethylgambiacatechin 2,4,6,3',4'*

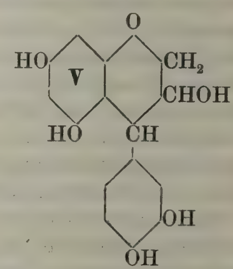
Pentamethoxy-α,γ-diphenylpropan liefert, was für Formel I des Catechins sprechen würde, erscheint nicht beweiskräftig, zumal Freudenberg u. seine Mitarbeiter zeigen konnten, daß neben dieser Verb. auch *2,4,6,3′,4′-Pentamethoxy-α,β-diphenylpropan* erhalten werden kann. Es scheint somit der Phenylrest im Tetramethylacacatechin beweglich zu sein. Wichtiger ist das Auftreten von *2,4,6,3′,4′-Pentamethoxy-α,α-diphenylessigsäure* (XIII) u. *6-Oxy-2,4,3′,4′-tetramethoxy-α,α-diphenylessigsäure* unter folgenden Bedingungen: Letztere Verb. entsteht 1. bei der Red. von Tetramethylacacatechin u. Oxydation, 2. bei der Oxydation des α-Diketons (IX), 3. durch Oxydation von Tetramethylacacatechin mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. Die Verb. **XIII** wird erhalten 1. durch Red. von Tetramethylacacatechin, Methylierung u. Oxydation, 2. durch Sprengung des Chromanrings, Herst. des Heptamethylderiv. (XII) u. Oxydation. Die Ergebnisse zwingen zu der Annahme, daß *2,4,6,3′,4′- Pentamethoxy-α,α-diphenylpropan* das n. Abbauprod. ist, besonders wenn man berücksichtigt, daß Acacatechin *Maclurin* ergibt. Vf. weist auch auf die Tatsache hin, daß *2-Oxy-4,6,3′,4′-tetramethoxy-3-phenylcumarin* (**XIV**) bei der Entmethylierung mit HJ das gleiche Prod. $(C_{15}H_{11}O_6)_x$ liefert, das Ciamician u. Silber durch Einw. von HJ auf *4,6,3′,4′-Tetraacetoxy-*

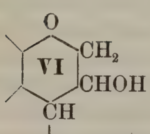


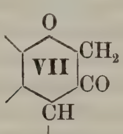


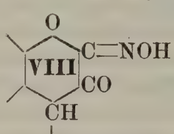


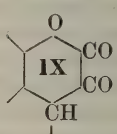


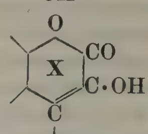


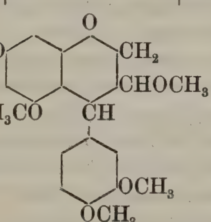




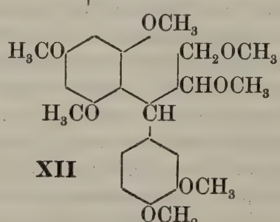




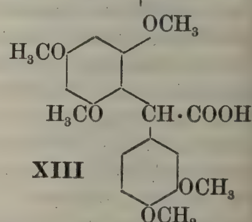




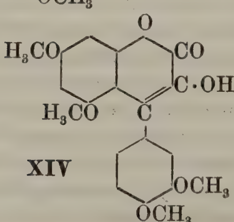
XI



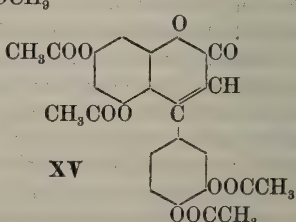
XII



XIII



XIV



XV

3-phenylcumarin (XV) erhalten haben. Wenn nun auch die Konst. der Verb. $(C_{15}H_{11}O_6)_x$ noch nicht geklärt ist, so besteht doch zwischen **XIV** u. **XV** die Beziehung, daß **XV** durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Maclurin erhalten wird. Auch dies weist auf die α,α-Diphenylpropanstruktur des Acacatechins hin.

Versuche. *4,6,3',4'-Tetramethoxy-3-phenylchroman-2-on*, $C_{19}H_{20}O_6$ (**VII**). Darst. durch Oxydation von *Tetramethylacacatechin* in Aceton mit neutraler $KMnO_4$-Lsg. (850 ccm 1-n. $KMnO_4$-Lsg. + 15 g $MgSO_4$ in 150 ccm W.). *p-Bromphenylhydrazon*, braune, dicke Nadeln aus Eg., F. 257—259° unter Zers. Daneben entsteht *4,6,3',4'-Tetramethoxy-3-phenylchroman-1,2-dion* (**IX**), *2-Oxy-4,6,3',4'-tetramethoxy-3-phenylcumarin* (**X**), *6-Oxy-2,4,3',4'-tetramethoxy-α,α-diphenylessigsäure* u. etwas Harz. — *Isonitroso-4,6,3',4'-tetramethoxy-3-phenylchroman-2-on*, $C_{19}H_{19}O_7N$ (**VIII**). Aus **VII** durch Erhitzen mit Amylnitrit u. konz. HCl in A. Blättchen aus Bzl., F. 116°, l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmm. u. W. — *2-Oxy-4,6,3',4'-tetramethoxy-3-phenylcumarin*, $C_{19}H_{18}O_7$ (**X**). Aus **VIII** durch Hydrolyse mit H_2SO_4. Farblose Nadeln aus A., F. 181°, swl. in Methylalkohol, A. u. Äthylacetat, l. in Eg., in k. Alkali mit tiefgelber Farbe, in H_2SO_4 mit orange Farbe. Die Lsg. in A. gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung. *Acetylderiv.*, $C_{21}H_{20}O_8$. Kleine Nadeln aus A., F. 153°. Beim Behandeln mit Diazomethan oder Methyljodid u. Silberoxyd liefert **X** *2,4,6,3',4'-Pentamethoxy-3-phenylcumarin*, kleine Nadeln aus A., F. 146°, u. bei der Einw. von Alkali *Veratrumsäure* (F. 180°) u. eine Ä.-l. Substanz, die beim Behandeln mit Diazomethan *Trimethylphloroglucin* in langen Nadeln vom F. 52° gibt. Bei der Rk. von **X** mit HJ u. Essigsäureanhydrid entsteht eine in gelben Nadeln krystallisierende *Verb.* $(C_{15}H_{11}O_6)_x$, F. 162—163°, die mit der von CIAMICIAN u. SILBER aus *4,6,3',4'-Tetraacetoxy-3-phenylcumarin* u. HJ erhaltenen Verb. ident. ist. — *4,6,3',4'-Tetramethoxy-3-phenylchroman-1,2-dion* (**IX**). Wird in kleinen Mengen bei der Oxydation von Tetramethylacacatechin u. bei der Hydrolyse von **VIII** erhalten. Darst. durch Oxydation von **VII** mit neutralem $KMnO_4$ in Aceton. Daneben entsteht *6-Oxy-2,4,3',4'-tetramethoxy-α,α-diphenylessigsäure* u. **X**. Aus CCl_4 liefert **IX** gelbe Nadeln, F. 134°. Gibt mit Diazomethan in Ä. *1,2-Methylendioxy-4,6,3',4'-tetramethoxy-3-phenylchroman*, $C_{20}H_{20}O_7$, schwachgelbe Nadeln, F. 122°. Die beiden desmotropen Verbb. **IX** u. **X** lassen sich leicht ineinander überführen. So liefert **IX** in A. die Verb. **X**, **X** in Aceton die Verb. **IX**. Die Oxydation von **IX** mit neutralem $KMnO_4$ in Aceton gibt *Ameisensäure* u. *6-Oxy-2,4,3',4'-tetramethoxy-α,α-diphenylessigsäure*, die in *6-Äthoxy-2,4,3',4'-tetramethoxy-α,α-diphenylessigsäure* vom F. 138° übergeführt wurde. — Wurde *Tetramethylacacatechin* in alkal. Lsg. mit $KMnO_4$ oxydiert, so entstand *Dimethylphloroglucin*, *6-Oxy-2,4,3',4'-tetramethoxy-α,α-diphenylessigsäure*, *Veratrumsäure* u. die Verb. **VII**. — Die Oxydation von *2,4,6,3',4'-Pentamethoxy-α,α-diphenylessigsäure* (**XIII**) mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. liefert *Trimethylphloroglucin* u. *Veratrumsäure*. — *Pentamethylmethylmaclurin* ergibt bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ Trimethylphloroglucin u. Veratrumsäure. Unter den gleichen Bedingungen liefert *Benzophenon Benzoesäure*. — *Pentamethylacacatechin*, $C_{20}H_{24}O_6$ (**XI**). Durch Methylierung von *Acetyltetramethylacacatechin* (F. 136—137°) mit Dimethylsulfat u. KOH. Kleine Nadeln aus Lg., F. 107°. Daneben entsteht Tetramethylacacatechin u. *β,γ,2,4,6,3',4'-Heptamethoxy-α,α-diphenylpropan*, $C_{22}H_{30}O_7$ (**XII**). Letztere Verb. kann auch auf folgenden Wegen gewonnen werden: 1. Aus **XI** durch Erhitzen mit alkoh. KOH u. Methyljodid, Ausbeute 87%. 2. Aus **XI** durch Erhitzen mit alkoh. KOH u. Dimethylsulfat, Ausbeute 91%. 3. Aus Acacatechin u. Dimethylsulfat neben Tetramethylacacatechin. **XII** gibt aus A. kleine Würfel, F. 122°, l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmm. Bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ entsteht **XIII**. — *γ-Acetoxy-2,4,6,3',4'-pentamethoxy-α,α-diphenylpropan-2-on*, $C_{22}H_{26}O_8$. Herst. durch Rk. von *2,4,6,3',4'-Pentamethoxydiphenylmethylchlormethylketon* mit K-Acetat. Seidenglänzende Nadeln aus A., F. 162°, l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmm., unl. in Bzl. u. Chlf. Liefert beim Erhitzen mit Zn-Staub u. Essigsäureanhydrid *β,γ-Diacetoxy-2,4,6,3',4'-pentamethoxy-α,α-diphenylpropan*,

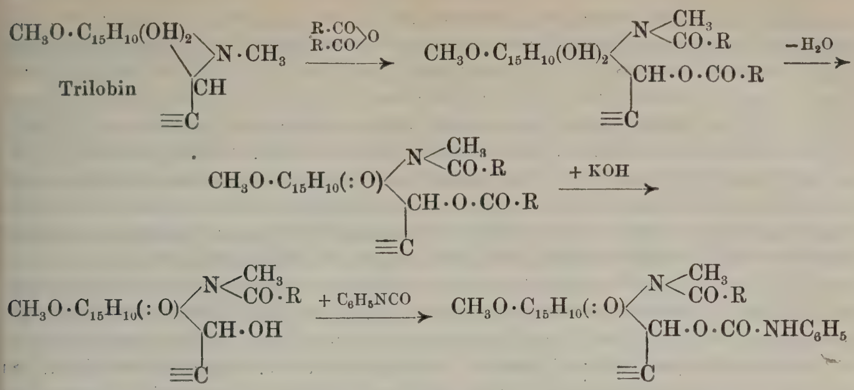
$C_{24}H_{30}O_9$, kleine Nadeln vom F. 173°, l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmm. Letztere Verb. geht beim Behandeln mit KOH u. Dimethylsulfat in A. in **XII** über. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1959—75. Bristol, Univ.) Kindscher.

E. Sucharda, *Über eine neue Darstellungsmethode der Chinolinsäure und einiger Derivate derselben.* (Roczniki Chemji **5**. 449—52. 1925. — C. **1926**. I. 117.) Schönf.

H. Kondo und **E. Ochiai**, *Über Methylmatrinsäuremethylester und den Hofmannschen Abbau des Amids.* VI. Mitt. *über die Konstitution des Matrins.* (V. vgl. Journ. Pharm. Soc. Japan **1925**. Nr. 522. 2; C. **1926**. I. 410.) Aus matrinsaurem K u. CH_3J erhält man *Methylmatrinsäuremethylesterjodmethylat*, durch Vakuumdest. der zugehörigen Ammoniumbase ein öliges Destillat, aus diesem durch Lösen in KH_2PO_4-Lsg., Fällen mit K_2CO_3 u. Vakuumdest. *Methylmatrinsäuremethylester*, $C_{17}H_{30}O_2N_2$, geruchlose, gelbe, dickliche Fl., Kp.$_{10}$ 210—212°, $[\alpha]_D^{15} = -21,23°$. Enthält 1 OCH_3 u. 2 NCH_3. *Chloroaurat*, 2 $C_{17}H_{30}O_2N_2$, 3 HCl, 3 $AuCl_3$, gelb, amorph, Sinterung gegen 170°, Zers. bei 180°. *Chloroplatinat*, 2 $C_{17}H_{30}O_2N_2$, 4 HCl, $PtCl_4$, gelbbraun, amorph, Sinterung gegen 70°, Zers. bei 105°. *Jodmethylat*, F. 217—219°, $[\alpha]_D = +4,53°$, ident. mit dem direkt aus matrinsaurem K erhaltenen. — *Methylmatrinsäureamid*, $C_{16}H_{29}ON_3$. Aus dem Ester mit konz. NH_4OH (Zimmertemp., 4 Tage). Prismen aus CH_3OH + Ä., F. 157°, ll. in W., unl. in k. Lauge. — Das Amid gibt mit w. NaOCl-Lsg. ein nach Phenyläthylamin riechendes Öl, welches an der Luft begierig CO_2 absorbiert unter B. des *Carbonats* 2 $C_{15}H_{29}N_3$, H_2CO_3, sternförmige, weiße Krystalle, F. 140°. *Chloroaurat*, $C_{15}H_{29}N_3$, 3 HCl, 3 $AuCl_3$, Nadeln, Zers.-Punkt 141°. — Durch die beschriebenen Verss. ist der Lactamring des Matrins aufgespalten worden. (Journ. Pharm. Soc. Japan **1926**. Nr. 532. 39—40.) Lindenbaum.

H. Kondo und **T. Nakazato**, *Homotrilobin, das zweite Alkaloid aus Cocculus trilobus DC.* VII. Mitt. *über Sinomenium- und Cocculusalkaloide.* (VI. vgl. Kondo u. Kondo, Journ. Pharm. Soc. Japan **1925**. Nr. 524. 3; C. **1926**. I. 1204.) Aus der Mutterlauge des Trilobinhydrobromids wurde eine neue Base erhalten, welche nach F. u. Zus. zwar dem Trilobin sehr nahe steht, aber umgekehrt dreht. Vff. halten sie für ein Homologes des Trilobins, geben ihr die Formel $C_{20}H_{21}O_3N$ u. die Bezeichnung *Homotrilobin.* Sternförmig gruppierte Prismen aus Aceton, F. 213—215°, $[\alpha]_D^{19,5} = +293,1°$, sofort nach Abscheidung aus den Salzen ll., später wl. Enthält 1 OCH_3, 1 NCH_3 u. 1 Doppelbindung. *Hydrochlorid*, Prismen, F. 310°. *Jodmethylat*, Prismen, Zers. bei 262°. (Journ. Pharm. Soc. Japan **1926**. Nr. 532. 40—41.) Lindenbaum.

H. Kondo und **T. Nakazato**, *Über Trilobin.* II. VIII. Mitt. *über Sinomenium- und Cocculusalkaloide.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Für das *Trilobin*, das Hauptalkaloid von Cocculus trilobus DC., ist früher die Formel $C_{19}H_{19}O_3N = C_{17}H_{11}(OCH_3)(NCH_3)(OH)_2$ aufgestellt, jedoch der Beweis für die zwei OH nicht direkt erbracht worden. CH_2N_2 wirkt nicht ein; das Verf. von Zerewitinow gibt kein entscheidendes Resultat; Säureanhydride bewirkten Ringspaltung (vgl. unten). Von Grignard-Reagenzien u. sd. alkoh. KOH wird Trilobin nicht verändert, enthält also kein CO u. ist weder ein Lacton noch ein Lactam. Das Verf. von Wijs zeigt eine Doppelbindung an, aber H wird nicht addiert. — Mit Acetanhydrid bei 50—60° (einige Min.) liefert Trilobin die *Verb.* $C_{23}H_{23}O_5N$, Prismen, F. 254—257°, $[\alpha]_D^{16} = -317,6°$, ll. in Chlf., wl. in A., Ä., Bzl., unl. in W., PAe. Enthält auch eine Doppelbindung. Daraus mit sd. 0,5-n. alkoh. KOH *Verb.* $C_{21}H_{21}O_4N$, Prismen, F. ebenfalls 254—257° (jedoch Depression mit der vorigen Verb.). Gibt mit sd. C_6H_5NCO *Verb.* $C_{28}H_{26}O_5N_2$, amorph, gelblich, F. 207°. — Mit Benzoesäureanhydrid bei 100° wurde analog erhalten *Verb.* $C_{33}H_{31}O_7N$, gelbe Prismen, F. 309°, $[\alpha]_D^{16} = -241,7°$. Durch Verseifung: *Verb.* $C_{26}H_{23}O_4N$, Prismen, F. 252—257°. Mit C_6H_5NCO: *Verb.* $C_{33}H_{28}O_5N_2$, gelbes Pulver, F. 276°. — Vff. erklären diese Umwandlungen wie folgt ($R = CH_3$ oder C_6H_5):



(Journ. Pharm. Soc. Japan **1926**. Nr. 532. 41—43.) LINDENBAUM.

E. Biochemie.

E_1. Enzymchemie.

S. Kostytschew, *Über die Nichtexistenz einiger Fermente.* Vf. fordert eine stärkere Selbstkritik der Autoren bei der „Entdeckung" neuer Enzyme. Als Grundlage der Annahme spezif. Enzyme dienen nach dem Vf. zwei Kriterien: 1. Die Annahme einer Fermentwrkg., wenn eine chem. Rk. nach Abtöten des Protoplasmas weiter besteht, dagegen nach Erhitzen auf 100° zum Stillstand kommt; 2. die Annahme, daß jedes Ferment nur eine bestimmte Rk. vermittle (E. FISCHER: „Schloß u. Schlüssel"). Nach Ansicht des Vfs. führen z. B. die Erfahrungen bei Spaltungen von Glucosiden nicht zur Annahme spezif. Glucosidasen, sondern etwa zu folgender Schlußfolgerung: „Die räumliche Anordnung der Atome in dem durch das Ferment nicht unmittelbar angegriffenen Molekülteil hat für die Fermentwrkg. eine weit größere Bedeutung als die chem. Konst. des nämlichen Molekülteils." — Gegen das von NEUBERG (Biochem. Ztschr. **115**. 282; C. **1921**. III. 44) angenommene Ferment *Carboligase* wird angeführt, daß die Kinetik der Rk. unerforscht geblieben ist, u. daß z. B. Phenylacetylcarbinol dabei nicht, wie es die Gleichung verlangt, aus Acetaldehyd u. Benzaldehyd, sondern nur aus Benzaldehyd u. Zucker bezw. Brenztraubensäure entsteht. Hier wird also „ein neues Ferment ersonnen, das eine experimentell nicht ausführbare Rk. bewirken soll." Auch erscheint nach den Befunden von FAWORSKY (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39—40**. 216; C. **1926**. I. 2910) diese Rk. einen ganz anderen Verlauf zu nehmen. — Weiterhin wendet Vf. sich gegen die Annahme einer „gemischten Cannizzaroschen Rk." im Gärungsschema von NEUBERG u. zeigt, ohne damit eine endgültige Lsg. geben zu wollen, wie man an Stelle der Mutase, Carboxylase u. Carboligase ein einziges Ferment setzen kann, welches Verschiebungen der H-Atome u. einwertigen Radikale in einer C-Kette bewirkt. Die Existenz eines solchen Fermentes ist noch nicht erwiesen, aber sehr wahrscheinlich. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 262—75.) HESSE.

S. G. Hedin, *Zur Frage über die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf den Verlauf der Enzymwirkung.* Vf. setzt seine früheren Ausführungen (Ztschr. f. physiol. Ch. **146**. 122; C. **1926**. I. 126) fort u. beschäftigt sich zunächst mit den Einwänden von JOSEPHSON (Ztschr. f. physiol. Ch. **147**. 1; C. **1926**. I. 688). Vf. zeigt an Beispielen aus der Literatur über *Saccharase*, daß es entgegen der Meinung von JOSEPHSON nicht erlaubt ist, in der Formel $[E - \varphi] \cdot [S - \varphi] = K \cdot [\varphi]$, in der $E =$ gesamte Enzymmenge, $S =$ Substratmenge, $\varphi =$ mit dem Substrat verbundene Enzymmenge bedeutet, anstatt $[S - \varphi]$ einfach $[S]$ einzusetzen; der Grund liegt darin, daß die

tatsächlich gefundenen Mengen Substrat, welche in die Enzym-Substratverb. eingehen, im Vergleich mit den zugesetzten Saccharosemengen nicht zu vernachlässigen sind. Während JOSEPHSON φ (von diesem Autor mit x bezeichnet) $= 10^{-6}$-n. annimmt, zeigt Vf., daß bei Konzz. des Rohrzuckers von 0,0417-n., bezw. 0,167-n., bezw. 0,250-n. die mit dem Enzym verbundene Rohrzuckermenge die nicht zu vernachlässigenden Beträge von $\varphi = 0{,}0196$-n. bezw. 0,029-n. bezw. 0,029-n. erreicht. Wenn man aber nicht $[S]$ anstatt $[S - \varphi]$ in die obige Gleichung einsetzen darf, kann nach den früheren Ausführungen des Vf.s das Massenwirkungsgesetz nicht auf die Enzymwrkg. angewandt werden; K der obigen Formel ist dann keine Konstante, sondern ändert sich mit der Enzymmenge. — Zu der Ansicht von MICHAELIS (Ztschr. f. physiol. Ch. **152**. 185; C. **1926**. I. 3236), daß sich das Enzym unvollständig u. reversibel mit dem Substrat verbinde, bemerkt Vf., daß bei Gültigkeit des Enzymzeitgesetzes unabhängig von der Konz. des Enzyms entweder die ganze Enzymmenge oder ein gleicher Bruchteil des Enzyms an das Substrat gebunden wird. Bei Änderung der Konz. des Substrates oder der sich mit dem Enzym verbindenden Stoffe ändert sich die Bindung des Enzyms. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 252—61.) HESSE.

R. Fricke, F. A. Fischer und **H. Borchers**, *Über Fermentreinigung durch Elektrodialyse und Elektroosmose.* Mit Hilfe der schon bei Malzdiastase (vgl. FRICKE u. KAJA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 310; C. **1924**. I. 1210) angewandten Elektrolysiertröge aus Steinzeug (Stahldrahtnetzkathode, Graphitanode) werden Verss. über die Reinigung von *Trypsin* u. *Invertin* durch Elektrodialyse u. Elektroosmose ausgeführt. Die Aktivitäten der Endprodd. standen erheblich hinter den von WILLSTÄTTER, VON EULER u. a. gewonnenen zurück. — Als Ausgangsmaterial für die Verss. mit Trypsin diente ein Mercksches Präparat; graues staubfeines, mit schwach gelb gefärbten gröberen Partikeln vermischtes, sehr hygroskop. Pulver, in W. mit geringem Rückstand zu einer goldgelben Lsg. von $p_H = 5{,}5$ l., Asche $= 6{,}2\%$; P $= 1{,}9\%$; N $= 5{,}6\%$; Eiweißrkk. stark positiv, nur Millonsche Rk. schwach, Fehlingsche Lsg. wird stark reduziert. Im elektr. Potentialgefälle sind auch aus „16%ig." Eisessigkollodiumlsgg. (32 g trockene Kollodiumwolle in einem Gemisch von 160 ccm Eg., 15 ccm absol. A., 15 ccm Ä. u. 10 ccm Essigsäureanhydrid gel.) in der früher beschriebenen Weise hergestellte Membranen noch durchlässig; Vff. verwenden daher „18" u. „22%ig." Diaphragmen u. zwar an beiden Seiten der Mittelzelle. Sonst schnell eintretende u. zur raschen Zerstörung des Ferments führende Säuerung der Mittelzelle wurde durch folgende Maßnahmen verhindert: Anodenraum 4—5-mal größer als Kathodenraum; Anode zunächst weit von der anod. Membran entfernt; häufiger Wasserwechsel besonders des Anodenraums, dauernde Rührung der Mittelzelle, erforderlichenfalls Zugabe von verd. NH_3; Eiskühlung. Badspannung 70—200 V; Stromdichte $<1{,}2$ Milliamp./qcm. Verss., anod. Chromgelatinewollstoffmembranen zu verwenden, waren erfolglos, da das Trypsin trotz günstiger p_H-Verhältnisse infolge der Giftwirkg. geringer Mengen von Chromisalzen schnell zerstört wurde. Es gelang, mit „18%ig." Kollodiummembranen in einer Woche den Aschengehalt des Trypsins auf 0,5—0,9%, den N-Gehalt auf ca. 2% herabzusetzen; Eiweißrkk. fast alle negativ; Millonsche Rk. schwach; Rk. von MOLISCH u. Red. von Fehlingscher Lsg. stark. Die Aktivitätssteigerung betrug nur 10—30%; bei kürzeren Elektrodialysen waren die Ausbeuten erheblich besser, aber die Entfernung der Elektrolyte weniger weitgehend. Im 1. Stadium der Elektrodialysen wurden mehrfach Aktivitätssteigerungen beobachtet, die auf stattgefundene Aktivierung schließen lassen. Die durch vorsichtiges Eindampfen der gereinigten Lsgg. bei 30° im Vakuum u. Trocknen über P_2O_5 gewonnenen Trockenpräparate — schwach gelbe, in k. W. ll., wenig hygroskop. Massen — war erheblich geringer als die der gel. Substanz. Etwas bessere Aktivitätssteigerung als bei der Elektrodialyse wurde bei der elektroosmot. Reinigung in einem Fünfzellenapp. aus Steinzeug erzielt; innen „16%ig." außen „20%ig." Kollodiummembranen; Badspannung 220 Volt. Strom-

dichte < 0,46 Milliamp./qcm; p_H der Mittelzelle ständig reguliert (unter 5). Die Trockenpräparate, die aus den von Zeit zu Zeit aus der anod. Zwischenzelle abgeheberten, ca. 0,2%ig. Fermentlsgg. gewonnen wurden, gaben keine Eiweißrkk. mehr; Rkk. von MOLISCH u. Red. von Fehlingscher Lsg. stark. — Es gelang nicht, Trypsin (Merck) mit frischer oder verschieden lange unter Toluol autolysierter Schweinegalle bei verschiedenen Bedingungen merklich zu aktivieren. — Als Ausgangsmaterial für die Verss. mit Invertin diente Brauereifrischhefe u. Preßhefe, die mittels Toluol u. Essigester 4 Tage verflüssigt wurde; der Autolysesaft wurde entweder direkt oder nach mehrmonatelangem Altern zur Elektrodialyse verwendet, z. T. auch das Ferment durch Alkoholfällung vorgereinigt. Vff. benutzen entweder 2 „12%ig." Kollodiummembranen oder nur eine solche u. anod. eine Chromgelatinewollstoffmembran; die Cr-Membran übt auf unreines Invertin keine Giftwrkg. aus. Stromstärke (infolge häufiger W.-Erneuerung der Elektrodenzellen) < 0,3 Amp., Stromdichte < 2,8 Milliamp./qcm; Badspannung 220 V; Temp. der Mittelzelle < 12°; p_H > 4,5; Dauer 5—6 Tage. Die erhaltenen schwach gelben Lsgg. gaben keine Millonsche Rk., schwache Xanthoproteinrk., aber starke Ndd. mit Fehlingscher Lsg., Endausbeute an Ferment (Aktivität) 80—89%. Elektroosmoseverss. mit Invertin gaben keine höhere Aktivitätssteigerung als die Elektrodialyse. — Neuere Verss. von **C. Rohmann** zeigen, daß schnelle Elektrodialyse mit sofort dicht an die Membranen herangebrachten Elektroden für die Aktivitätsausbeute bei *Malzdiastase* günstiger ist, als die von FRICKE u. KAJA (l. c.) verwandte Methode, wenn die p_H der Mittelzelle genau reguliert u. gut gekühlt wird. Der isoelektr. Punkt von Malzdiastase (Merck „absolut") hängt von der Art des Puffergemisches ab. (Kolloid-Ztschr. **39**. 152—65. Münster, Univ.) KRÜGER.

B. Sbarsky und **D. Michlin**, *Weitere Versuche über die Reinigung der Oxydoredukase* (*Schardingerenzym, Perhydridase*). Das nach der früher beschriebenen Methode (vgl. Biochem. Ztschr. **155**. 486; C. **1925**. I. 2232) hergestellte aktive Trockenpräparat der Oxydoredukase (aus Milch) behält beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen unter PAe. seine Aktivität. Zum Gebrauch wird es zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Zur Reindarst. durch Adsorptionsmethoden nach WILLSTÄTTER wird folgendermaßen verfahren. Das aus Buttermilch mit Aceton gefällte u. durch Extraktion mit k. PAe. entfettete Präparat wird in $^1/_{200}$-n. HCl gelöst, mehrere Tage bei Zimmertemp. unter Toluol stehen gelassen u. die dicke Suspension durch ein Faltenfilter filtriert. Man adsorbiert das Ferment aus der sauren Lsg. an vorher mit dest. W. gewaschene Bolus alba, eluiert mit 0,05%ig. Ammoniak u. dampft im Vakuum zur Trockne. Das erhaltene gelbliche Trockenpräparat ist l. in W.; es gibt keine Biuretrk.; es enthält 5,2% Asche, in der Fe nachgewiesen wurde. (Biochem. Ztschr. **174**. 116—19. Moskau, Kommissariat f. Volksgesundh.) HESSE.

A. v. Szent-Györgyi, *Über die Wirkungsweise des Schardingerschen Ferments.* (Vgl. SZENT-GYÖRGYI, Biochem. Ztschr. **162**. 399; C. **1926**. I. 699.) Vf. schlägt vor, für aktivierten Sauerstoff O_a u. für aktivierten Wasserstoff H_a zu schreiben. — Da die Oxydation von *Acetaldehyd* durch Schardingerferment (aus Milch) durch geringe Mengen KCN bis zu 75% gehemmt wird, hält Vf. es für wahrscheinlich, daß an dieser Oxydation neben der H_2-Aktivierung auch eine O_2-Aktivierung beteiligt ist. (Biochem. Ztschr. **173**. 275—78. Groningen, Reichsuniv.) HESSE.

Hans Pringsheim und **Georg Otto**, *Über das Komplement der Amylasen.* IV. (III. vgl. Biochem. Ztschr. **148**. 336; C. **1924**. II. 1211.) Es gelingt nicht, Hefeautolysate von gleicher Komplementwrkg. herzustellen; auch die wiederholte Unters. eines Autolysates gibt Abweichungen bis zu 5%. Eindeutige Beziehungen zwischen Komplementmenge u. Aktivierungsgrad konnten nicht ermittelt werden. Als Maß für die Aktivität eines Komplementpräparates ($A_{Ko.}$) wird angesehen „die Differenz zwischen der Maltosemenge, die durch 5 ccm 2%ig. Pankreatinextraktes in 50 ccm 1%ig. Stärkelsg. bei p_H 5,3 u. 7,3 einerseits, u. der Maltosemenge, die in der gleichen

Versuchslsg. durch Zusatz der gleichen Menge Hefeautolysat nach 7 Stdn. andererseits gebildet wird". — Beim Zentrifugieren von Hefeautolysaten wird das Komplement an die ausgeschleuderten Eiweißkörper adsorbiert, kann aber aus dem Adsorbat nicht eluiert werden. Beim Versuch, das Eiweiß durch Verdauung mittels Pepsin bei $p_H = 2$ zu zerstören, wurde eine beträchtliche Steigerung der Komplementwrkg. in der Lsg. beobachtet. Aus den noch mit Kieselgur geklärten Filtraten konnte das Komplement nicht an Kaolin oder β-Aluminiumhydroxyd (bei saurer, alkal. oder neutraler Rk.) u. auch nicht an kolloidales Eisenhydroxyd adsorbiert werden. Das Komplement kann auch nicht an koagulierendes Hühnereiweiß adsorbiert werden. Beim Versuch, das etwa gebundene Komplement mit Pepsin in Freiheit zu setzen, ergab sich, daß Pepsin aus Hühnereiweiß (u. auch aus Hefeautolysat) das Komplement zu bilden vermag. Auch die beschriebene Pepsinverdauung der Ndd. aus Hefeautolysaten stellt nicht eine Freilegung, sondern eine Neubildung von Komplement dar. — In den gereinigten, von Eiweiß befreiten Lsgg. wird das Komplement bei 15 Min. langem Erhitzen der Lsg. im kochenden Wasserbad nicht zerstört. Die früher beobachtete Hitzeinaktivierung ist demnach auf eine Ausfällung des Komplementes mit den Eiweißkörpern zurückzuführen. Die Komplementlsg. läßt sich im Vakuum konzentrieren. Da der beim Glühen erhaltene Rückstand keine Komplementwrkg. hat, handelt es sich bei dieser Wrkg. nicht etwa um eine Salzwrkg. Das aus der konz. Lsg. mit A. gefällte Pulver hat keine Komplementwrkg. — Vff. halten es für richtig, das Komplement nicht als Kinase, sondern als ein *Coferment* zu betrachten. Das System Amylase + Komplement scheint spezif. auf Spaltung des Grenzdextrins eingestellt zu sein. (Biochem. Ztschr. **173**. 399—410. Berlin, Univ.) Hesse.

E. Jorpes, **H. v. Euler** und **R. Nilsson**, *Co-Zymase.* VIII. (VII. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **148**. 23; C. **1926**. I. 705.) In Anlehnung an die Verss. von Virtanen u. Karström (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 45; C. **1926**. I. 1662) u. Einhaltung der gleichen Methodik wird die Co-Zymase von Bact. casei ε = Thermobacterium Helveticum untersucht. Extrakte aus Milchsäurebakterien, welche bei Zimmertemp., bei 40°, bei 90° oder bei 100° hergestellt wurden, wirken auf Apozymase wie Co-Zymase aus Hefe. Pankreas-*Insulin* vermag nicht die Co-Zymase zu ersetzen; Insulin ist also mit Hefen-Co-Zymase nicht identisch. Hefen-Co-Zymase hat gegenüber Mäusen u. Kaninchen keine Insulinwrkg. Die bei Zimmertemp., 90° oder 100° gewonnenen Extrakte aus Milchsäurebakterien haben gegenüber Mäusen keine Insulinwrkg. Diese Befunde stehen in gewissem Gegensatz zu dem von den Vff. noch nicht nachgeprüften Befund von Virtanen, daß Insulin eine Milchsäuregärung durch ausgewaschene Milchsäurebakterien bewirkt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 137—55.) Hesse.

Ragnar Nilsson und **Karl Myrbäck**, *Bemerkungen zur Literatur über Co-Zymase.* Polemik gegen Lebedew (Ztschr. f. physiol. Ch. **152**. 146; C. **1926**. I. 2931). (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 318—19. Stockholm, Univ.) Hesse.

I. Lorberblatt und **K. George Falk**, *Studien über Enzymwirkung.* XXXVI. *Esterspaltende Wirkungen der Ricinusbohne.* (XXXV. vgl. Noyes, Falk u. Baumann, S. 901.) In Fortsetzung der früheren Arbeit (S. 233) wird die Wrkg. von Ricinuslipase auf wasserlösliche Ester untersucht. Das Optimum der Wrkg., welches für Oliven- u. Ricinusöl (Willstätter u. Waldschmidt-Leitz, Ztschr. f. physiol. Ch. **134**. 161; C. **1924**. II. 51) bei $p_H = 4{,}7$ liegt, wurde ohne Puffersubstanzen für Spaltung von Glycerintriacetat bei $p_H = 5{,}0$ (oder ein wenig saurer) für Phenylacetat, etwa bei $p_H = 5{,}0$ u. für Methyl- u. Äthylbutyrat bei $p_H = 6{,}0$—$7{,}0$ gefunden. Methyl- u. Äthylbenzoat wurden nicht gespalten. Äthyl-, Methyl- u. Benzylacetat werden nur in geringerem Maße gespalten. — Es wurde die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen u. die erhaltenen Zahlen nach der Formel der monomolekularen Rk., der Regel von Schütz u. der Formel von Northrop berechnet. Mit fortschreitender Rk. weichen die berechneten Konstanten erheblich voneinander ab. — In Bestätigung früherer

Ergebnisse u. im Gegensatz zu den Befunden von WILLSTÄTTER u. WALDSCHMIDT-LEITZ (l. c.) wurde gefunden, daß das esterspaltende Enzym der Ricinusbohne in W. u. in $10^0/_0$ig. NaCl-Lsg. l. ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1655—67. New York, Roosevelt Hospital.) HESSE.

P. Rona und **H. Kleinmann**, *Untersuchungen über die Beziehung zwischen Substratdispersität und Fermentwirkung mittels einer neuen Methode zur Bestimmung der fermentativen Fettspaltung.* Die Lipasewrkg. wird verfolgt durch nephelometr. Messung der Fetttrübung. Völlig neutrales, event. entsäuertes Triolein wird in im Original ausführlich beschriebener Weise in feine oder grobe Emulsion gebracht. Verschieden konz. Trioleinemulsionen geben verschieden starke Trübungen. Die bei lipat. Spaltung auftretende Ölsäure bewirkt in wss. Lsg. ebenfalls eine starke Trübung. Zur Messung arbeitet man daher in einer $^1/_{100}$-n. Ammoniaklsg., in der die Ölsäure eine völlig klar l. Seife bildet. — Bei Spaltungen bis zu $30^0/_0$ sind die Trioleintrübungen genau der Trioleinkonz. proportional. Bei der feinen Emulsion übersteigt der Fehler nicht $1^0/_0$, bei der groben Emulsion nicht $2^0/_0$. Am geeignetsten ist die feine Emulsion. — Die Spaltung gleich konz., aber verschieden disperser Emulsionen verläuft bis zu $15—20^0/_0$ mit gleichmäßiger Geschwindigkeit. Bei weiterer Spaltung ,bis zu $30^0/_0$, bleibt die Geschwindigkeit der Spaltung der gröberen Emulsion hinter der der feineren etwas zurück. Der Einfluß der Dispersität auf die Geschwindigkeit der Spaltung ist also unwesentlich. (Biochem. Ztschr. **174**. 18—42. Berlin, Univ.) HESSE.

Hans v. Euler und **Karl Josephson**, *Zur Kenntnis der Aciditätsbedingungen der enzymatischen Rohrzuckerspaltung.* X. Mitt. *über die Affinitätsverhältnisse der Saccharase.* (IX. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **152**. 254; C. **1926**. I. 3240.) In Fortsetzung einer früheren Arbeit von JOSEPHSON (Ztschr. f. physiol. Ch. **134**. 50; C. **1924**. II. 55) wird die Affinität der Saccharase zu Saccharose, Glucose u. Fructose u. ihre Abhängigkeit von der Acidität untersucht. Dabei wurde bestätigt, daß die Affinität der Saccharase zu Rohrzucker bei den höheren Aciditäten ziemlich klein ist, u. daß sie beim Optimum der Aktivitäts-p_H-Kurve den höchsten Wert erreicht. Die Affinität bleibt im alkal. Teil der Aktivitätskurve fast unverändert. — Hemmungsverss. zeigen, daß auch dieses Präparat sich gegen Fructose u. Glucose verschieden verhält. Im sauren Gebiet ($p_H = 2,7$) ist die Hemmung durch Fructose nur gering, wird aber bei Verminderung der Acidität immer stärker bemerkbar, um beim Neutralpunkt bedeutend größer als beim Optimum der Saccharasewrkg. ($p_H = 4,46$) zu sein. Die Hemmung durch Glucose ist sowohl im alkal. als auch im sauren Teil der Aktivitäts-p_H-Kurve geringer als beim Optimum der Wrkg. Die größte Bindungsfähigkeit des Enzyms für Glucose fällt also mit dem Optimum der enzymat. Rohrzuckerspaltung zusammen. Die Ergebnisse führen zu folgenden theoret. Vorstellungen: Im alkal. Teil der Aktivitäts-p_H-Kurve gelten die Moll. der undissoziierten Enzym-Substrat-Verb. als die einzigen reaktionsvermittelnden Moll.; dies liegt daran, daß der Aciditätseinfluß in diesem Gebiet nicht an den das Substrat bindenden Gruppen stattfindet, sondern an einem anderen Teile des Enzyms, u. zwar an derjenigen (sauren) Gruppe, welche die Spaltung des Rohrzuckers vermittelt u. somit die Form der Aciditätskurve bedingt. Durch Salzbildung an dieser Gruppe geht aber die Aktivität in reversibler Weise zurück. Im sauren Gebiet spielt hingegen die Affinitätsänderung die für den Verlauf der Aciditätskurve ausschlaggebende Rolle; nach Ansicht der Vff. tritt zwar unter Umständen eine gewisse Änderung an der spaltenden Gruppe ein, aber die Aktivitätsverminderung beruht im wesentlichen auf der Änderung der substratbindenden Gruppen des Enzyms. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 1—30. Stockholm, Hochsch.) HESSE.

Hans v. Euler, **Karl Josephson** und **Hermann Fink**, *Stickstoffgleichgewicht in der Hefenzelle und Erhöhung der Saccharasewirkung.* Bei Verss. zur Anreicherung der Saccharase in Hefe nach WILLSTÄTTER, LOWRY u. SCHNEIDER (Ztschr. f. physiol.

Ch. **146**. 158; C. **1926**. I. 128) ergaben sich Änderungen im Gehalt an Gesamt-N (von 245,5 mg auf 187,6 mg bezw. 236,8 mg auf 205,2 mg), an Amino-N (von 37,8 mg auf 42,7 mg bezw. von 26,7 mg auf 26,1 mg) u. Tryptophan (1 mg auf 0,93 mg bezw. von 1 mg auf 0,81 mg). — Die B. von Porphyrin (vgl. FISCHER u. FINK, Ztschr. f. physiol. Ch. **144**. 101; C. **1926**. I. 1826) war relativ schwach. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 310—13. Stockholm, Univ.) HESSE.

M. Schierge, *Untersuchungen über pathologischen Eiweißzerfall.* I. Mitt. *Wirkungsweise von Bakterienproteasen auf Proteine.* Der Wirkungsbereich der Coliprotease liegt zwischen $p_H = 4,5—9,0$; das Optimum zwischen $p_H = 6,0—6,6$. Unter sonst gleichen Bedingungen wird Casein relativ am intensivsten gespalten, wesentlich geringer ist die Spaltung des Wittepeptons u. der Gelatine. Das verschieden starke Spaltungsvermögen gegenüber den genannten 3 Proteinen gilt auch für die Proteasen der Fäulniserreger, die auf Casein u. Gelatine gewachsen waren. Ein Zusammenhang zwischen Wachstumsfähigkeit der Bakterien einerseits u. proteolytischem Spaltungsvermögen gegenüber den im Nährsubstrat enthaltenen Proteinen andererseits besteht nicht, wenigstens nicht, wenn man nur die Intensität der gesamten Proteolyse in Betracht zieht. Ein Unterschied hinsichtlich der Tryptophanabspaltung ist dagegen zu konstatieren. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 680—99. Leipzig, Medizin. Klinik.) HÜCKEL.

S. Marui, *Untersuchungen über das Labferment.* I.—III. Mitt. I. *Die Wirkungen der Erhitzung auf die Gerinnbarkeit des Caseins.* Als Substrat für die Unters. von *Lab* diente eine nach MICHAELIS u. MARUI (Aichi Journ. of exp. med. **1**. 45; C. **1924**. II. 667) hergestellte *Casein*lsg., welche sich gegen Lab wie Kuhmilch verhält. An Stelle der früher nicht ganz richtig wiedergegebenen Vorschrift wird folgende Vorschrift gegeben: 0,4 g exsiccatortrockenes Casein löst man in einem Gemisch von 10 ccm 0,6-n. Na-Acetat, 20 ccm $^1/_{15}$-n. Na-Phosphat (SOERENSEN) + 15 ccm W. bei Zimmertemp., gibt zu der klaren Lsg. 1,70 Milliäquivalente $CaCl_2$ in 30 ccm W. in dünnem Strahl unter kräftigem Rühren u. füllt auf 100 ccm auf. — Diese Caseinlsg. wird (wie Kuhmilch) schwerer durch Lab gerinnbar, wenn man sie aufkocht. Durch Zusatz einer größeren Menge von $CaCl_2$ kann man (ebenso wie bei Kuhmilch) die Gerinnbarkeit wieder erhöhen. Es wird nun gezeigt, daß nicht etwa eine vermehrte Bindung des $CaCl_2$ durch das Casein beim Kochen die Ursache für die Verminderung der Gerinnbarkeit ist. — Ein trockenes Caseinpräparat, welches aus einer durch Erhitzen ungerinnbar gemachten Caseinlsg. erhalten wurde, verhält sich gegen Lab wie frisches nicht erhitztes Casein. Die Wrkg. des Erhitzens ist also reversibel.

II. *Die Ersetzbarkeit des Calciums durch andere Kationen.* Das Ca-Ion wirkt auf das aus dem Casein durch Lab erzeugte *Paracasein* fällend. Seine Wrkg. kann nicht durch die anderer Kationen ersetzt werden. Dagegen wirken alle zwei- u. dreiwertigen Kationen in einer in höherem oder geringerem Grade mit der Wrkg. des Ca vergleichbaren Weise. Bei Ba, Sr u. auch Mg sind die Konzentrationsbereiche, in denen sie bei Ggw. von Lab eine Fällung bewirken, während diese ohne Lab ausbleibt, so breit, daß diese Kationen fast das Ca ersetzen können. Schwermetalle, insbesondere Fe, wirken nur in einem sehr engen Bereiche so, während sie in anderen Bereichen auch ohne Lab Fällungen bewirken. Einwertige Metalle fällen häufig Casein, jedoch nie in Ggw. von Lab.

III. *Die Ersetzbarkeit der Phosphate durch andere Substanzen.* In Abwesenheit von Phosphat beobachtet man eine der natürlichen Labgerinnung ähnliche Wrkg., wenn man in der Lsg. irgendein anderes l. Salz (z. B. Oxalat) in Suspension hält. Für die Theorie der Labwrkg. ergeben sich folgende Schlußfolgerungen. Zur Gerinnung von Caseinlsg. durch Lab ist Ggw. eines Kolloides erforderlich, welches seine Stabilität der gleichzeitigen Ggw. von Casein verdankt, in Abwesenheit von Casein aber nicht in stabilem Zustande ist. Als solches, als „kolloide Grundlage" bezeichnetes

Kolloid können Ca-Phosphat, Ca-Oxalat, Ca-haltige Mastixlsg. oder auch Ca-haltiges Casein angesehen werden. Ca kann event. durch andere mehrwertige Kationen ersetzt werden. (Biochem. Ztschr. **173**. 363—70. 371—80. 381—88. Nagoya, Aichi-Mediz. Univ.) Hesse.

P. Rona und **A. Lasnitzki**, *Untersuchungen über Gewebslipase.* Mit der früher beschriebenen Methode (vgl. Rona u. Lasnitzki, Biochem. Ztschr. **152**. 504; C. **1925**. I. 733) werden unter den für Serumlipase als günstig erkannten Bedingungen Verss. mit überlebenden Geweben in Form von Gewebsschnitten angestellt. — Die Tributyrinspaltung durch Gewebsschnitte, gemessen an der gebildeten Menge Buttersäure, verläuft linear. Die auf mg Trockengewicht u. Stde. berechneten Spaltungen durch zwei aus der gleichen Region eines Organes hergestellte Schnitte zeigen häufig erhebliche Unterschiede, da neben dem Gewicht auch die Größe der Oberfläche von Einfluß auf die Spaltung ist. Da die Spaltung z. T. unter Auslaugen der Schnitte durch die Ringerlsg. erfolgt u. auch das Zerkleinern der Schnitte von Einfluß auf die Spaltung ist, halten Vff. die Gewebsschnitte zum Studium der Gewebslipasen nicht für geeignet. — Vergleich der Spaltung der Buttersäureester durch Extrakte aus Rattentumoren u. n. Rattengewebe ergab, daß Tumorextrakte pro Gewichtseinheit etwa siebenmal weniger Tributyrin spalten als Leberextrakte u. annähernd sechsmal weniger als Nierenextrakte. Milzextrakte spalten ebenso stark wie Tumorextrakte. — Es wird ein sich im Ref. nicht findender Druckfehler der letzten Arbeit von Rona u. Lasnitzki (Ztschr. f. physiol. Ch. **163**. 197; C. **1926**. I. 963) verbessert. (Biochem. Ztschr. **173**. 207—23. Berlin, Univ.) Hesse.

H. Steudel, **J. Ellinghaus** und **A. Gottschalk**, *Versuche zur Charakterisierung der Pepsinwirkung.* II. Mitt. (I. vgl. S. 901.) Zur weiteren Stützung der früheren Befunde, daß bei Pepsinabbau von Casein, Glutencasein, Serumglobulin u. Serumalbumin in den Verdauungsprodd. stets der Zuwachs an titrierbaren Carboxylgruppen (auf N umgerechnet) zum Zuwachs des Amino-N wie 5,86 : 1 bezw. 3,52 : 1 bezw. wie 2,81 : 1 verhielt, wird weiterhin die Einw. von Pepsin auf Fibrin, Edestin u. Vitellin untersucht. Nach 24-std. Einw. wurde das obige Verhältnis zu 4,8 : 1 bezw. 2,5 : 1 bezw. 4,4 : 1 ermittelt. Nach längerer Einw. wurde dieses Verhältnis etwas kleiner. — Zur Erklärung scheint die Annahme wahrscheinlich, daß bei der Pepsinwrkg. nicht nur Bindungen, welche zur B. von α-Aminosäuren führen, gel. werden, sondern daß auch andere von der Methode van Slyke nicht quantitativ gefaßte Aminogruppen gebildet werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **154**. 198—202. Berlin, Univ.) Hesse.

R. Iwatsuru, *Über die Spaltung der monophenylphosphorsauren und monoäthylphosphorsauren Salze durch pflanzliche und tierische Phosphatase. Dikaliumsalz der Monophenylphosphorsäure,* $C_6H_5O_4K_2P$, erhalten aus Phenylphosphoroxychlorid + K_2CO_3, kann durch pflanzliche *Phosphatase* (*Takadiastase*) zu 91%, durch tier. Phosphatase (Extrakt aus Pferdenieren) zu 55% hydrolysiert werden. — *Monoäthylphosphorsaures Kalium* wird entsprechend zu 85 bezw. 98% gespalten. (Biochem. Ztschr. **173**. 348—57. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst.) Hesse.

A. Alexejew, *Vergleichendes Studium über den Blutkatalasegehalt bei den Berg-, Vorberg- und Talstammbewohnern in Mittelasien.* Der Gehalt an Blutkatalase ist bei Erwachsenen geringer (40—45%) als bei Kindern, wird nicht durch die hauptsächlich aus Kohlenhydraten bestehende Nahrung beeinflußt; er ist am Morgen größer als am Abend; bei Bergbewohnern ist der Katalasegehalt höher als bei den Vorberg- u. Talbewohnern. (Biochem. Ztschr. **173**. 433—39. Taschkent, Mittelasiat. Staatsuniv.) Hesse.

H. Pfeiffer und **F. Standenath**, *Über den Peptidasenhaushalt des Kaninchens bei verschiedenen Fieberformen.* Der Gehalt des Serums an Glycyltryptophan spaltender Peptidase wird beim Kaninchen durch Wärmestich, Typhusvaccine, Tetrahydronaphthylamin, letztes bei nicht tödlicher Vergiftung, nicht verändert; durch Typhusvaccine

mit Phenolzusatz erhöht. Starke Vermehrung wird durch Tetrahydronaphthylamin kurz vor dem Tode, durch Erysipel, Malaria (Mensch), Kuhpocken hervorgerufen; bei tödlicher Infektion mit Bact. coli Anstieg, vor dem Tode Abfall, bei Infektion mit Staphylococcen nur Anstieg bei Abszeßbildung, bei Infektion mit Schweinerotlauf keine Änderung oder nur in den letzten Lebensstunden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **51**. 234—60. Graz, Inst. f. allg. u. exp. Pathologie.) MEIER.

J. Wohlgemuth, *Die Fermente der Haut.* IV. **Yasuo Nakamura**, *Über den Zuckerabbau in der Haut.* (III. vgl. WOHLGEMUTH u. SUGIHARA, Biochem. Ztschr. **163**. 260; C. **1926**. I. 3065.) Während die Haut ohne Zusatz von Kohlenhydrat keinen CH_3CHO bilden kann, findet dies (bei frischer Haut von Menschen oder Meerschweinchen) in starkem Maße statt bei Zusatz von *Glucose, Glykogen, Stärke, Saccharose, Lactose, Galactose* u. in schwächerem Maße aus *saccharosephosphorsaurem Ca* u. *Calciumlactat.* Die hiernach vorhandene *Carboxylase* wird nicht durch d-Alanin oder Glykokoll, wohl aber durch *Insulin* gefördert. Insulin wirkt bei Ggw. von Glucose nur wenig, dagegen mitunter stärker in Ggw. von Glykogen. — Die Haut von Diabetikern kann ebenfalls aus Glykogen oder Glucose Aldehyd bilden. Diese Fähigkeit der Haut, welche bei längerer Dauer der Diabetes abnimmt, wird hier besonders kräftig durch Insulin gefördert. (Biochem. Ztschr. **173**. 258—68. Berlin, Rud. Virchow-Krankenhaus.) HESSE.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Carl Neuberg und **Günther Gorr**, *Untersuchungen über den Mechanismus der Milchsäurebildung bei Phanerogamen.* II. (Vgl. S. 1053.) In den Samen von Vicia Faba u. Lupinus albus findet sich ein mit bedeutender Geschwindigkeit aus Methylglyoxal Milchsäure bildendes Ferment. (Biochem. Ztschr. **173**. 358—62. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm Inst. f. Biochemie.) MEIER.

Henry Deel und **Frau Henry Deel**, *Einfluß der absoluten Reaktion des Bodens auf die Bildung und Zusammensetzung des Muskatsalbeiöls.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 453; C. **1925**. II. 46.) Die Unterss. wurden in der l. c. beschriebenen Weise auf Kulturen von *Salvia sclarea* (*Muskatsalbei*) ausgedehnt. Die optimale $[H^{\cdot}]$ des Bodens liegt hier bei p_H = ca. 4,5, während die Ausbeute an Pflanze u. Öl sich verringert, wenn man sich von diesem Wert nach oben oder unten entfernt. Die Veränderung von p_H ist ohne großen Einfluß auf die prozentuale Ausbeute an Öl aus der Pflanze. Bei der optimalen $[H^{\cdot}]$ erhält man auch die größte Menge an Estern aus dem Öl. Die Veränderung von p_H scheint demnach nur auf die Gesamternte u. den Gehalt des Öls an Estern einzuwirken. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 946—48. Cannes.) LI.

Hans Büttner, *Zur Kenntnis der Mykobakterien, insbesondere ihres quantitativen Stoffwechsels auf Paraffinnährböden.* Die Ergebnisse SÖHNGENS (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. **37**. 595; C. **1913**. II. 167) über die Verwendbarkeit von Paraffinen als alleinige C-Quelle für Mykobakterien wurden an Laboratoriumsstämmen von 3 Arten nachgeprüft u. bestätigt. Es konnten ferner mittels der Paraffinmethode aus verschiedenen Erd- u. Grassorten u. anderen bakterienreichen Medien die saprophyt. Mykobakterien leicht herausgezüchtet werden. Diese Anreicherungsmethode vermehrt elektiv die säurefesten Arten, hemmt aber Schimmelpilze u. andere paraffinfressende Mikroben in keiner Weise. Die Züchtung ergab 3 Gruppen von Säurefesten, von denen eine mit *Mycobacterium lacticola* L. et N., die zweite mit *Mycob. phlei* L. et N., die dritte mit den Organismen von HORMANN u. MORGENROTH, GRASSMANN u. WEBER ident. zu sein scheint. Säurefestigkeit u. Farbstoffbildung zeigen bei Wechsel der Nährböden mäßige Änderungen. Neben Paraffin sind *Paraffinöl, Petroleum, Nähmaschinenöl, Cocosbutter* u. *Wachs* mehr oder weniger gute Nährquellen für Mykobakterien, Schmieröl nicht. — Auch die aeroben *Aktinomyceten* sind gute Paraffinzehrer, von den Mykobakterien dadurch im Wachstum auf Paraffin unterschieden, daß sie am Rande der

Plättchen einen Wall bilden. — Verss. über Paraffinverlust u. B. von CO_2 durch verschiedene Mykobakterien, aber auch durch *Bact. pyocyaneum* u. *Actinomyces chromogenes* zeigten auf 1 g CO_2 Verbrauch von 0,37 g Paraffin; es werden ca. $^4/_5$ der theoret. zu erwartenden Menge CO_2 erhalten. (Arch. f. Hyg. **97**. 12—27. Würzburg, Univ.) SP.

Friedrich Erh. Haag, *Über die Bedeutung von Doppelbindungen im Paraffin des Handels für das Wachstum von Bakterien.* Bei näherer Unters. des Wachstums von gewissen Bakterien auf Paraffinen u. verwandten Stoffen (vgl. vorst. Ref.) unter Verwendung von *Triolein, Tripalmitin, Tristearin, Lecithin, Bienenwachs, Walrat* u. *Cholesterin* als C-Quellen ergab sich Parallelgehen von Wachstum u. J-Zahl. Die käuflichen *Paraffine* besitzen auch durchweg eine J-Zahl, um so kleiner, je höher der F. des Paraffins ist, u. das Wachstum der Bakterien ist auch hier um so stärker u. setzt um so früher ein, je niedriger der F., je höher die J-Zahl des Paraffins ist (Ausnahme bei Erdwachsderivv.). Durch Reinigung nach der Formolitmethode u. folgende Dest. konnte Paraffin ohne J-Zahl erhalten werden, das sich aber spontan wieder dehydriert u. ungefähr zum ursprünglichen Gehalt an Doppelbindungen zurückkehrt. Auch bei dem so gereinigten Prod. hängt das Wachstum der *Mykobakterien* vom Gehalt an Doppelbindungen ab. Wo keine J-Zahl ist, tritt auch kein Wachstum ein. — Bei *Oxydation der Paraffine* unter Bedingungen, die bei der Sterilisation u. bei der Züchtung nicht überschritten werden, kam es meist nur zur Abspaltung von H, nur bei einem Paraffin von sehr niederem F. auch zur Aufnahme von O, diese Veränderungen erfolgen nur in einem ganz bestimmten, wohl durch die Struktur der Paraffine bestimmten Umfang. Vf. nimmt an, daß jeweils die Doppelbindungen von den Bakterien angegriffen werden, u. sucht zu beweisen, daß an dem dadurch J-Zahl-arm gewordenen Paraffin aufs neue eine Oxydation einsetzt, wonach dem Abbau durch die Bakterien immerfort ein chem. Abbau vorausginge. (Arch. f. Hyg. **97**. 28—46. Würzburg, Univ.) SPIEGEL.

Juda Hirsch Quastel, *Durch ruhende Bakterien verursachte Dehydrogenisationen. IV. Eine Theorie des Mechanismus von Oxydationen und Reduktionen in vivo.* (III. vgl. Biochemical Journ. **19**. 652; C. **1926**. I. 967.) Vf. gibt auf Grund seiner Erfahrungen an ruhenden Bakterien eine Theorie der Oxydationen u. Redd. in vivo, die eine Zusammenfassung der Ansicht von WIELAND u. von BACH sein soll. In längeren Ausführungen wird gezeigt, daß die von WIELAND angenommene Aktivierung des H_2 des Substrates an der Oberfläche der Zellen erfolgt. Den Mechanismus dieser Aktivierung stellt sich Vf. folgendermaßen vor. Unter dem Einfluß eines elektr. Feldes findet ein Übergang von H an Doppelbindungen nach folgendem Schema maximaler Aktivierung statt:

$$—CH{=}CH \longrightarrow —\overset{\vee}{C}—CH_2— \quad \text{bzw.} \quad —CH{=}O \longrightarrow —\overset{\vee}{C}—OH \quad \text{bzw.}$$
$$—CH{=}N— \longrightarrow —\overset{\vee}{C}—NH—$$

Der Wechsel des $H^{\cdot}$ ist nicht nur durch das äußere elektr. Feld sondern auch durch elektr. Kräfte im Molekül bedingt. In einem Molekül der Formel $A—CH{=}CH—COOH$ bedingt das elektr. Feld der Carboxylgruppe eine Wanderung des H an das α-C-Atom, also $A—\overset{\vee}{C}—CH_2\cdot COOH$; danach ist also nur Oxydation am β-C-Atom möglich. In der Atomgruppierung $A—CH{=}CH\cdot CH_3$ verläuft die Aktivierung unter Wanderung von $H^{\cdot}$ an das α-C-Atom: $A—CH_2—\overset{\vee}{C}—CH_3$. Die Oxydored. in Ggw. von Methylenblau als H_2-Acceptor verläuft dann etwa nach folgender Gleichung:

$$—\overset{\vee}{C}—CH_2\cdot COOH + 2OH\cdot H + MB \longrightarrow —CO\cdot CH_2\cdot COOH + MBH_2 + H_2O$$

Hat aber der „aktivierte" Körper eine größere Affinität zum H_2 als das MB, so hat man folgenden Vorgang: $—\overset{\vee}{C}—CH_2—COOH + MBH_2 \longrightarrow —CH_2\cdot CH_2\cdot COOH + MB$ (Oxydation von Leukomethylenblau). In ähnlicher Weise wird die Oxydation gesätt. Körper, der Einfluß der Substituenten auf die Oxydation von Doppelbindungen be-

schrieben. — Vf. betont, daß es sich nicht um eine große Anzahl spezif. Enzyme handelt. (Biochemical Journ. **20**. 166—94.) HESSE.

Hans v. Euler und **Ragnar Nilsson**, *Zur Kenntnis der Reduktase (Dehydrogenase) der Hefe.* IV. *Versuche zur Isolierung der Co-Reduktase.* (III. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **152**. 264; C. **1926**. I. 3245.) Es werden Verss. zur Reinigung der Co-Reduktase durch Dialyse u. durch freie Diffusion beschrieben. Als Präparat diente ein „Waschwasser“ von 10 g Trockenhefe u. 100 ccm W. (1 Stde. geschüttelt), welches nach dem früher mitgeteilten Maße *A* Co-Red. = 0,18—0,36 hatte; durch Dialyse gereinigte aschenfreie Präparate hatten *A* Co-Red. = 16,6 u. nach Reinigung durch Dialyse u. freie Diffusion *A* Co-Red. = 28,2. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 31—41. Stockholm, Hochsch.) HESSE.

Ragnar Nilsson und **Erik Sandberg**, *Zur Kenntnis der Gärungsspaltungen in Milchsäurebakterien und in Hefen.* Es werden die Ergebnisse von VIRTANEN, KARSTRÖM u. BÄCK (Ztschr. f. physiol. Ch. **151**. 232; C. **1926**. I. 2371) bestätigt. — Für eine neu untersuchte Hefe wurde der Neubergquotient *N* = Reaktionsgeschwindigkeit der Glucosevergärung/Reaktionsgeschwindigkeit der Brenztraubensäurevergärung mit größter Wahrscheinlichkeit als > 1 ermittelt. — Eine Trockenhefe, die vollkommen frei von Co-Zymase ist, bewirkt eine Brenztraubensäurevergärung, die durch Zusatz von Co-Zymase nicht erhöht wird. (Biochem. Ztschr. **174**. 106—15. Stockholm, Hochsch. u. Centralanst. f. landwirtsch. Versuchsw.) HESSE.

E5. Tierphysiologie.

Karl Csépai und **Stephan Weiß**, *Über die Pituitrinempfindlichkeit des menschlichen Organismus.* Die nach der intravenösen Gabe von 0,02 ccm Pituitrin beim Menschen eintretende Blutdruckveränderung, (d. h. „Pituitrinempfindlichkeit“) ist in jeder Hinsicht analog mit den an Carnivoren u. an Affen beobachteten Versuchsergebnissen mit dem Unterschied, daß am Menschen neben der spezif. pressorischen Wrkg. die depressorische der histaminartigen Stoffe noch regelmäßiger als bei den Tieren zur Geltung kommt. Nach in kurzen Zeitabständen wiederholten Pituitrininjektionen nimmt die Blutdrucksteigerung im Gegensatz zu den bisherigen Beobachtungen — wie bei den Tieren — wesentlich ab oder bleibt ganz aus. Beim Basedow u. bei Hyperthyreose ist die Pituitrinempfindlichkeit erhöht. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 745—53. Budapest, I. Medizin. Klinik.) HÜCKEL.

Rahel Hirsch, *Über Intestinol. Ein neues Präparat gegen Dyspepsie und vermehrte Gasbildung.* Intestinol (Tablette enthält 0,1 g *Pankreatin* sicc., 0,15 g Tierkohle, 0,05 g Sekretin, 0,05 g gallensaure Salze) wirkt besser als einfache Kohlepräparate auf Darmbeschwerden, das Ferment wird im Darm voll ausgenutzt. (Münch. med. Wchschr. **73**. 1236—37.) MEIER.

Eugen Baráth, *Bemerkungen zu der Arbeit von Förster und Benkovics: „Ist die Wirkung des Adrenalins eine dissoziierte?“* (Vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **49**. 1; C. **1926**. I. 3086.) Entgegen der Ansicht von FÖRSTER u. BENKOVICS wird darauf hingewiesen, daß verschiedene Autoren (WEINBERG, BRÖSAMLEN, BARÁTH) Dissoziation zwischen der Adrenalinwrkg. auf Blutzucker u. Blutdruck gefunden haben. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **51**. 330—31. Budapest, III. Med. Klnik.) MEIER.

Robert Meyer-Bisch und **Willi Wohlenberg**, *Untersuchungen über den Wasserhaushalt.* VI. *Die Beeinflussung des normalen Wasser- und Kochsalzhaushalts durch perorale Zuckerbelastung und durch Adrenalin.* (V. vgl. Ztschr f. d. ges. exp. Medizin **44**. 355; C. **1925**. I. 1502.) Bei gesunden Individuen bewirkte in 7 von 9 Fällen die Kombination der Kochsalzbelastung mit Zuckerverabreichung eine stärkere oder länger dauernde Blut- bezw. Serumverdünnung. In 4 Fällen entwickelte sich daraus eine gegenüber der einfachen Kochsalzbelastung deutlich verstärkte Wasseranreicherung des Gesamtorganismus für mehrere Tage. In 3 von 4 Fällen, die daraufhin

untersucht wurden, drückte sich die Ausscheidungshemmung des Kochsalzes durch Zucker in einer absoluten u. prozentualen Hypochlorurie aus. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 728—44. Göttingen.) Hückel.

Vilém Laufberger, *Versuche über die Insulinwirkung.* II. Mitt. *Einfluß des Insulins auf normale und diabetische überlebende Hundeleber.* (I. vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **42**. 570; C. **1924**. II. 2185.) N. kohlenhydratfreie Hundeleber bildet bei Durchführung mit glykogenhaltigem Blut Milchsäure, pankreasdiabet. Leber nicht. Letzteres ist auch dann nicht der Fall, wenn Insulin der Durchspülungsflüssigkeit zugegeben oder dem Hunde vorher eingespritzt wird. Die Acetonproduktion verschwindet dabei dagegen fast vollständig. *Normale* überlebende Hundeleber verwandelt die zugegebene Buttersäure trotz Zugabe von Insulin in unverändertem Maße in Aceton. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 754—60. Brünn, Inst. f. allgem. u. experim. Pathologie.) Hückel.

Vilém Laufberger, *Versuche über die Insulinwirkung.* III. Mitt. *Einfluß der niedrigen Außentemperatur auf den respiratorischen Stoffwechsel des mit Insulin vergifteten Kaninchens.* (II. vgl. vorst. Ref.) Der respiratorische Stoffwechsel der Kaninchen wurde bei Wechsel der Außentemp. von 29° auf 10° unter dem Einfluß des Insulins untersucht. Es ergab sich, daß die Insulintiere nicht imstande sind, die zur Erhaltung der n. Temperatur nötige Wärmeproduktion zu erhöhen. Die Hunde, welche mit Insulin vergiftet sind, sind zu einer stärkeren Muskelarbeit nicht zu zwingen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 761—65. Brünn, Inst. f. allgem. u. experim. Pathologie.) Hü.

St. Weiß und **J. Pogány**, *Über die Wirkung der Verdauungsfermente auf das Insulin.* Durch Trypsin wird Insulin in reversibler Weise unwirksam gemacht; die Wrkg. wird durch eine Änderung der $[H^{\cdot}]$ sowohl nach der alkal. als auch nach der sauren Seite wieder hervorgerufen. — Im Magen-Darmkanal ist Insulin auch ohne Ggw. von Trypsin unwirksam. — Durch Pepsin wird das Insulin irreversibel zerstört. — An der Unwirksamkeit des per os gegebenen Insulins sind neben der Wrkg. der beiden proteolyt. Fermente auch noch andere Faktoren beteiligt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 786—94. Budapest, Kgl. Pázmány Péter-Univ.) Hesse.

L. Jendrassik und **J. Geldrich**, *Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Blutes von der Wasserstoffionenkonzentration.* Die Oberflächenspannung von reinem Pferdeserum ist ziemlich unabhängig von der $[H^{\cdot}]$. Hämolysiertes Blut zeigt dagegen Absinken der Oberflächenspannung mit $[H^{\cdot}]$-Zunahme, geringes Ansteigen mit $[H^{\cdot}]$-Abnahme. (Biochem. Ztschr. **174**. 99—105. Budapest, Physiolog. Inst.) Meier.

Erwin Becher und **Elfriede Herrmann**, *Untersuchungen über die Beziehungen zwischen dem Wert des freien und gebundenen Blutaminostickstoffes zu dem Gehalt des Blutes an kernhaltigen Zellen; ein Beitrag zur Kenntnis des Blutaminostickstoffes bei verschiedenen Tierarten.* Während beim n. Menschen, Kaninchen, Hammel, Schwein, Ziege, Rind, Hund für Aminostickstoff, freien 6—7,5 mg-$^0/_0$, gebundenen 2—3 mg-$^0/_0$, gefunden werden, betragen bei Huhn, Taube, Ente, Frosch die Werte das 3—4-fache, wie sie beim Menschen nur bei Leukämie gefunden werden. Ebenfalls sind Harnsäure u. aromat. Aminosäuren bei den Vögeln erhöht. (Münch. med. Wchschr. **73**. 1230—31. Halle, Med. Klinik.) Meier.

Emmanuel Sterkin, *Zur Frage nach dem Einfluß der $Ca^{\cdot\cdot}$- und $K^{\cdot}$-Ionen auf den Blutzuckerspiegel.* Intravenöse Injektion von $CaCl_2$ u. KCl üben beim Hunde keinen typ. Einfluß auf die Blutzuckerkurve aus, Schwankungsbreite wie bei Normalen. Die Adrenalinhyperglykämie wird weder durch Ca noch K in charakterist. Weise beeinflußt. Gleichzeitige Injektion von $CaCl_2$ oder KCl mit Atropin u. Pilocarpin ändert die Wrkg. nicht. (Biochem. Ztschr. **174**. 1—17. Charkow, Lab. f. Patholog. Physiologie.) Meier.

M. Kalf-Kalif, *Zur Frage der Harnsäureausscheidung beim Hunde und Menschen.* Verss., deren Ergebnisse nicht gestatten, einen bestimmten Zusammenhang zwischen der Intensität der Fäulnis- u. Gärungsprozesse im Darme einerseits u. der Ausscheidung

der Harnsäure andererseits festzustellen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 672—79. Charkow, Hochschule.) HÜCKEL.

R. Rafflin, *Beziehung zwischen Ammoniak und Harnacidität.* Verschiedene Größen, die p_H des Harns mit dem Stickstoffgehalt in Beziehung bringen, z. B.

$$\frac{p_H}{4} + \log \frac{\text{N-Ammoniak}}{\text{N tot}}; \quad \frac{p_H}{4} + \log \frac{\text{N-Ammoniak}}{\text{N-Harnstoff}};$$
$$\frac{p_H}{4} + \log \frac{\text{N-Formol titrierbar}}{\text{N-Hypobromit titrierbar}}$$

u. für den n. Menschen als konstant in Anspruch genommen werden, schwanken mindestens um 10% beim n., sind bei Epilepsie in n. Grenzen, u. unterliegen zahlreichen Schwankungen, die z. B. von Tageszeit, Mahlzeit, Stundenvol. in unregelmäßiger Weise abhängig sind. (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 352—61. Asile St. Anne, Clinique des Maladies mentales.) MEIER.

P. Litwakowskaja, *Zur Frage des Chlorstoffwechsels unter dem Einfluß der Limanprozeduren.* I. Mitt. *Die Ausscheidung der Chloride während „der Badereaktion" des Organismus.* In Form einer bestimmten systemat. Kur verordnete Bäder beeinflussen bei den Kranken den Mineralstoffwechsel. Bei Kranken, denen ein bestimmtes Sanatoriumsregime verordnet wird, steigt die Chlorausscheidung während der „Badereaktion" im Vergleich der vorhergehenden u. nachfolgenden Liman-Kur-Periode. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 709. Odessa, Biochem. Labor. der Kurortverwaltung.) HÜCKEL.

H. Heinelt, *Die Störungen des Phosphorstoffwechsels.* I. Mitt. *Der Phosphorhaushalt bei Nephritis.* Unter Mitarbeit von **H. Seidel**. Bei 3 Kranken mit chron. Glomerulonephritis zeigte der Ausscheidungswechsel bei Gleichgewicht im Erdalkalistoffwechsel wiederholt stark negative P-Bilanz. Der intermediäre P-Wechsel zeigte in einem Fall nüchtern eine konstante Erhöhung des anorgan. u. Restphosphors im Serum, zwei Fälle zeigten Anreicherung der säurelöslichen P-Fraktionen im Gewebssubstrat der Blutkörperchen. Die Veränderungen im P-Stoffwechsel der untersuchten 3 Fälle werden einheitlich durch eine Anstauung säurelöslicher Fraktionen im Gewebe erklärt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 766—85. Greifswald, Medizin. Klinik.) HÜ.

Gaetano Piazza, *Bericht über den Metabolismus zwischen Kohlenhydraten und anorganischem Phosphor.* Die Verss. ergaben, daß durchaus kein Zusammenhang zwischen Hypoglucämie u. Insulinhypophosphatämie besteht. Beide sind voneinander unabhängig, wenn auch aus gleicher Ursache entstanden. Es besteht keine nennenswerte Vergrößerung in der Ausscheidung des Harnphosphors durch Muskelermüdung. Es fehlt jeder Zusammenhang zwischen geleisteter Arbeit (Glucoseverbrauch) u. Ausscheidung von Harnphosphor. (Arch. Farmacologia sperim. **41**. 85—91. Neapel.) GRIMME.

Theodor Brugsch und **Jacques Irger**, *Über die Ausscheidung des Eisens durch die Galle nach intravenöser und nach oraler Einverleibung von Eisenpräparaten bei ungeschädigter und durch Toluylendiamin geschädigter Leber.* III. Mitt. (*Zugleich als Beitrag zur Physiologie und Pathologie der Galle.*) (II. vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **43**. 710; C. **1925**. I. 704.) Das Verhältnis von Bilirubin : Eisen in der Hundegalle hält sich angenähert wie 10 : 1 u. spricht dafür, daß die Formel zutrifft, nach der aus 1 Mol. Hämatin 1 Mol. Bilirubin + 1 Atom Eisen entsteht. Intravenöse Injektion kleiner Eisenmengen führt zu vermehrter Eisenausscheidung durch die Galle, die etwa $^1/_3$ des intravenös zugeführten Eisens sofort, d. h. innerhalb von 24 Stdn., zur Ausscheidung bringt. Das Verhältnis von Bilirubin : Eisen in der Galle wird nicht bei intravenöser Eiseninjektion geändert, obgleich die Galle relativ wie absolut mehr Eisen enthält. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 625—36. Berlin, II. med. Klinik der Charité.) HÜCKEL.

au errata

Hans Völker, *Zur Wirkung des Morphiums auf den Eiweißstoffwechsel.* Durch Morphium wird die Stoffwechselerhöhung u. Vermehrung des Rest-N im Blute nach Fütterung mit 225 g Fleisch beim Hunde verzögert, dies beruht auf einer Hemmung der Magenentleerung, bei Fütterung ins Duodenum ist kein Einfluß des Morphins auf die genannten Veränderungen vorhanden. (Biochem. Ztschr. **174**. 55—67. Hamburg, Pharmakolog. Inst. St. Georg.) MEIER.

S. M. Neuschloß, *Untersuchungen über die Kaliumbindung in der Kammermuskulatur und ihre Bedeutung für die Herzfunktion.* Der n. Gehalt an K in der Herzkammermuskulatur der südamerikan. Kröte beträgt 0,20—0,25⁰/₀. Bei Durchströmung mit K-freier Lsg. tritt K aus, je höher der Ca-Gehalt der Lsg. ist, desto mehr mit diastol. Herzstillstand. Bei Ca- u. K-haltiger Durchströmungsfl. führt Überwiegen von Ca zu systol. Stillstand mit Erhöhung des K-Gehalts der Muskulatur, Überwiegen von K zu diastol. Stillstand mit herabgesetztem K-Gehalt des Muskels. Die isolierte Herzspitze verhält sich wie Skelettmuskel, Kontraktur in isoton. KCl-Lsg. Diastol. Stillstand durch Acetylcholin HCl $^1/_{1000000}$ bewirkt Abnahme von Gesamt-K u. gebundenem K. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **213**. 19—39. Rosario [Argentinien], Physiol. Inst.) MEI.

S. M. Neuschloß, *Über die Bedeutung der K-Ionen für den Tonus des quergestreiften Skelettmuskels.* V. Mitt. *Die tonische Komponente des Strychnintetanus und ihre Beeinflussung durch peripher angreifende Agenzien.* (Vgl. PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **207**. 37; C. **1925**. I. 1504.) Strychnininjektion erhöht den Gehalt an gebundenem K in der Skelettmuskulatur der Kröte unabhängig von Eintritt von Krämpfen, z. B. bei vorheriger Injektion von Curare, die Erhöhung durch Strychnin wird durch Atropin gehemmt. Elektr. Reizung läßt den Gehalt an gebundenem K unverändert. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **213**. 40—57. Rosario, Physiolog. Inst.) MEIER.

S. M. Neuschloß, *Über die Bedeutung der K-Ionen für den Tonus des quergestreiften Skelettmuskels.* VI. Mitt. *Über den Einfluß von Elektrolyten der Spülflüssigkeit auf den Gehalt der Muskeln an gebundenem Kalium.* (V. vgl. vorst. Ref.) Hypoton. Lsgg. erhöhen den Gehalt an gebundenem K in der Skelettmuskulatur, hyperton. setzen ihn herab, in elektrolytarmen Lsgg. behalten die Muskeln n. Gehalt. Bei Abwesenheit von K u. Ca tritt ein Teil des gebundenen K aus, K- u. Ca-Ggw. wirken in bestimmtem Verhältnis nicht, Erhöhung von K über diesen Wert bewirkt Vermehrung, von Ca Herabsetzung. Alle Änderungen treten nur beim gereizten Muskel ein. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **213**. 47—57.) MEIER.

S. M. Neuschloß und **Kurt Walter**, *Über die Bedeutung der K-Ionen für den Tonus des quergestreiften Skelettmuskels.* VII. Mitt. *Über die physikochemischen Bedingungen der Ionenbindung an hydrophile Gele.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Gelatine (Aschegehalt 0,1⁰/₀) mit Kaliumphosphat geschmolzen enthält nach dem Erstarren K in verschiedener Form gebunden. Ein Teil (frei diffusibel) tritt bei Einbringen der Gallerte in H_2O oder Nichtelektrolytlsg. aus, ein anderer Teil (nur auf der alkal. Seite des isoelektr. Punktes, salzartig gebunden, dissoziiert) tritt aus bei Eindringen in Salzlsg. durch Austausch mit den Ionen der Lsg. Ein Rest bleibt zurück, der abhängig vom p_H des Phosphats beim Schmelzen mit der Gelatine ist, Maximum bei $p_H = 10$, Minimum bei 4,7, das daraus errechnete Verbindungsgewicht der Gelatine wäre bei $p_H = 10$ 15600, bei $p_H = 4{,}7$ (isoelektr. Punkt) 195000. Außerdem ist der Gehalt an fest gebundenem K abhängig von der gleichzeitigen Ggw. anderer Ionen, so daß quellungsfördernde ihn erhöhen, quellungsherabsetzende ihn vermindern. Sind beim Schmelzen andere Kationen vorhanden, so ersetzen sie das Kalium. Die salzfrei geschmolzene Gelatine nimmt nach Erstarren in K-Salzlsg. gebracht kein K als fest gebunden auf, sondern alles aufgenommene bleibt durch andere Salze ersetzbar. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **213**. 58—73.) MEIER.

B. Stuber und **A. Nathansohn**, *Klinische Magenstudien.* II. (I. vgl. Dtsch. Arch. f. klin. Med. **150**. 60; C. **1926**. I. 1868.) Bei den angewandten *Histamin*dosen (1—4 mg)

ist die Höhe der HCl-Sekretion abhängig von der Größe der Gabe, wobei das Optimum der Dosis verschieden hoch liegt. Bei Überschreiten dieses Optimums kann die Acidität wieder sinken. Die durch Histamin verursachte Steigerung der Magensaftacidität kann durch *Adrenalin* subcutan u. *Atropin* intravenös unbeeinflußt bleiben, muß aber nicht. Im übrigen patholog.-klin. Befunde. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **151**. 293—310. Freiburg i. Br., Med. Klin.) WOLFF.

P. György und **H. Röthler**, *Über Bedingungen der autolytischen Ammoniakbildung in Geweben.* II. Mitt. *Beeinflussung der Ammoniakbildung durch Aminosäuren und andere N-haltige Substanzen.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **170**. 359; C. **1926**. I. 160.) Meerschweinchenleberbrei zeigt in n. Phosphat u. Lactatpuffern bei 37° unter Zusatz von einigen Tropfen $CHCl_3$ in saurem Milieu bei Zugabe von Aminosäuren (Glykokoll, Leucin, Cystin, Glutaminsäure, Glutathion, Arginin, Histidin, Alanin) u. Hämoglobin, Harnsäure, Pepton, Ergotamin, Globulin, Hemmung oder geringe Steigerung der autolyt. NH_3-Bildung, bei alkal. Rk. Abnahme der Hemmung oder Steigerung beträchtliche bei Pepton u. Cystin + Glutaminsäure, stärkste bei Histidin. (Biochem. Ztschr. **173**. 334—47. Heidelberg, Kinderklinik.) MEIER.

W. Arnoldi und **R. Roubitschek**, *Der Einfluß der Glaubersalzwässer auf Leberkranke.* In Wasser gel. Karlsbadersalz übt per os einen nachhaltigen u. energ. Einfluß auf den Bilirubin- bezw. Farbstoffgehalt des Blutplasmas aus, indem ein erhöhter oder n. Blutfarbstoffgehalt auf n. oder unternormale Werte gesenkt wird. (Münch. med. Wchschr. **73**. 1106—07. Berlin, II. Medizin. Klinik d. Charité.) HÜCKEL.

Ernst Wiechmann und **M. Dominick**, *Über das Verhalten intravenös einverleibten Glykokolls beim Normalen und beim Diabetiker.* Nach intravenöser Zufuhr von Glykokoll wird bei Gesunden der Ausgangswert im NH_2-N-Gehalt des Blutes viel schneller wieder erreicht als bei schweren Diabetikern. Vermutlich ist bei Diabetikern die Absorptionsfähigkeit der Gewebe für Aminosäuren herabgesetzt. Wird den Diabetikern vor der Glykokollinjektion Insulin injiziert, so wird der Nüchternwert schneller als beim Normalen wieder erreicht. Beim Gesunden kommt es in zahlreichen Fällen im Anschluß an die der Glykokollinjektion folgende Erhöhung zu einem Absinken des NH_2-N-Spiegels unter den Nüchternwert, ebenso beim Diabetiker nach vorheriger Insulininjektion. Folgt beim Gesunden der 1. Glykokollinjektion in kurzer Zeit eine 2., so ist der Anstieg des NH_2-N-Gehaltes im Blut nicht so hoch wie nach der 1. Injektion. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **151**. 350—60. Köln, Univ.) WOLFF.

Thomas C. Jaleski, *Studien über Beziehungen zwischen Geschmack und chemischer Konstitution.* Kurzer Bericht über Beobachtungen in der *Barbitursäurereihe.* (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 461—63. Butler University, Indianopolis.) ROJAHN.

E. E. Ecker und **A. Rademaekers**, *Untersuchungen über den Einfluß bestimmter Giftstoffe in Bakterienkulturen auf die Bewegung des Darmes.* I. *Der Einfluß löslicher Giftstoffe junger Kulturen von Bacillus paratyphosus B.* Filtrate derartiger Kulturen bewirken nach intravenöser Injektion bei Kaninchen häufig ausgesprochenen Durchfall. An Dünndarmabschnitten des lebenden Tieres in situ wurde außer einem auch nach Injektion von steriler Bouillon feststellbaren geringem Tonusanstieg der Längsmuskeln mindestens 10 Min. später ein sehr starker schrittweiser Anstieg des diastol. u. systol. Tonus beobachtet, der wenigstens 2 Stdn. anhielt. Dabei geht mit der Erregung der Längsmuskeln auch eine solche der Ringmuskulatur einher. Isoton. Mg-Salzlsgg., dem Bade zugefügt, ließen die Muskeln wieder erschlaffen. In Urethananästhesie treten die Durchfallserscheinungen nicht ein, zuweilen aber nach dem Verschwinden der anästhesierenden Wrkg. (Journ. Exp. Med. **43**. 785—95. 1 Tafel. Cleveland, Western Reserve Univ.) SPIEGEL.

Wilhelm Blume, *Über die erregbarkeitssteigernde und lähmende Wirkung einiger Narkotika auf das Rückenmark der dekapitierten Katze.* (Vgl. S. 461.) Die Ausschläge beim homolateralen Beugereflex werden durch intravenöse Injektion kleiner Mengen

A., Ä., Methylenchlorid in Ringerlsg. gesteigert. $CHCl_3$ u. Heptylalkohol zeigen fast immer nur Absinken der Zuckungshöhe. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **114**. 156—69. Bonn, Pharmakolog. Inst.) MEIER.

Wilhelm Stross, *Untersuchungen über die Wirkungsweise einiger Analeptica. I. Mitt. Cardiazol.* Die Wrkg. des Cardiazols besteht vor allem in einer Blutdruckerhöhung durch Erregung des Vasomotorenzentrums, am n. Säugerherzen nur Schädigung, am n. Froschherzen Vaguslähmung. Nach Schädigung des Herzens wirkt Cardiazol fördernd, u. zwar auf Schädigung durch Ermüdung, Vorhofsdehnung, Chloralhydrat, Chinin, Campher, Ca-Mangel, As_2O_3 in gleicher Weise ähnlich wie Coffein u. Adrenalin, aber schwächer. Die Gesamtwrkg. ist also von der des Camphers deutlich verschieden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **114**. 177—205. Prag, Pharmakolog. Inst.) MEIER.

M. Siebner, *Über Cardiazol.* Mitteilung zweier Fälle, in denen das Cardiazol bedrohliche Zustände des Kreislaufes u. der Atmung beseitigte. (Münch. med. Wchschr. **73**. 1068—69. Stuttgart, Marienhospital.) HÜCKEL.

Seeliger, *Erfahrungen mit Hexeton.* (Therapie d. Gegenwart **67**. 238—39. Freiburg, Chirurg. Klinik.) HÜCKEL.

Leo Pollak und **Walter Robitschek**, *Über die therapeutische Verwendbarkeit des Ephedrins in der inneren Medizin. Ephedrin,* das auch per os verabfolgt werden kann, hat sich für die Behandlung des Asthma bronchiale als recht brauchbares Mittel erwiesen. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 753—54. Wien, Krankenhaus Wieden.) HÜCKEL.

F. Lasch und **A. Perutz**, *Bemerkungen zu der Arbeit von St. K. Mayer, Mainz: „Pharmakologische Notizen über saponinhaltige Antiluetica."* (Vgl. Arch. f. Dermat. u. Syphilis **150**. 1; C. **1926**. I. 3085.) Prioritätsfragen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis **150**. 499. Wien, Biol. Abt. d. Pharmakognost. Inst.) MEIER.

A. W. Forst, *Über die uteruswirksamen Substanzen im Mutterkorn.* Durch Perkolation mit Aceton/W. oder A./W.-Gemisch 1 : 1 lassen sich sämtliche uteruswirksamen Bestandteile frei von fetten Ölen extrahieren. Nach Abdest. (30—45°/12 mm Hg) von Aceton bezw. A. fällt der Alkaloidanteil aus, während die Amine u. Acetylcholin in der wss. Lsg. bleiben. Alkaloidanteil wird unter Zurücklassung unwirksamer Verunreinigungen in $CHCl_3$ gel., wird durch Versetzen mit Ä. von dunkelgefärbten Prodd. befreit, mit W. ausgeschüttelt, dann die $CHCl_3$-Ä.-Lsg. mit k. gesätt. Sulfanilsäurelsg. ausgeschüttelt, von Ä. befreit, mit 10% Na_2CO_3 gefällt, abfiltriert. Weiße amorphe Stoffe, ll. in A., Aceton, Eisessig, $CHCl_3$, Ä. nicht immer ganz. F. des Gemischs nach Umfällen 180—185°, Schwankung 170—190° selten. In dem Gemisch wird Ergotoxin u. Ergotamin nachgewiesen, pharmakolog. Alkaloidanteil gleiche Wrkg. wie Ergotamin. Gehalt an Rohextrakt bei verschiedenem Mutterkorn schwankt von 0,008—0,082%. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **114**. 125—36. München, Pharmakol. Inst.) MEIER.

Leusser, *Über Gitapurin.* Auch die Anwendung des Gitapurins verdient solche Vorsicht wie die anderen Digitalispräparate. (Münch. med. Wchschr. **73**. 992—93. Kissingen, Sanatorium „Villa Thea".) HÜCKEL.

Aba Sztankay Edler von Hermány, *Über das Theobromincalcium-Calciumsaccharat. Ein neues Theobrominpräparat.* $(C_7H_8N_4O_2)_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot CaO \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$ = *Mol.-Gew. 832,46.* Vf. empfiehlt als ll. Präparat das obige von der Firma Chemisch-pharmazeutische Fabrik A.-G. „Labor" in Budapest hergestellte Doppelsalz. Nach angestellten pharmakodynam. Unterss. setzt es den Blutdruck herab, erhöht die Arbeitsfähigkeit des Herzens, sowie die Abscheidung des Harns usw. Dosis 0,1—0,15 g. Es soll mit seinen 42,77% Theobromin intensiver als das 47,38% Theobromin enthaltende Diuretin wirken. Die oben angegebene Zus. wird nicht durch Zahlen belegt. (Pharm. Zentralhalle **67**. 113—15. Debreczen [Ungarn].) ROJAHN.

E. Herzfeld und **E. Mosler**, *Pilocarpinwirkung und Elektrokardiogramm bei normalen, thyreoidierten und thyreoidektomierten Meerschweinchen und Kaninchen.* Die

durch Pilocarpin hervorgerufenen Änderungen der Herztätigkeit sind bei schilddrüsengefütterten Meerschweinchen bei kleineren Dosen Pilocarpin stärker als bei den n. Schilddrüsenlose Kaninchen verhalten sich wie n. Tiere. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **114**. 170—76. Berlin, III. Med. Klinik.) MEIER.

W. Weimann, *Zur pathologischen Anatomie der akuten und chronischen Morphiumvergiftung.* Die Organveränderungen nach Morphinvergiftung an Tieren u. Mensch werden besprochen. Die Wrkg. wird bei akuter Vergiftung als direkte degenerative Zellschädigung im Gehirn, parenchymatösen Organen, Herz, aufgefaßt, wozu chron. durch Gefäßlähmung hervorgerufene sekundäre Nekrosen mit Verfettung kommen. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin **8**. 205—19. Berlin, Gerichtsärztl. Inst.) MEIER.

Konrad Baade, *Zur Frage der Abhängigkeit von Giftwirkungen vom physikalisch-chemischen Zustand von Zellen.* Die Resistenzveränderungen u. Volumenänderungen roter Blutkörperchen bei der Hypotoniehämolyse werden in NaCl, Ringer- u. Phosphatlsg. bei Zusatz von Nicotin, Histamin, Pilocarpin, Cocain, Novocain, Urethan, Morphin, Veratrin, Strophanthin, Strychnin, Coffein, Phenol, Atropin, Ä., A., $CHCl_3$ untersucht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **114**. 137—55. Göttingen, Pharmakol. Inst.) MEIER.

Dollinger, *Über Leuchtgasvergiftungen.* (*Wiederbelebungsversuche an Tieren mit Lobelin.*) Verss. über Wiederbelebung mit Leuchtgas vergifteter Tiere lassen zwar noch kein vollkommen abschließendes Urteil zu, doch ging die Wiederbelebung bei Injektionen mit Lobelin rascher vor sich als bei bloßer Anwendung von künstlicher Atmung. Auch bei Behandlung gasvergifteter Menschen dürften damit Erfolge zu erwarten sein. (Gas- u. Wasserfach **69**. 561—66.) HÜCKEL.

Hugo Sternberg, *Kupfersalzvergiftung als Krankheitsgrund der akuten und chronischen Magen- und Darmkatarrhe.* Der dauernde Gebrauch schlecht verzinnter Kupfergeschirre im Haushalt kann infolge Vergiftung mit irgendeinem Kupfersalz zu Magen- u. Darmkatarrhen Anlaß geben. (Zentralblatt f. inn. Med. **47**. 649—56.) HÜCKEL.

R. A. Feldhoff, *Über die Gefährlichkeit des Arbeitens mit Quecksilber.* (Vgl. STOCK, Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 461; C. **1926**. I. 3214.) Vf. berichtet über seine Erfahrungen als Leiter einer Hg-Präparatenfabrik in Italien. (Chem.-Ztg. **50**. 568. Hamburg.) JU.

Gustav Haber, *Die Gefährlichkeit der Amalgamfüllung.* Vf. nimmt vom Standpunkt des Zahnarztes aus Stellung gegen die Ausführungen STOCKS (S. 1070), indem er sich auf die Unterss. WITZELS („Das Füllen der Zähne mit Amalgam") stützt. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 905—07. Berlin.) JUNG.

L. Sterner-Rainer, *Zur Frage der Gefährlichkeit der Amalgamplomben.* Sachgemäß aus Zinnsilberspänen hergestellte *Amalgam*füllungen können keine Gefahr bilden. Gealterte Späne nehmen weniger Hg auf als frische. In einer erhärteten Füllung ist kein freies Hg vorhanden. An offen aufbewahrten Amalgamresten konnte auch nach längerer Zeit kein Gewichtsverlust festgestellt werden. Die Verflüchtigung von Hg bei den Verss. STOCKS ist durch das Vakuum hervorgerufen worden. Wäre die Verflüchtigung so groß, würde eine Plombe in einem Jahr frei von Hg u. zerfallen sein. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 907—08. Wien.) JUNG.

J. Geppert, *Zur Frage vom gesundheitsschädlichen Bohnerwachs.* Vf. isolierte aus dem Bohnerwachs zwei verschiedene Lösungsmittel u. zwar *Tetralin* u. ein dem *Terebin* (Sangajol) ähnliches Präparat. Die einmalige längere Einatmung relativ starker Tetralindämpfe ist zwar ungefährlich, ruft aber Grünfärbung des Urins hervor. Beim Sangajol dauert es beim Kaninchen 20 Minuten, bis Herz- u. Atemlähmung eintreten. Es ist zu widerraten, in einem Zimmer zu schlafen, das intensiv nach Bohnerwachs riecht. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 1080—88. Gießen, Pharmakolog. Institut.) HÜ.

B. v. Issekutz und **F. v. Végh**, *Über Arsengewöhnung.* Die Herabsetzung der Toxicität peroral zugeführten, festen As_2O_3 beruht darauf, daß die Reizung der Schleimhaut, die primär die Lsg. u. Resorption erhöht, mit der Zeit verschwindet. In Lsg.

zugeführtes As_2O_3 bleibt ebenso tox. wie vorher. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **114**. 206—17. Szeged, Pharmakol. Inst.) Meier.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Tschirch, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der galenischen Pharmazie.* Vf. tritt dafür ein, daß *Extrakte* u. *Tinkturen* glykosidhaltiger Drogen aus frischen Pflanzen bereitet werden, die zunächst zwecks Stabilisierung der „Primärkolloide„ in ganzem Zustande dem Dampfe von sd. A. ausgesetzt, dann zerkleinert u. extrahiert werden sollen. Extracta spissa sollten wegen der beim Eindampfen stattfindenden Zers. im Arzneibuch gestrichen werden. Bei alkaloidhaltigen Drogen ist Heranziehung frischer Pflanzen nicht notwendig, ja oft nicht einmal vorteilhaft. — *Ranzigwerden* der medizin. gebrauchten Fette u. Öle drängt man dadurch zurück, daß man durch Erhitzen entwässert, hierdurch gleichzeitig die fettspaltenden Lipasen „abtötet", u. nach Behandeln mit geglühtem Na_2SO_4 noch h. in lichtdichte gut verschlossene Tongefäße füllt. — Bei *Tinkturen* sind die Ballaststoffe zu entfernen. — Die nach dem neuen Verf. aus frischen Pflanzen hergestellten Extrakte u. Tinkturen müssen erst, um eventuelle Vergiftungen zu vermeiden, klin. pharmakolog geprüft werden. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **63**. 713—17. 1925. Bern.) Rojahn.

B. Saiko-Pittner, *Die chemischen Vorgänge in der Jodtinktur.* Übersicht über die wichtigsten Arbeiten. (Pharm. Presse **31**. 210—12.) Rojahn.

A. C. Abraham und **J. Rae**. *Der Morphinverlust in gepulvertem Opium bei der Aufbewahrung, seine Ursachen und Verhütung.* Vff. stellten fest (vgl. Pharmaceutical Journ. **111**. 28; C. **1923**. IV. 514), daß gepulvertes Opium beim Aufbewahren unter Luftzutritt einer fortschreitenden Änderung des Morphingehaltes unterliegt. Wurde jedoch das Pulver 2 Stdn. auf 98—100° erhitzt u. in gut verschlossenen Gefäßen aufgehoben, so blieb im Laufe von 21 Monaten der Gehalt konstant. Daraus wird auf Ggw. einer Peroxydase geschlossen, für die der Name „*Opiase*„ vorgeschlagen wird. — Besprechung der Morphin-Best. nach der B. P. u. Abänderungsvorschläge. (Pharmaceutical Journ. **117**. 3—5. 32—34.) Rojahn.

L. Rosenthaler, *Versuche über das Verhalten von Schwermetallsulfiden zu Schwermetallsalzen bei Gegenwart von Weingeist.* Vf. stellte fest, daß die Umsetzung der Sulfide mit Salzen bei Ggw. von A. in allen Fällen, in denen eine sichere Beobachtung durchgeführt werden konnte dieselbe ist wie in wss. Lsg. Geprüft wurde die Wechselwirkung zwischen ZnS, Ag_2S, Bi_2S_3, CuS, HgS, CdS, PbS u. den Acetaten von Cd, Cu, Pb, Bi-Subnitrat, $AgNO_3$ u. $HgCl_2$. (Pharm. Zentralhalle **67**. 417—20. Bern.) Rojahn.

Carl Stainier, *Über glycerinphosphorsaures Calcium.* An verschiedenen Mustern von *glycerinphosphorsaurem Ca* wurde festgestellt, daß dasselbe sich auch in viel W. nicht völlig löst, sondern einen Rückstand, wahrscheinlich ein bas. Salz, hinterläßt. Im Handel finden sich Lsgg. mit der Bezeichnung „50%ig. Lsg. von glycerinphosphorsaurem Ca". Sie sind sirupös, stark sauer u. in W. klar l. Die analyt. Unters. einer solchen Lsg. ergab jedoch, daß sie nur 17% glycerinphosphorsaures Ca, außerdem 26—29% freie Glycerinphosphorsäure enthielt, welch letztere zweifellos die Löslichkeit in W. bewirkt. Ein solches Prod. verdient demnach obige Bezeichnung nicht u. ist pharmazeut. da nicht brauchbar, wo glycerinphosphorsaures Ca verlangt wird. (Journ. Pharm. de Belgique **8**. 535—36. Lüttich, Univ.) Lindenbaum.

R. Wolter, *Betilon, eine neue Benzylverbindung. Na-Salz des Schwefelsäurehalbesters des mandelsauren Benzyls.* $C_6H_5 \cdot CH_2O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot OSO_3Na \cdot H_2O$; F. gegen 106°, zers. sich bei 200°. Weiße geruchlose bittere Schuppen, l. in W., A. u. Aceton mit neutraler Rk. Wird aufgespalten durch h. verd. HCl in *Mandelsäure, Benzylalkohol* u. *H_2SO_4*, durch k. 50-n. NaOH in 30 Minuten in *Benzylalkohol* u. *Mandelschwefelsäure.* Zur Identifizierung geeignet ist das Ba-Salz; glitzernde breite Nadeln, krystallisiert

mit $6H_2O$, F. 90°, ll. in W., k. A. u. Aceton. Brucin- u. Strychninsalze fallen aus W. ölig, krystallisieren gut aus A. Betilon wirkt Blutdruck senkend. Indikationen: Übermäßige Darmperistaltik, Pylorospasmus, spastische Obstipation u. kolikartige Erscheinungen, Dysmenorrhöe, Asthma, Angina pectoris. Darreichung: 3—4-mal täglich 0,25—0,5 g. Fabrikant: Auguste-Viktoria-Apotheke, Berlin SW. 11. (Pharm. Ztg. **71**. 923. Berlin.) Rojahn.

Paul Pfeiffer und **Olga Angern**, *Verbindung aus Pyramidon und Voluntal.* Vff. stellen fest, daß 1 Mol. Pyramidon mit 1 Mol. Voluntal (Urethan des Trichloräthylalkohols) eine aus Lg., A., oder W. gut krystallisierende, scharf bei 75—76° schmelzende Molekülverb. bildet. Durch Schütteln mit 10%ig. HCl tritt Aufspaltung ein. Die Verb. kommt demnächst durch die I. G. Farbenindustrie, Leverkusen, unter dem Namen *Compral* in den Handel. (Pharm. Ztg. **71**. 294. Bonn, Chem. Univ.-Inst.) Roj.

C. Massatsch, *Beitrag zur Eisenfrage unter besonderer Berücksichtigung des sogenannten Nahrungsmitteleisens.* Vf. kommt nach eingehender Unters. des *Eisentropons* zu dem Schluß, daß dieses entgegen der Angabe des Erzeugers das Fe lediglich als anorgan. Oxydhydrat, fixiert durch Adsorption an Lupinenmehl, enthalte. (Pharm. Ztg. **70**. 1790—91. 1925. **71**. 58. Charlottenburg.) Rojahn.

Troponwerke Dinklage und Co., Köln-Mülheim, *Beitrag zur Eisenfrage unter besonderer Berücksichtigung des Nahrungsmitteleisens. Bemerkungen zur Veröffentlichung von C. Massatsch.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Firma weist die wegen angeblich falscher Bezeichnungsweise der im *Propon* enthaltenen Fe-Verbb. erhobenen Vorwürfe zurück. Lupinenmehl wird zur Herst. nicht verwendet. (Pharm. Ztg. **71**. 39—40. Köln-Mülheim.) Rojahn.

C. A. Rojahn und **G. Lemme**, *Alvitol* (Chem. Fabrik Max Hahn A.-G., Berlin SW. 68), Tabletten enthalten entgegen der Deklaration etwa 50% $ZnSO_4$, 30% Alumen ustum, 20% Acid. boricum; mit geringen Mengen Methyl. salicyl. parfümiert. (Apoth.-Ztg. **40**. 1182. 1925. Braunschweig.) Rojahn.

Aufrecht, *Untersuchung neuerer Arzneimittel, Desinfektionsmittel und Mittel zur Krankenpflege. Ayrton's improved Malt Extrakt with Cod Liveroil* (Ayrton, Saunder and Co., Ltd. Mf. Chemists, Liverpool); nach Lebertran riechende, dunkelbraune, zähfl. M. Enthält in %: W. 14,72, N-Substanz 5,88, Fett (Ätherextrakt) 2,07, Zucker (als Maltose berechnet) 67,3, sonstige N-freie Stoffe 8,46, Asche 1,57. — *Dr. Köthners Radium-Simson-Haarwasser* (J. F. Schwarzlose Söhne, Berlin NW.), wss. alkoh. aromatisierte Lsg. von β-Naphthol u. einer S-haltigen Substanz (Keratin ?). Ra-Gehalt 5,6 Macheeinheiten je Liter. — *H. Ungers antiseptische, leicht lösliche Hämorrhoidal-Suppositorien Marke „SO“* (H. Unger, Berlin NW.) Zäpfchen 1,2 g: Cacaobutter, ZnO, bas. Bi-Gallat, Perubalsam. (Pharm. Ztg. **71**. 59. 1925. Berlin.) Rojahn.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Arbaxal-Tabletten* (Apotheker Wilh. Hübner, Magdeburg-Neustadt, Lübeckerstr. 116), laut Angabe Arbutin, Salol u. Hexamethylentetramin. Als Blasenantiseptikum. — *Cholecystetten* (H. Welter, Cassel), je 0,5 g Cholecystin u. 0,02 g Papaverinhydrochlorid. Gegen Erkrankung der Gallenwege. — *Elektren-Pillen* (H. Sternberg, Chem. Fabrik, Dresden 34, Wehlener Str. 34), laut Angabe Keimdrüsenhormone an Vitamine gebunden unter Vermeidung von Thyreoidin u. Adrenalin. Als Entfettungsmittel. *Haemosan* (Apotheker Sähriq u. Co., in Firma „Haemosan“ G. m. b. H. in Striegau 109), soll „sowohl die Bestandteile des Blutes, als auch nervenstärkende u. knochenbildende Substanzen in leicht assimilierbarer Form u. in konz. Menge“ enthalten. — *Huhnfrei* (C. Schmitter u. Co., Chem. pharmaz. Fabrik, Berlin-Wilmersdorf), Bezeichnung für Salicylkollodium mit Extr. Cannabis, das bekannte Hühneraugenmittel. — *Neues Antigen* (Chem. Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, Berlin) abgetötete Tuberkelbacillen, die 1—2 Wochen bei 60° geschüttelt werden. In Lsg. 1 : 10. Zur serolog. Diagnostik der Tuberkulose. — *Topovakzine* (Citron [?]),, polyvalenter Impfstoff, der durch

mehrmalige Filtration u. Reinfektion einer Staphylokokkenkultur erhalten wird. Als Hilfsmittel des jeweiligen chirurg. Eingriffs bei infektiösen Prozessen, auch bei Erysipel. Die Verbände werden mit Topovakzine getränkt. — *Trypsogen-Tabletten* (Carnrick, New York), sollen je 0,3 mg Goldbromid u. Arsenbromid sowie proteo- u. lipolyt. Fermente enthalten. — *Valupin* (Bassol-Werk, Gießen), laut Angabe: 1,4% 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon, 0,56% Na-Diäthylmalonylureid (= Veronal Na) Humulus-Lupulus, Valeriana, Avena sativa in homoeopath. Verdünnung u. 15% Geschmacksstoffe. Als Schlafmittel. — *Yeast-Vite* (*Irvings Hefe-Vitamin-Tabletten*) (Irvings Yeast-Vite Laboratories, London), enthielt nach Unters. von C. A. Rojahn in %: Hefe 31, W. 6,65, $NaHCO_3$ 25,2, NH_4Br 8,9, Phenolphthalein 4,4, Pyramidon 15,5, Sand u. Füllstoffe 8,2. Hefe ist nicht mehr gärfähig. Gegen viele verschiedene Krankheiten angepriesen. (Pharm. Zentralhalle **67**. 423—24.) Rojahn.

H. Oestermann, *Über die Schafräude, ihre Bekämpfung und die Zusammensetzung verschiedener ausländischer Bekämpfungsmittel.* Am besten scheint sich Begasung mit SO_2 zu bewähren. Benutzt werden ferner: As-, Tabak-, Kresol- u. Schwefelkalkbäder. Vf. führt die Zus. (in %) einiger ausländ. Badesubstanzen („Dips") an: *Coopers-Sheep-Dipping-Powder.* H_2O 9,7, Gesamt-S 58,0, Arsensulfid 5,0, As_2O_3 20,0, Soda 5,5. — *Capex Dips*: Ca 4,5, Gesamt-S 14,3, H_2O 76,7. — *Macdonalds Sheep Dip*: H_2O 20,0, Phenole u. Kresole 44,0, Harzsäure 27.5, Asche 8,8. — *Littles Dip*: H_2O 7,5, Teeröle 56,8, Phenole 14,9, Harzsäure 9,7, Asche 5,0. — *Springbock*: H_2O 10,0, Teeröle 36,4, Phenole 20,6, Harzsäure 28,5, Asche 3,5. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **65**. 671—73. 1925. Hersfeld.) Rojahn.

L. Zakarias, *Die Kolloidsalbentherapie und die Kolloidkosmetik.* Vf. bespricht die Wirksamkeit u. die Anwendungsmöglichkeit der von ihm in die Therapie eingeführten *Kolloidsalbe „Physiol"*. (Pharm. Zentralhalle **66**. 831—32. 1925. Prag.) Rojahn.

J. J. Hofman, *Unguentum wilkinsonii.* Besprechung von 21 Vorschriften für diese Krätzesalbe. (Pharm. Weekblad **63**. 830—35.) Rojahn.

Theodor Canzler, *Suppositol, eine gute Suppositorienmasse.* Das von Firma Fritz Wetz, Hamburg-Wilhelmsburg, hergestellte Präparat vom F. 31,2—31,7 besteht, wie aus den mitgeteilten Kennzahlen hervorgeht, aus *Kokosöl*, dem durch unbekanntes Verf. die niederen Fettsäureglyceride entzogen sind, wodurch der F. erhöht wurde. Es dient als Ersatz für das leicht ranzig werdende Kakaoöl. (Apoth.-Ztg. **40**. 1207—08. 1925.) Rojahn.

H. Eschenbrenner, *Suppositol.* Vf. bestätigt die Befunde von Canzler (vgl. vorst. Ref.) Er warnt vor längerer Aufbewahrung von Suppositorien mit wss. Extraktlsg., da sie infolge Bakterienwrkg. bald ranzig werden. (Pharm. Ztg. **70**. 1791—92. 1925. Hamburg.) Rojahn.

Ernest R. Jones, *Zubereitungen für die Zähne. Zahnpulver, -pasten* u. *-wasser*, Zus., Herst. u. Handel. (Bull. Pharmacy **40**. 278—81. Detroit.) Rojahn.

Hans Schwarz, *Eine amerikanische Zahnpaste.* Angabe der Zus. der „*Kolynos*"-Paste der Kolynos-Company, New Haven, deren Brauchbarkeit erläutert wird. (Dtsch. Parfümerieztg. **12**. 176—77. Zahntechnische Reform **30**. Nr. 11.) Heller.

Karl Süpfle, *Über den Mechanismus der Desinfektionswirkung von Chlorkalk und von Chloramin-Heyden.* Beide Stoffe haben gleichartigen Wirkungsmechanismus. Gegenüber den bekannten Nachteilen des Chlorkalks hat das Chloramin den Vorteil konstanter Zus., ca. 25% wirksames Cl im Rein-Chloramin, 20% im Roh-Chloramin, großer Haltbarkeit auch in wss. Lsg. (selbst in offenen Gefäßen 6 Tage unverändert), klarer oder nur leicht getrübter Lsgg., namentlich beim reinen Prod. Die Rk. der 1%ig. Lsg. wurde zu p_H = 8,0 gefunden gegen 8,9—9,4 bei Chlorkalk. (Arch. f. Hyg. **97**. 176—82. München, Univ.) Spiegel.

Chemische Fabrik „Norgine" Dr. Victor Stein und **Wilhelm Wiechowski**, Prag, *Verfahren zur Gewinnung von Alkaloidpräparaten aus alkaloidhaltigen Drogen, insbesondere aus Mutterkorn*, durch Extraktion mit A., 1. dad. gek., daß vor der Behandlung der Droge oder ihrer wss. Auszüge mit A. die Verb. der wirksamen Basen mit zwei- oder mehrbas. Säuren durch Ausfällung dieser letzteren in Form unl. Salze gel. wird. — 2. dad. gek., daß die wirksamen Bestandteile durch — gegebenenfalls wiederholte — Fällung mit zwei- oder mehrbas. Säuren aus alkoh. Lsgg. ausgeschieden werden, wobei im Falle der wiederholten Fällung zweckmäßig eine Fällung mit Phosphorwolframsäure in mineralsaurer wss. Lsg. eingeschaltet wird. — Z. B. wird *Secale cornutum* gemahlen, mit W. verrührt u. bei 37° im Brutschrank stehen gelassen. Nach 12—24 Stdn. beginnt die Gärung u. ist nach 2—3 Tagen beendet. Hierauf wird bas. Pb-Acetat oder $PbCO_3$ eingetragen, das Filtrat mit H_2S behandelt, vom PbS durch Filtration befreit u. bei niedriger Temp. eingeengt. Aus der eingeengten Lsg. werden die wirksamen Stoffe mit hochprozentigem A. extrahiert, der nach dem Abblasen des A. verbleibende Rückstand nochmals mit A. extrahiert, wobei ein klarer, schwach saurer, mit Pb-Acetat nicht fällbarer Auszug erhalten wird. — Zwecks Abscheidung der wirksamen Bestandteile in fester Form wird der 10—20%ig. alkoh. Auszug anteilsweise mit fester Weinsäure versetzt, bis die über dem reichlich sich ausscheidenden Nd. befindliche Fl. durch eine frisch bereitete alkoh. Weinsäurelsg. nicht mehr getrübt wird. Der fast weiße Nd. wird nach Waschen mit A. in W. aufgenommen, wobei saures K-Tartrat ungel. bleibt. Die K-salzfreie Lsg. wird mit H_2SO_4 n. gestellt u. anteilsweise unter Umrühren solange mit Phosphorwolframsäure versetzt, bis eine Probe des Filtrates mit 10%ig. wss. Phosphorwolframsäure keine Trübung mehr gibt. Im Nd. wird die Phosphorwolframsäure bei Vermeidung alkal. Rk. durch Schütteln mit Pb-Zuckerlsg. zerlegt, die vom Pb befreite Lsg. eingeengt, in A. gel. u. nochmals mit Weinsäure gefällt. Das Filtrat u. die alkoh. Waschwässer enthalten nur Spuren von uteruswirksamen Stoffen. Das *Endprod.*, weißes, sll. amorphes Pulver, zeigt die für *Mutterkornextrakte* im D. A. B. angegebenen Rkk., wie Fällung durch Tannin, $HgCl_2$ u., bei mineralsaurer Rk., mit Phosphorwolframsäure, die sauer reagierende wss. Lsg. gibt auch die Paulysche Diazork. — Zur Gewinnung der wirksamen *Basen* aus *Capsella bursae pastoris* (Hirtentäschel) oder von *Ustilago maidis* wird die mit W. angefeuchtete bzgl. Droge 8 Tage bei 38° vergoren, die M. abgepreßt u. der Preßsaft aufgefangen, der Rückstand zweimal mit W. verrührt u. wieder ausgepreßt. Die vereinigten Preßsäfte klärt man mit Pb-Acetat oder $PbCO_3$, filtriert vom Nd. ab, entfernt aus dem Filtrat den Pb-Überschuß durch H_2S, engt die klare Lsg. bei niedriger Temp. im Luftstrom ein u. nimmt den Sirup mit 96%ig. A. auf, wobei sich Schmieren abscheiden. Aus der filtrierten Lsg. wird der A. unter hohem Vakuum abdest., der Rückstand in 96%ig. A. gel. u. solange mit gesätt. alkoh. Weinsäurelsg. versetzt, als noch ein Nd. entsteht. Die in A. unl. *Tartrate* werden abfiltriert u. in h. W. gel. Nach dem Einengen u. Abkühlen der wss. Lsg. scheidet sich saures K-Tartrat ab. Beim vorsichtigen Neutralisieren der filtrierten wss. Tartratlsg. mit $CaCO_3$ fällt die überschüssige Weinsäure als Ca-Tartrat aus. Die die wirksamen *Tartrate* in injektionsfähiger Form enthaltende wss. Lsg. kann zur Trockne gebracht werden. Die Wirksamkeit des Pulvers wird biolog. ermittelt. — Auch aus *Chinarinde* läßt sich in analoger Weise mit *Weinsäure* ein bisher *unbekanntes Chinaalkaloid* ausfällen. Es hat sich gezeigt, daß eine Gruppe von *bas.*, ausgezeichnete pharmakolog. u. therapeut. Wrkg. aufweisenden *Stoffen* sich von den typ. Pflanzenalkaloiden durch ihre Fällbarkeit aus alkoh. Lsg. mit zwei- oder mehrbas. Säuren, wie Weinsäure, unterscheiden. Zu diesen bas. Stoffen gehört ein großer Teil der sogenannten *biogenen Amine*, die therapeut. Bedeutung besitzen. Diese Stoffe enthaltende Drogen sind u. a. *Ustilago maidis* u. *Capsella bursae pastoris*. Auch in mehrere Alkaloide enthaltenden Drogen, wie *Chinarinde* u. *Ipecacuanha*-

wurzel, sind derartige bas. Stoffe nachweisbar. Mit Weinsäure fallen gleichzeitig mit den wirksamen Basen die Erdalkali- u. Alkalimetalle als Tartrate aus, von welchen die ersteren nach bekannten Methoden getrennt werden können. (**D. R. P. 431 512** Kl. 12p vom 12/7. 1922, ausg. 8/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Max Neisser und **Alfons Gersbach**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Heilseren*, dad. gek., daß dem Tiere das Antigen in starker Verd. dauernd u. ununterbrochen subcutan zugeführt u. das Heilserum in bekannter Weise gewonnen wird. — Es ist so möglich, die örtlichen u. allgemeinen Rkk. der Tiere auf Einverleibung von Antigenen völlig zu vermeiden. Auch die Entstehung einer negativen Phase, innerhalb deren die Antigeneinverleibung nutzlos u. schädlich ist, wird dabei umgangen. Verss. an Kaninchen ergeben die Erzielung eines ganz hohen Agglutinationswertes des Serums (bis zu 1 : 205 000), während ein nach der bisherigen Methode gewonnenes Serum mit dem Agglutinationstiter 1 : 20 000 schon als sehr wirksam bezeichnet werden muß. Man kann so auch die sonst schwere Herst. eines gut wirksamen *Antistaphylolysins*, das noch in 0,1 ccm Serum der Verd. 1 : 10 nachweisbar ist, ferner die besonders schwere Herst. eines hochwirksamen *präcipitierenden Antimenschenserums* erreichen. Z. B. befinden sich *Kleintiere* in einem Kästchen, das so gezimmert ist, daß das Tier sich nicht aufrichten oder drehen, wohl aber fressen kann. Das Antigen wird in einen Trichter gegeben, dessen Schlauch mit einer Kanüle versehen ist. Die Kanüle wird unter die Cutis des Tieres gestochen u. dort mit einem Faden befestigt. Bei 4 Tropfen in der Min. u. einer Infusionsdauer von 10 Stdn. kann man das Antigen leicht täglich in 120 ccm steriler physiolog. NaCl-Lsg. gel. infundieren, ohne daß an der Infusionsstelle die geringste Störung nachweisbar wäre. Die Versuchstiere zeigen vorzügliches Allgemeinbefinden u. auch Gewichtszunahme trotz wochenlanger Anwendung dieser Methode der Dauerinfusion von Antigenen. Bei größeren Tieren, wie *Pferden*, kann die Vorr. an einem Sattel befestigt werden. Aus den so behandelten Tieren wird das Serum in der üblichen Weise gewonnen. (**D. R. P. 431 848** Kl. 30h vom 25/12. 1921, ausg. 16/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Hans Schirokauer, Berlin, *Herstellung intravenös injizierbarer Präparate gegen Bilharzia*, dad. gek., daß man *K-Antimonyltartrat* mit *2-Phenylchinolin-4-carbonsäure* oder deren Derivv. u. mit einer im Überschuß zugegebenen organ. Base, vorzugsweise *Hexamethylentetramin*, kombiniert. — Während K-Antimonyltartrat u. das Na-Salz der *2-Phenylchinolin-4-carbonsäure* oder der *6-Methyl-2-phenylchinolin-4-carbonsäure* enthaltende Lsgg. nach einiger Zeit Ausfällungen zeigen, sind die mit den freien Carbonsäuren u. Hexamethylentetramin im Überschuß hergestellten Lsgg. haltbar. Die Sb-Wrkg. wird durch die Kombination mit der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure gesteigert. (**D. R. P. 431 847** Kl. 30h vom 14/11. 1923, ausg. 16/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

John B. Porter, Buffalo, New York, V. St. A., *Heilmittel gegen Hautausschläge*, bestehend aus wss. NH_3, Phenol, Campher, A., S u. Seife. (**Can. P. 252 242** vom 12/3. 1924, ausg. 29/7. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Israel M. Lovitt, Yarmouth, Nova Scotia, Canada, *Arzneimittel*, bestehend aus *Lebertran*, Irisch Moosdekokt, Tolubalsam, Lavendelöl, Lakritzensaft, Pfefferminz- u. Wintergrünöl. (**Can. P. 253 845** vom 12/2. 1925, ausg. 22/9. 1925.) SCHOTTL.

The Abbott Laboratories, übert. von: **Floyd Kinyon Thayer**, Chicago, Illinois, V. St. A., *Herstellung von Salzen der Aminobenzoesäurealkyl- und -aminoalkylester.* Man behandelt die Alkyl- oder Alkaminester von Aminobenzoesäuren oder deren Kernsubstitutionsprodd. oder Derivv. in geeigneten Lösungsmm. mit Pikrinsäure. — Man läßt z. B. 1 Mol. Pikrinsäure auf 3 Moll. eines Aminosäureesters in wss., alkoh., benzol. oder Bzn.-Lsg. einwirken, wobei die entsprechenden Pikrate als mehr oder weniger l. Salze ausfallen. *p-Aminobenzoesäure-n. butylesterpikrat* gelbe Krystalle, F. 109—110°, — *Pikrat* des *p-Aminobenzoesäureäthylesters* gelbe Krystalle, F. 120—121°, — *Pikrat* des

3-Amino-4-oxybenzol-1-carbonsäuremethylesters gelbe Krystalle, F. 221—222° unter Zers., — *Pikrat* des *p-Aminobenzoesäurediäthylaminoäthylesters* gelbe Krystalle, F. 133 bis 134°, — *Pikrat* des *p-Aminobenzoesäuredi-n. butylaminopropylesters* gelbe Krystalle, F. 85—88°. Die Pikrate besitzen gleichzeitig *antisept.* u. *anästhesierende Wrkg.* u, finden therapeut. Verwendung gegen *Verbrennungen* oder andere *Verletzungen* der *Haut.* u. zwar in Form von öligen Suspensionen oder von Salben. Eine geeignete *Salbengrundlage* erhält man z. B. durch Vermischen von weißem Wachs, Paraffin, Mineralöl, W. u. $Na_2B_4O_7$. Hierzu gibt man 1% des bzgl. Pikrats u. verreibt zu einer homogenen gelben M. (**E. P. 230 089** vom 27/2. 1925, ausg. 29/4. 1925. A. Prior. 27/2. 1924. **Can. P. 249 058** vom 28/4. 1924, ausg. 28/5. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Bernadotte Goulet, Montréal, Quebec, Canada, *Heilsalbe*, bestehend aus gesalzenem Hammeltalg, Bienenwachs, reinem A., Ricinusöl, Olivenöl, Fichtenharz, etwas Rosenöl u. H_3BO_3. (**Can. P. 252 068** vom 27/9. 1924, ausg. 28/7. 1925.) SCHOTT.

G. Analyse. Laboratorium.

W. Lampe und **R. Rössler**, *Einfache Mischvorrichtungen für Wasserbäder.* Durchblasen von Luft durch ein U-förmig gebogenes Rohr mit an der Krümmung befestigtem Querstück hebert das W. vom Boden über die Oberfläche. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **114**. 252—54. Wien, Pharmakol. Inst.) MEIER.

K. Hebbeler, *Aktivin in der Filtertechnik.* Vf. empfiehlt *Aktivin* zur Sterilisierung von Filtercylindern u. Zubehörteilen. Auch von Serum u. Organpräparaten verstopfte Filter können durch Behandlung mit Aktivin wieder durchlässig gemacht werden. (Chem.-Ztg. **50**. 578. Celle.) JUNG.

L. Dunoyer, *Bemerkungen über Hochvakuumpumpen und ihre Benutzungsweise. Kondensationspumpen mit mäßigem Vorvakuum.* Theorie u. Unters. der Arbeitsweise der in einer früheren Mitteilung beschriebenen Hochvakuumpumpe (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 686; C. **1926**. I. 3168). (Journ. de Physique et le Radium [6] **7**. 69—75.) BIKERMAN.

H. Carlsohn, *Ein neuer Rückflußkühler.* Bei dem *Rückflußkühler* (Firma STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf) passiert das Kühlwasser 2 Kühlkammern, die vom Kolben entferntere zuerst. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 908—09. Leipzig.) JUNG.

Ivan Roy Mc Haffie, *Vorrichtung zur Zirkulation von Flüssigkeiten unter hohem Druck.* Elektromagnet. getriebene Pumpe, die vom Vf. zur Zirkulation von Luft bei Drucken bis 100 Atm. angewandt wurde. (Trans. Faraday Soc. **22**. 147—49.) KR.

H. Herbst, *Gasentwicklungsapparat.* Abbildung eines App. zur Gasentw. (Herst.: HERM. FAHRENHOLZ, Jena), bei dem Säure- u. Entw.-Gefäß aus einem Stück sind, u. bei dem ein Meßgefäß zur Abmessung des entnommenen Gases angebracht ist. (Chem.-Ztg. **50**. 579.) JUNG.

St. Reiner, *Ein selbstgebauter elektrischer Laboratoriumsofen für Temperaturen bis 1400°.* Beschreibung eines aus Schamottesteinen u. Silitwiderständen gebauten Laboratoriumglüh*ofens.* (Chem.-Ztg. **50**. 578. Duisburg.) JUNG.

Albert Griffiths und **P. C. Vincent**, *Vergleichsweise Bestimmung der Viscosität von Wasser bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten mit einer thermischen Konvektionsmethode.* Es wird eine Methode zur Best. des Reibungskoeffizienten von H_2O bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten beschrieben. Zur Herst. der Strömung wird eine therm. Konvektion in der Weise erzeugt, daß zwei an den Enden der 18 m langen horizontalen Kapillaren befindliche große, vertikale, geschlossene Gefäße auf verschiedene Temp. gebracht werden. Als treibende Kraft der Strömung wirkt der Dichteunterschied des verschieden temperierten H_2O, sie kann durch Änderung der Temp.-Unterschiede variiert werden. Die der therm. Konvektion überlagerte, durch die Ausdehnung des H_2O hervorgerufene „thermometr. Bewegung“ kann durch eine

besondere Vers.-Anordnung experimentell bestimmt u. eliminiert werden. Um die Strömung beobachten u. ihre Geschwindigkeit messen zu können, wird weiter ein Verf. beschrieben, das gestattet, in die Kapillaren des aus den zwei Gefäßen u. zwei Kapillaren bestehenden, geschlossenen Strömungskreises eine Uraninlsg. als Indicator einzufügen. Vff. finden, daß der Reibungskoeffizient des H_2O bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten von dem bei großen Strömungsgeschwindigkeiten nicht verschieden ist. Die Genauigkeit der Messungen beträgt 1%. (Proc. Physical Soc. London **38**. 291—301.) Steiner.

T. Iredale, *Die Tropfengewichtsmethode zur Messung der Oberflächenspannung.* Erwiderung auf die Kritik von Harkins (S. 615) an der Methode des Vf. (vgl. Philos. Magazine [6] **45**. 1088 [1923].). (Nature **118**. 48—49. Newcastle-upon-Tyne, Armstrong Coll.) Josephy.

Carl Leiss, *Über ein neues großes Spiegelspektrometer für Gittermessungen im langwelligen Spektrum.* (Ztschr. f. Physik **37**. 681—84.) Steiner.

Ch. Spierer, *Ein neues Ultramikroskop mit zweiseitiger Beleuchtung.* Vf. beschreibt ein neues Ultramikroskop, welches das Präparat senkrecht u. schief, von unten u. von oben zu belichten gestattet, wodurch die Möglichkeit gegeben wird, die günstigsten Beleuchtungsbedingungen sich aufzusuchen. Die Wirksamkeit des App. wird durch ultramikroskop. Aufnahmen (bis 7000-facher Vergrößerung) von Goldblättchen, Gelatine usw. dargelegt. (Arch Sc. phys. et nat. Genève [5] **8**. 121—31. Genf.) Bik.

R. J. Lang und **Stanley Smith**, *Größere Dispersion im äußersten Ultraviolett.* Vff. beschreiben die Konstruktion eines Vakuumspektrographen, der zum Zwecke größerer Dispersion mit einem Gitter von 2 m Krümmungsradius ausgestattet ist. Die photograph. Platte kann eingeführt u. die Gitterstellung geändert werden, während das Vakuum aufrecht erhalten wird. Der Spektrograph dient den Vff. dann zur Auflösung der feineren Struktur ionisierter Atome. Es wurden die Dubletts $2\pi_1 - 3\sigma$, $2\pi_2 - 3\sigma$ u. $2\pi_1 - 3\delta$ u. $2\pi_2 - 3\delta$ von C II aufgelöst u. die Frequenzunterschiede bestimmt, ebenso wurde von Si III das Dublett $3\sigma_1 - 4\pi$, $3\sigma_2 - 4\pi$ aufgelöst. Es sind die Frequenzdifferenzen $\Delta\nu$ (in der 2. Ordnung des Gitters aufgenommen) 64; 64,5 u. 153. (Journ. Opt. Soc. America **12**. 523—28.) Steiner.

Stanley Smith und **R. J. Lang**, *Wellenlängennormen für den Gebrauch im extremen Ultraviolett.* Vff. geben die Ergebnisse von Vakuumaufnahmen (Dispersion 4,5 Å pro mm) von Funkenlinien zwischen einer *C*- u. einer *Fe*-Elektrode. Vff. teilen 28 in der 2. u. 3. Ordnung gemessenen Linien (meist des C u. Fe) zwischen 903,62 u. 1561,46 Å mit, die unter Benutzung von Standardwerten der 1. Ordnung z. T. in der Gegend von 2600, z. T. in der von 3100 Å ausgemessen wurden. Es wird eine neue Methode für Wellenlängenkorrekturen angegeben. (Physical Review [2] **28**. 36—45. Department of Physics, Univ. of Alberta.) Leszynski.

Alexander Janke und **Stephan Kropacsy**, *Zur colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.* Co- u. Fe-Salz-Mischungsreihen als Vergleichsstandardlsgg. für p_H-Best. geben in Farbton u. spektraler Absorption keine Übereinstimmung mit den angewandten Indikatoren Methylrot, Methylorange, Tropaeolin 00 u. Neutralrot. Chromat-Dichromatmischungen geben sowohl in Farbton als Absorption befriedigende Übereinstimmung mit den Indikatoren der Dinitrophenolreihen nach Michaelis. (Biochem. Ztschr. **174**. 120—30. Wien, Techn. Hochsch.) Meier.

Jean A. Atanasiu, *Über die elektrometrische Titration einiger Elemente nach der Fällungsmethode.* Vf. empfiehlt, bei der elektrometr. Titration die rein wss. Lsgg. durch 30% alkoh. Lsgg. zu ersetzen. Aus der Anwesenheit des *A.* ergibt sich eine allgemeine Stabilisierung u. eine Vergrößerung des Potentialsprunges. Nach dieser Methode läßt sich in verd. Lsgg. Ce^{+++} nach der Gleichung:

$$Ce^{+++} + Fe(CN)_6K^{---} = Fe(CN)_6KCe$$

quantitativ bei 70° nachweisen. Na^+ u. Ca^{++}, die in wss. Lsg. den Potentialsprung

zum Verschwinden bringen, stören in alkoh. Lsg. nicht. Nach der angegebenen Methode gelingt ferner die quantitative Best. von Hg^+, Pb^{++} u. Ba^{++} durch B. der Chromate bei Tempp. von bezw. 70°, 70° u. 65°. Zu hohe Acidität stört diesen Nachweis, Alkali- u. Erdalkaliionen sind ohne Einfluß. (Journ. de Chim. physique **23**. 501—14. Nancy, Lab. de Chimie physique.) Leszynski.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Erwin Benesch, *Schnellmethode zur Analyse von Chlorschwefel.* S_2Cl_2 wird durch Kochen mit NaOH zers. u. das Cl mit $AgNO_3$ u. $K_2Cr_2O_7$ titriert. (Chem.-Ztg. **50**. 565. Blumau-Felixdorf, Österreich.) Jung.

K. Fridli, *Über die quantitative Bestimmung des Arsens als metallisches Arsen und als Ammoniummagnesiumarsenathexahydrat.* (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **66**. 400—02. — C. **1926**. I. 3496.) Rojahn.

Georges Denigès, *Einwirkung der konzentrierten Brom- und Jodwasserstoffsäure auf das Kobaltion. Neue Reaktion des Nickels.* Das von $Co^{··}$ mit konz. HCl gebildete Komplexsalz (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1748; C. **1925**. II. 1075) weist 4 Absorptionsbanden bei 704, 660, 625 u. 605 $\mu\mu$ auf. Der Komplex mit konz. HBr (0,1 bis 0,2 ccm 5%ig. Co-Salzlsg. + 5 ccm 10-n. HBr) hat 3 Banden bei 700, 662 u. 640 $\mu\mu$. Obwohl die Farbe der Lsg. in HBr schwächer, als die in HCl ist, ist der spektroskop. Nachweis von $Co^{··}$ mittels HBr empfindlicher. Versetzt man 2 ccm 10-n. HJ mit 0,7—0,8 ccm 5%ig. $Co^{··}$-Lsg., so entsteht eine grüne Lsg., die Absorptionsstreifen bei >715 $\mu\mu$ (Endabsorption), 698, 555, 535, 517 u. <490 $\mu\mu$ (Endabsorption) besitzt. Bei kleineren u. größeren $Co^{··}$-Mengen ist die Färbung schwächer (Zerfall des Komplexes). — Ein Tropfen einer 4%ig. $Ni^{··}$-Lsg. gibt mit 1—2 ccm konz. HJ eine blutrote Färbung, die bei Verd. verschwindet. Noch 0,1 mg $Ni^{··}$ in 1 ccm HJ kann dadurch nachgewiesen werden. Das Spektrum der Lsg. zeigt stetige Absorption der kürzeren (vom Grün) Wellen. — Weder HF noch H_2SO_4 geben mit $Ni^{··}$ oder $Co^{··}$ Farbenrkk., die offenbar durch Komplexbildung u. nicht durch Dehydratation bewirkt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 55—57.) Bikerman.

Ivor Backhurst, *Richtungskorrektionen bei der Radiumbestimmung.* Bei der Best. des Ra-Gehaltes nach der γ-Strahlenmethode mit Hilfe eines Ra-Standards kann die Messung zu großen Fehlern führen, wenn die geometr. Gestalt des zu untersuchenden Präparats von der des Standards sehr verschieden ist, da dann ein ganz anderer Strahlengang vorliegt. Vf. berechnet nun für eine Anzahl der in der Praxis am meisten vorkommenden geometr. Gestalten von Ra-Präparaten die notwendigen Korrektionen. Ferner wird der Einfluß der zerstreuten Strahlung berücksichtigt u. die für ihn notwendige Korrektion eingeführt. (Proc. Physical Soc. London **38**. 277—90.) Steiner.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

C. W. Geiter, *Jodbestimmung in organischen Stoffen.* Vf. gibt folgende abgeänderte Vorschrift: 0,2 g Substanz nach dem Trocknen mit 3,0 g pulverisierter K_2CO_3 in Porzellan- oder Ni-Tiegel mischen, mit 1 g K_2CO_3 überdecken u. bis zum Verbrennen der organ. Substanz erhitzen. In 150 ccm W. lösen, 50 ccm NaOCl-Lsg. (2,5% Cl) zugeben, mit H_3PO_4 ansäuern, mit gleichen Teilen W. verd. u. nach Zusatz von 10 ccm H_3PO_4 $^1/_2$ Stde. oder solange als Dämpfe noch KJ-Stärkepapier bläuen, kochen. Nach Abkühlen 10 ccm KJ-Lsg. (10%ig.) zufügen u. ausgeschiedenes J mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfat titrieren. 1 ccm = 0,002115 g J. (Amer. Journ. Pharm. **98**. 352—55. Technical Chemistry Laboratory of Philadelphia College of Pharmacy and Science.) Rojahn.

J. Meßner, *Zur Trennung der Chinaalkaloide.* Unter Bezugnahme auf die von Dávid (Pharm. Ztg. **71**. 26; C. **1926**. I. 1865) zur quantitativen Best. der *Chinaalkaloide* mitgeteilte Natriumphosphatmethode weist Vf. darauf hin, daß das von David benutzte Reagens von ihm (Ztschr. f. angew. Ch. **16**. 477; C. **1903**. I. 1445) zum Nachweis

der verschiedenen Chinaalkaloide vorgeschlagen wurde. Vf. teilt nochmals die Ausführung der qualitativen Prüfung mit u. regt an, die theoret. Seite des Vorgangs zu klären. (Pharm. Zentralhalle **67**. 146—48. Darmstadt.) Rojahn.

Otto Kirchner und **Hermann Nagell**, *Die Verwendbarkeit der Methoden zur quantitativen Katalase- und Peroxydasebestimmung für Untersuchungen an Bakterien.* Die Wrkg. der *Katalase* aus *Gonokokken* ist im Gegensatz zu der Katalase aus Geweben sowie aus anderen Bakterien stark abhängig vom p_H; die Wrkg. ist bei $p_H = 7,2$ stärker als bei $p_H = 6,4$. Bact. coli hat eine sehr geringe, nur $^1/_{10}$ der Wrkg. von Staph. aureus betragende katalatische Wrkg.; Katalase von Gonococcus wirkt dreimal stärker als die Katalase von Staphylococcus. — Die B. von Purpurogallin durch die Peroxydase aus H_2O_2 u. Phenol wird bei der Bakterienperoxydase durch die Rk., die Temp. u. den O_2-Gehalt der Lsg. beeinflußt. Diese Einflüsse wurden genau studiert. Der Einfluß des O_2 läßt die Methode zur Unters. von Peroxydase neben Katalase als ungeeignet erscheinen. Verss. mit Äthylperoxyd an Stelle von H_2O_2, welches angeblich nur durch Peroxydase angegriffen werden soll, gaben keine brauchbaren Ergebnisse. (Biochem. Ztschr. **174**. 167—81. Rostock, Univ.) Hesse.

E. Pfau, *Über die Haltbarkeit des Guajakreagenses.* Vf. prüft auf verschiedene Weise dargestelltes Guajakreagens, sofort, nach 8, 50 u. 80 Tagen colorimetr. mittels Cu-Salz u. findet, daß kein Reagens längere Zeit haltbar ist. Tabellen im Original. (Apoth.-Ztg. **41**. 738—40. Hannover, Tierärztl. Hochschule.) Rojahn.

R. Bieling und **R. Weichbrodt**, *Was leistet die Waltersche Brommethode?* Die Waltersche Methode ist in Nachprüfungen der Vff. zur Best. des gesamten in dem untersuchten Serum vorhandenen *Broms* nicht geeignet. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 1125—26. Frankfurt a. M., Psychiatr. u. Nervenklinik.) Hückel.

André Tercinet, *Die chemische Homogenisierung des Auswurfs.* Vf. empfiehlt als besonders brauchbar die hydrolyt. Methode mittels Hypochlorit oder Hypobromit. (Bull. Sciences Pharmacol. **33**. 70—77.) Rojahn.

A. Tilger, *Bemerkungen und Fragen zur gebräuchlichen Harnuntersuchung.* (Münch. med. Wchschr. **73**. 1111. Mammern Thurgau, Kuranstat..) Hückel.

A. Narath, *Eine Vereinfachung der quantitativen Jodbestimmung des Harnes bei der Funktionsprüfung der Niere mit Jodkalium.* (Münch. med. Wchschr. **73**. 1066 bis 1067.) Hückel.

W. Mestrezat, *Der nach der Methode von Kjeldahl nicht bestimmbare Harnstickstoff.* Die Methode von Dumas liefert beim n. Menschen meist die gleichen Werte wie die Kjeldahlmethoden für Gesamt-Harn-N. Beim n. Hunde u. in zahlreichen Krankheitsfällen werden mit Dumasmethode höhere Werte, die bis zu 15% des N-Gehalts ausmachen können, bezw. 1 g pro Liter. (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 341—51.) Meier.

Ernst Schnürpel, *Beitrag zur Gallenblasendarstellung im Röntgenbild durch Injektion mit Tetrajodphenolphthalein-Merck.* Bei intravenöser Injektion von 4 g *Tetrajodphenolphthalein* in 45 ccm H_2O wurde bei 44 Fällen nur 2-mal kurzdauernde Nebenwrkgg., Erbrechen, Pulsverlangsamung, beobachtet. (Münch. med. Wchschr. **73**. 1237. Spremberg-Lausitz, Städt. Krankenhaus.) Meier.

B. Wottschall, *Über den Wert der Albumin-A-Reaktion nach Kahn.* Vf. glaubt nicht, daß die Kahnsche Rk. nur eine Kachexierk. ist. Sie ist aber keinesfalls als spezif. anzusehen, doch erscheint es nicht berechtigt, die Rk. zu verwerfen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 701—08. Hamburg, Direktorialabt. des Eppendorfer Krankenhauses.) Hückel.

H. Jesser, *Über den Arsengehalt von Leichenaschen.* Bei der Leichenverbrennung läßt sich *As*, das der Leiche vorher eingespritzt war, in der Asche ermitteln. Nach dieser Verbrennung enthalten noch 10 Leichen, die in demselben Ofen verbrannt wurden, deutliche Mengen As. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin **8**. 275—78. Stuttgart, Chem. Untersuchungsamt.) Meier.

Anton Werkgartner, *Zur Ausführung der biologischen Eiweißbestimmung in der gerichtsärztlichen Tätigkeit.* Methode zur Ausführung der Präcipitinrk. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin **8**. 221—25. Wien, Gerichtsärztl. Inst.) Meier.

E. Rupp, *Über eine acidimetrische Bestimmung beider Komponenten in Hydrargyrum oxycyanatum.* Da sich reines Quecksilberoxycyanid chem. wie ein äquimolekulares Gemisch von HgO u. $Hg(CN)_2$ verhält, kann man die Komponenten einzeln bestimmen. Außer nach der vom Vf. u. K. Müller (Apoth.-Ztg. **40**. 539; C. **1925**. II. 488) angegebenen Methode läßt sich dieses folgendermaßen mit einmaliger Substanzeinwage (0,3 g) ausführen: I. Titration mit $^1/_{10}$-n. HCl nach Zusatz von 0,5 g NaCl (Methylorange als Indicator): $Hg(CN)_2 \cdot HgO + 2HCl = Hg(CN)_2 + HgCl_2 + H_2O$. II. Alsdann wird 1,5—2 g $Na_2S_2O_3$ zugesetzt u. das aus der $Hg(CN)_2$-Komponente gebildete NaCN mit $^1/_{10}$-n. HCl titriert:

$$Hg(CN)_2 + 2Na_2S_2O_3 = Hg(S_2O_3)_2Na_2 + 2NaCN;$$
$$HgCl_2 + 2Na_2S_2O_3 = Hg(S_2O_3)_2Na + 2NaCl;$$
$$2NaCN + 2HCl = 2NaCl + 2HCN.$$

Bei reinen Präparaten muß der Verbrauch für beide Titrationen gleich sein. 1 ccm $^1/_{10}$-n. Säure = 0,0108 g HgO bezw. 0,0126 g $Hg(CN)_2$. (Pharm. Zentralhalle **67**. 145 bis 146. Breslau, Univ.) Rojahn.

E. Rupp, K. Müller und **O. Lemke**, *Acidimetrische Gehaltsbestimmung weißer und roter Quecksilbersalben und die Methoden des Arzneibuches.* Die von Rupp u. Müller (Apoth.-Ztg. **40**. 539; C. **1925**. II. 488) vorgeschlagene acidimetr. Best. von Quecksilbercyanid u. die Methode von Rupp (vorst. Ref.) für Quecksilberoxycyanid läßt sich auch zur Best. von *Quecksilberoxyd* (I) u. *Präzipitat* (II) ($Hg \cdot NH_2 \cdot Cl$) benutzen.

$$\text{I}\quad HgO + 2Na_2S_2O_3 + H_2O = [Hg(S_2O_3)^2]Na_2 + 2NaOH$$

$$\text{II}\quad HgNH_2Cl + 2Na_2S_2O_3 + 2H_2O = [Hg(S_2O_3)_3]Na_2 + NaOH + NH_4OH + NaCl$$

Die entstehenden Basen lassen sich bei Anwendung von Methylrot oder Methylorange als Indicator glatt u. mit guter Umschlagsschärfe durch $^1/_{10}$-n. Säure wegtitrieren. 0,2 g Substanz, 1,5—2,0 reines $Na_2S_2O_3$, 10 ccm W., 15 Minuten stehen lassen, 30 ccm W. zufügen u. titrieren. 1 ccm $^1/_{10}$-n. HCl = 0,01083 g HgO, bezw. 0,0126 g $Hg \cdot NH_2 \cdot Cl$. Da durch Hitze die Hg-Thiosulfatoverb. unter Abscheidung von HgS zerlegt wird, ist Erwärmung zu vermeiden. Auch die mit Vaseline als Grundlage dargestellten DAB-Salben mit gelbem oder rotem HgO (*a*) u. die Präzipitatsalbe (*b*) können nach dieser Methode bestimmt werden, während sie für Salben, die mit Fetten, Lanolin oder Ölen bereitet sind, nicht brauchbar ist.

Vorschrift: 1—2 g Salbe *a* (*b* 2 g) in Glasstöpselflasche mit 15 ccm Bzn. übergießen, nach Zusatz von 10 ccm W. (*b* 20 ccm) u. 2—2,5 g gepulvertem $Na_2S_2O_3$ (*b*: 3 g) unter öfterem Umschütteln bis zur Lsg. des HgO bezw. $HgClNH_2$ stehen lassen (10—15 Minuten). Wandungen mit 25 ccm W. nachspülen, nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Methylrot unter Schütteln mit $^1/_{10}$-n. HCl auf Rosa titrieren. Soll-Verbrauch für 1 g Salbe 9,25 ccm (*b*: 7,7—8) = 10% HgO (bezw. 9,7—10% $HgNH_2Cl$). Auch beim Arbeiten nach der D A. B.-Vorschrift kann auf eine Sonderung des Salbenkörpers verzichtet werden. (Apoth.-Ztg. **41**. 329—30. Breslau, Univ.) Rojahn.

H. Valentin, *Über die Grenzwertbestimmung des Wismuts in den offizinellen Präparaten.* Da die früher (Apoth.-Ztg. **40**. 894) angegebene Methode bei Ggw. der nach dem D A B V erlaubten Menge Cl′ nicht gut anwendbar ist, wird sie folgendermaßen abgeändert: In 2 Kolben (*a*, *b*) werden 15 resp. 15,9 ccm 1%ig. KH_2AsO_4-Lsg. gebracht, je 2,0 g Na-Acetat darin gel. u. je 25 ccm der nach früher gegebener Vorschrift hergestellten 1%ig. Bi-Subnitrat Lsg. zugesetzt, dann zum Sieden erhitzt u. sofort filtriert. Während Filtrat *a* nach Zusatz von 5 Tropfen 10%ig. KJ-Lsg. sofort eine Gelbfärbung gibt, darf ein Teil von Filtrat *b* hierbei nicht sofort verändert werden. Später auftretende Gelbfärbung bleibt unberücksichtigt. Der andere Teil von Filtat *b* ist mit NH_3 auf alkal. Erden u. Schwermetalle zu prüfen. Bei anderen Bi-Salzen ist Vorschrift

analog abzuändern. Prüfung auf Alkalimetalle muß nach Vorschrift des D A B V ausgeführt werden. (Apoth.-Ztg. **41**. 680. Tilsit.) ROJAHN.

Bohrisch, *Zur Prüfung von Zinkpaste.* Bericht über die Prüfung verschiedener *Zinkpasten* auf vorschriftsmäßigen Gehalt an Vaselin, ZnO u. Stärke, ferner auf Schwermetalle u. Acidität der Ä. l. Bestandteile. Methode wird angegeben. (Apoth.-Ztg. **41**. 770. Dresden.) ROJAHN.

Wilmer H. Schulze, *Notiz über die Untersuchung von Arsen- und Quecksilberjodidlösung.* Der Gehalt von *Donovans Lösung* an AsJ_3 geht in kurzer Zeit beim Stehen am Licht von 1°/₀ bis auf weniger als 0,1°/₀ zurück, wobei eine Gelbfärbung durch J-Ausscheidung stattfindet. Es sollte daher nicht die Best. des AsJ_3, sondern des Gesamt-As vorgeschrieben werden. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 464—65. Bureau of Chemistry, State of Maryland, Department of health.) ROJAHN.

H. Valentin, *Über die Herstellung und Wertbestimmung von Oleum Hyoscyami.* Vf. fand, daß gehaltreichere Öle dadurch erhalten werden, daß 10 g NH_3 statt der vom D A B. vorgeschriebenen 3 g bei der Extraktion verwendet u. A. u. NH_3 durch Erhitzen auf dem W.-Bad verflüchtigt werden. Um grünes Öl zu erhalten, sollte es entsprechend der Schweizer Vorschrift im Cu-Kessel oder Emailleschale hergestellt werden. Der Säuregrad soll nicht über 2 liegen. *Hyoscyamin-Nachweis*: man mischt in einem Reagensglase 10 g Öl mit 10 ccm Chlf. u. 10 ccm 3°/₀ig. HCl u. schüttelt stark durch. Nach Trennung der Schichten filtriert man den oberen Teil möglichst vollständig durch ein mit Talkum beschicktes Filter. Filtrat wird ammoniakal. gemacht, 10 ccm Ä. zugesetzt u. kräftig durchgeschüttelt, Ä. im Porzellanschälchen verdunstet u. Rückstand mit 5 Tropfen Furfurol-H_2SO_4 versetzt. Bei vorsichtigem Erwärmen entsteht beständige intensiv violette Färbung. (Apoth.-Ztg. **41**. 752—53. Tilsit, Chem. Lab. d. Königin Luise-Schule.) ROJAHN.

D. Aye, *Pepsin und seine Verdauungskraft.* Vf. prüfte verschiedene Pepsinzubereitungen des Handels u. fand, daß sie bis auf die D A B.-Präparate mit wenigen Ausnahmen nicht die vorgeschriebene Verdauungsfähigkeit hatten, ja meist vollständig unwirksam waren. (Apoth.-Ztg. **41**. 753—54. Frankfurt a. O.) ROJAHN.

G. Bümming, *Über die Prüfung von Arzneimitteln nach den Vorschriften des Ergänzungsbuches 4 des D. Ap. V. Acidum sulfosalicylicum.* Da die Säure nur zur Eiweißbest. im Harn benutzt wird, ist es unnötig, daß sie rein weiß ist, ihre Lsg. darf vielmehr rötlich gefärbt sein. — *Aerugo*, Gehaltsbest. als CuO durch Abrauchen mit HNO_3 u. Glühen. — *Agar-Agar*, im Text zu setzen: Agar Agar quillt in k. W. auf. — *Ammoniumpersulfuricum.* Die Forderung eines Glührückstandes von 0,1°/₀ ist nicht haltbar, man sollte daher etwas mehr zulassen. Bei der jodometr. Gehaltsbest. muß man statt $^1/_2$ Stde. 2 Stdn. auf KJ einwirken lassen, um gute Resultate zu erzielen. — *Benzonaphthol.* Als Löslichkeit ist zu fordern 1 : 6 in A. von 96 Vol.-°/₀. Zur Prüfung auf freie Benzoesäure wird die Vorschrift des 10. schwed. Arzneibuches vorgeschlagen, nach der 1 g mit einer Mischung von 4 ccm n. NaOH u. 6 ccm W. geschüttelt u. sofort filtriert werden; das Filtrat soll nach dem Übersättigen mit n. H_2SO_4 nicht verändert werden. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **264**. 383—85. Kontrollaborat. der I. D. RIEDEL-A.-G. Berlin-Britz.) ROJAHN.

Willy Wobbe, *Codex medicamentarius Gallicus.* Besprechung der folgenden im zweiten Nachtrag zur französ. Pharmakopoe vom Jahre 1908 neu aufgenommenen Mittel: *Baryum sulfuricum gelatinosum, Chinino-Bismutum jodatum, Natrium perboricum, Oxydum nitrosum, Alcoholatura Aesculi stabilisata, Alcoholatura Valerianae stabilisata, Aqua Albouri.* (Apoth.-Ztg. **41**. 792—93. Berlin.) ROJAHN.

R. Kayser, *Die Drogen des neuen amerikanischen Arzneibuches.* Besprechung der dort vorgeschriebenen *Probeentnahme*, der Methoden zur Best. der Asche, Feuchtigkeit, flüchtigen Bestandteile, Rohfaser, Extraktstoffe, des Alkaloidgehaltes. Die Isolierung der Alkaloide erfolgt nach zwei Methoden: 1. „Type Prozeß A“, etwa der

deutschen Vorschrift entsprechend u. 2. „Type Prozeß B“, „Totalextraktionsmethode“ mittels eines etwa 27 cm langen Glasperkolators. Die Best. erfolgt teils gravimetr., teils volumetr. (Apoth.-Ztg. **41**. 760—61. Hamburg, Inst. für angewandte Botanik.) Ro.

Ados G. m. b. H. und **Karl Hensen**, Aachen, *Bestimmung der Dichte von gas- oder dampfförmigen Stoffen*, dad. gek., daß man den zu untersuchenden Stoff aus einem frei beweglichen Körper durch eine Düse ausströmen läßt u. die durch die auftretende Reaktionswrkg. erzeugte, der Ausströmungsrichtung entgegengesetzte Bewegung des Körpers mißt. — Bei der benutzten Vorr. ist ein mit einer Ausströmungsdüse versehenes Rohr in senkrechter Ebene an einem in einer Fl. schwimmenden Körper so befestigt, daß die Reaktionswrkg. des ausströmenden Stoffes eine senkrechte Bewegung des Körpers hervorbringt, deren Größe an einer Skala gemessen wird. (**D. R. P. 431 453** Kl. 421 vom 5/9. 1924, ausg. 8/7. 1926.) Kühling.

Svenska Aktiebolaget Mono (Erfinder: **Olof Rodhe**), Stockholm, *Gasanalysierapparat mit aus ineinanderliegenden Hohlkörpern bestehendem Meßgefäß für die zu analysierende Gasprobe*, dad. gek., daß der innere, aus mehreren Rohrteilen verschiedenen Durchmessers bestehende Körper so gestaltet ist, daß mehrere ringförmige, miteinander kommunizierende Kammern von verschiedenen Querschnitten zwischen ihm u. dem äußeren rohrförmigen Körper gebildet sind. (**D. R. P. 431 392** Kl. 421 vom 3/6. 1924, ausg. 6/7. 1926.) Kühling.

H. Angewandte Chemie.

III. Elektrotechnik.

G. Nyman, *Über die Bestimmung von dielektrischen Verlusten in Isoliermaterialien.* Für die Best. der dielektr. Verluste in Isoliermaterialien hat die direkte Wattmetermethode gegenüber einer Brückenmethode den Vorteil der größeren Schnelligkeit u. Einfachheit. Die hierzu erforderlichen Wattmeter für hohe Spannungen u. niedrige Stromstärken dürften kaum im Handel zu haben sein. Vf. schildert Konstruktion u. Theorie eines Wattmeters (gewöhnliches Quadrantelektrometer), das die Messung der Verluste in Probestücken von allen in der Praxis vorkommenden Abmessungen u. Ausführungen sowohl bei hohen wie auch bei niedrigen Spannungen gestattet. (Ztschr. f. Physik **37**. 907—10. Skövde [Schweden].) Leszynski.

Winstanley Lunt, *Über die Bestimmung der J-V-Charakteristik eines Siemens Ozonisators.* (Philos. Magazine [7] **2**. 314—16. London, Univ. College.) Leszynski.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Herstellung von elektrischen Isolierstoffen.* Kurzes Ref. nach Schwz. P. 111 998; C. **1926**. I. 1916. Nachzutragen ist folgendes: Die *Aldehydharze* werden entweder trocken mit Glimmerpulver gemischt u. gehärtet, wobei sie als *Bindemittel* dienen, oder sie werden in A., Bzn., Aceton, Trichloräthylen, Leinöl oder Terpentinöl gel. u. nach Zugabe anderer *Klebmittel* oder von leicht dispergierbaren Stoffen, wie Talk, Stärke, Cupren, Steinstaub, Asbest, $BaSO_4$, Lithopone, mineral. oder Anilinfarbstoffen auf *elektr. Isolierstoffe* verarbeitet. Sie vermögen hierbei, im Gegensatz zu Phenol-CH_2O-Harzen, die bisher benützten natürlichen Harze, wie Schellack, vollwertig zu ersetzen. (**E. P. 220 949** vom 20/8. 1924, ausg. 22/10. 1924. D. Prior. 20/8. 1923.) Schott.

Taylor Laboratories, Inc., New York, übert. von: **Edwin Taylor**, Brooklyn, V. St. A., *Elektrisch isolierte Gegenstände.* Die Gegenstände, z. B. Leitungsdrähte, werden in eine Lsg. von Cellulose oder Seide in ammoniakal. Kupfer-, Nickel- oder Zinkchloridlsg. eingehängt, als Anode geschaltet u. die Lsg. elektrolysiert. Dabei schlägt sich auf ihnen ein zäher, elastischer durchscheinender Überzug von Seide bezw. Cellulose nieder. (**A. P. 1 590 599** vom 17/6. 1924, ausg. 29/6. 1926.) Kühling.

Léon Louis Camille Boutier und **Gaston Jules Marc Granier**, Alpes-Maritimes, Frankreich, *Formbare Massen zur Herstellung von Straßenpflaster, Wärmeisoliermitteln usw.* Man vermischt fein pulverisierten u. getrockneten Sand, Sägemehl, Kork usw. mit einer Lsg. von Kolophonium in CS_2, nach dem Verdampfen des Lösungsm. vermischt man die Stoffe mit einer Lsg. eines Bitumens in Petroleum u. trocknet. Beim Gebrauch vermischt man das Pulver mit einer Lsg. von Kautschuk, Tetrachloräthan u. Bzn., die Mischung kann zum *Wegebau*, zur Herst. von *elektrischen Isoliermitteln, Wärmeisoliermassen* usw. verwendet werden. (**F. P. 603 016** vom 9/9. 1925, ausg. 7/4. 1926.) FRANZ.

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., (Erfinder: **Hans Deutsch** und **Willy O. Herrmann**), München. *Kitte und Klebmittel für die Herstellung von Isolierstoffen für elektrotechnische Zwecke.* (**D. R. P. 430 966** Kl. 21 c vom 21/8. 1923, ausg. 23/6. 1926. — C. **1926**. I. 1916.) KÜHLING.

Kjellberg Elektroden Gesellschaft, Berlin, *Umhüllte Elektrode für elektrische Lichtbogenschweißung von Gußeisen*, 1. dad. gek., daß die Umhüllung seltene Erdmetalle oder deren Legierungen enthält. — 2. dad. gek., daß die Hülle aus 0,8 Teilen $CaCO_3$, 2 Teilen C, 0,08 Teilen Al, 0,07 Teilen Si u. 0,05 Teilen Cereisen besteht. — Das Cereisen hält die Schmelze in leichtfl. Zustand, so daß vorhandene Gase entweichen können. (**D. R. P. 431 313** Kl. 21 h vom 19/2. 1922, ausg. 3/7. 1926.) KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken (Erfinder: **Anton Eduard van Arkel** und **Jan Hendrik de Boer**), Eindhoven, Holland, *Niederschlagen von Metallen auf einen glühenden Körper*, dad. gek., daß dieser Körper in einer Atm. erhitzt wird, welche eines oder mehrere der Jodide der niederzuschlagenden Metalle, Ti, Zr, Hf oder Th, enthält. — Das Verf. ist besonders zum Überziehen eines Wolframdrahtes (Glühfaden) mit Hf geeignet. (**D. R. P. 431 389** Kl. 40 a vom 9/6. 1925, ausg. 7/7. 1926. Holl. Prior. 14/3. 1925.) KÜHLING.

General Electric Co., Schenectady, V. St. A., übert. von: **Ernst Friederich**, Berlin-Charlottenburg, *Einschmelzdrähte für elektrische Glühlampen.* Die Drähte bestehen aus Legierungen, welche mehr als 65°/₀ Fe neben Co, W u. Mo enthalten. Sie besitzen Ausdehnungskoeffizienten, welche denen der Gläser gleichen, aus denen die Lampen hergestellt werden, u. an den Einschmelzstellen sammeln sich keine Gasbläschen. (**A. P. 1 588 179** vom 30/8. 1921, ausg. 8/6. 1926. D. Prior. 10/2. 1916.) KÜ.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: **H. M. Fernberger**, New Jersey, V. St. A., *Wolframfäden.* Dem zur Herst. der Fäden dienenden Rohstoff wird weniger als je 0,5°/₀ Na, K, SiO_2 u. ThO_2 beigemischt. Die Fäden hängen nicht durch u. sind beständig gegen Erschütterungen. (**E. P. 250 974** vom 19/4. 1926. Auszug veröff. 30/6. 1926. Prior. 17/4. 1925.) KÜHLING.

Canadian Westinghouse Co., Ltd., Hamilton, Ontario, Canada, übert. von: **Harvey C. Rentschler**, und **John W. Marden**, East Orange, N. J., *Entfernen von Gasen aus evakuierten Einrichtungen* (elektrischen Lampenbirnen) mit Hilfe gepulverter, aktivierter, seltener Metalle. (**Can. P. 254 607** vom 15/5. 1922, ausg. 13/10. 1925.) KA.

Joseph Crosfield & Sons Ltd., Warrington, England, *Elektrische Batterie mit den Elektrolyten aufsaugender pulveriger Füllung.* (**D. R. P. 431 667** Kl. 21b vom 14/8. 1923, ausg. 15/7. 1926. E. Prior. 14/8. 1922. — C. **1924**. I. 2811 [E. P. 206 269].) KÜHLING.

Taylor Laboratories Inc., New York, übert. von: **Edwin Taylor**, Brooklyn, *Elektrische Batterien.* Celluloselsgg., besonders solche in Cuprammoniumlsg., werden bis zur zähfl. Konsistenz konz., Metalloxyd, z. B. PbO_2, bezw. fein verteiltes Metall in den Lsgg. suspendiert, die Lsgg. auf elektrolyt. bezw. elektroosmot. Wege von gel. Metall, NH_3 usw. befreit u. die Erzeugnisse als Anoden bezw. Kathoden elektr. Batterien verwendet. (**A. P. 1 590 605** vom 21/6. 1924, ausg. 29/6. 1926.) KÜHL.

L. Darimont, Brüssel, *Galvanisches Element.* Bei dem Element gemäß dem Hauptpatent (vgl. D. R. P. 386 320; C. **1924**. I. 1083) wird das porige Diaphragma mit einer Alkalioleat enthaltenden Schicht bedeckt, welche mit dem in der Erregerfl. enthaltenen Fe oder Zn eine halbdurchlässige Membran erzeugt. Als Erregerfl. kann eine wss. Lsg. verwendet werden, welche NaCl, das Doppelsalz $ZnCl_2.NaCl$, $CaCl_2$ u. Dextrin oder Fischleim enthält; ein W. absorbierender Stoff, wie Baumwolle, kann zugegeben werden. Die Depolarisationslsg. kann $FeCl_3$, $BaCl_2$, CrO_3 u. HCl enthalten. Es wird so viel W. zugegeben, bis der osmot. Druck in beiden Behälterteilen gleich ist. (**E. P. 250 803** vom 30/7. 1925, ausg. 13/5. 1926. **Zus. zu E. P. 241 729.**) Kühling.

V. Anorganische Industrie.

C. R. Houseman, *Sauerstoffgewinnung aus der Luft.* Vortrag über das Verf. der British Oxygen Co., Ltd., zur Gewinnung von reinem O_2 aus der Luft. (Chem. Age **14**. 414—15.) Jung.

Franz Fischer und **Hans Tropsch**, *Notiz über das Verhalten von Schwefeleisen gegen Wasserdampf bezw. Wasserstoff.* Unter den gewählten Bedingungen reagiert S zwar mit H_2, wobei jedoch S nur in geringen Mengen abgespalten wird. Anscheinend wirkt der Wasserdampf auf Schwefeleisen in der Hauptsache oxydierend. Schwefeleisen mit H_2 unter gleichen Bedingungen behandelt, gab keinen S in Form von H_2S ab. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 178. 1925. Sep.) Friedmann.

P. Parrish, *Fabrikation von Ammoniumsulfat. Probleme der Korrosion und Erosion.* Vortrag. Zentrifugen aus *Phosphorbronze* unterliegen starkem Verschleiß. *Stahlgaze* hat sich nicht bewährt. Die Korrosion von „Armco"-Eisen (besonders reines Eisen) ist geringer. Am geeignetsten wäre Monel-Metall oder nicht rostender Stahl. (Chem. Trade Journ. **79**. 98—100.) Jung.

Franz Fischer und **Carl Zerbe**, *Über eine Anlage zur Herstellung von Wasserstoff.* Eine Anlage wird beschrieben, welche in der Stde. 400 l H_2 zu erzeugen gestattet. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 172—74. 1925. Sep.) Friedmann.

Josef Florian, *Über die Entfärbung der Bleicherden.* Vf. bringt eine Zusammenstellung der von ihm geprüften *Bleicherden* mit Angaben des von ihm für jedes einzelne Prod. ermittelten wirklichen Wertes (in $ per 100 kg). (Petroleum **22**. 780—81.) Fr.

C. Harnist, Paris, *Ammoniumsulfat, -bisulfat und Schwefel.* SO_2 u. NH_3 enthaltende Gase werden in Sättiger geleitet u. die entstehenden $(NH_4)_2SO_3$, $NH_4.H.SO_3$, $(NH_4)_2S_2O_3$, Ammoniumpolythionat u. gegebenenfalls Schwefel enthaltenden Lsgg. zweckmäßig unter Einleiten von Wasserdampf unter Druck erhitzt, wobei eine $(NH_4)_2SO_4$ u. $NH_4.H.SO_4$ enthaltende Lsg. u. freier Schwefel entsteht. Es kann auch in e i n e m Skrubber das SO_2 enthaltende Gas, in einem anderen das NH_3 enthaltende Gas absorbiert werden, wobei die absorbierende Lsg. im Kreislauf durch beide Skrubber geführt wird. Enthalten die NH_3 führenden Gase noch H_2S, so beteiligt sich dieser an der B. von Schwefel. (**E. P. 250 990** vom 20/4. 1926. Auszug veröff. 30/6. 1926. Prior. 20/4. 1925.) Kühling.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Rassow**, Heidelberg), *Arbeiten mit heißen Lösungen von Ammoniumchlorid, welche neben dem Ammoniumchlorid Ammoniumnitrat enthalten,* oder denen solches zugesetzt wird, dad. gek., daß die dem Angriff der Lsgg. ausgesetzten Gefäße, Vorr. u. Vorrichtungsteile aus kohlenstoffarmem Chromnickelstahl hergestellt sind. — 20% Co u. 6% Ni enthaltender Stahl wird von einer sd., etwa 20% NH_4NO_3 enthaltenden, an NH_4Cl gesätt. Lsg. nur halb so stark angegriffen als von einer NH_4Cl-Lsg., welche kein NH_4NO_3 enthält. (**D. R. P. 431 508** Kl. 12k vom 6/4. 1923, ausg. 10/7. 1926.) Kühling.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Willy Eißner**, Ludwigshafen a. Rh.), *Gewinnung von Krystallsalmiak* aus gegebenenfalls überschüssige Säure oder überschüssiges NH_3 enthaltenden Lsgg., dad. gek., daß Zusätze von Biuret oder Cyanursäure allein oder in Gemisch miteinander oder mit Glycerin verwendet werden. — Es wird sehr reiner NH_4Cl in Würfeln erhalten. (**D. R. P. 431 760** Kl. 12k vom 18/12. 1923, ausg. 16/7. 1926.) KÜHLING.

Hüttenwerke Tempelhof A. Meyer, Berlin-Tempelhof, *Gewinnung von Antimon aus seinen Legierungen mit anderen Metallen.* (**D. R. P. 431 984** Kl. 40a vom 12/10. 1924, ausg. 21/7. 1926. — C. **1926**. I. 1266.) KÜHLING.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken Actien-Gesellschaft, Zweigniederlassung Mannheim, Mannheim-Wohlgelegen, übert. von: **Paul Wöhler**, Mannheim-Wohlgelegen, *Hochaktive Kohle.* Holz in Form kleiner Stücke (3—5 ccm) wird unter Ausschluß von Luft auf 300—500° erhitzt, die erhaltene Kohle mit Alkali imprägniert u. das Prod. sodann unter Luftausschluß auf 1000—1100° erhitzt. (**A. P. 1 588 868** vom 1/9. 1921, ausg. 15/6. 1926. D. Prior. 14/4. 1917.) KAUSCH.

Rodman Chemical Co., Pennsylvania, übert. von: **Hugh Rodman**, Oakmont, Pennsylvanien, *Aktive Kohle.* Kohle wird in direkter Berührung mit h. Verbrennungsgasen unter Umrühren auf etwa 1000° in einem Drehofen erhitzt. (**A. P. 1 591 235** vom 21/8. 1918, ausg. 6/7. 1926.) KAUSCH.

Allied Process Corporation, New York, übert. von: **Hans Weidmann**, Frankfurt a. M., *Lithiumsalze aus Lithium enthaltenden Mineralien.* (**A. P. 1 591 196** vom 24/11. 1924, ausg. 6/7. 1926. D. Prior. 12/12. 1923. — C. **1925**. II. 596 (Metallbank und Metallurg. Ges. und HANS WEIDMANN D. R. P. 413 722).) KAUSCH.

Electric Smelting & Aluminium Co., Cleveland, Ohio, übert. von: **Alfred H. Cowles**, Sewaren, N. J., *Tonerde, Alkali und Dicalciumsilicat.* Man stellt ein Gemisch aus Ton, Na_2SO_4, CaO u. SiO_2 u. zwar unter Verwendung eines Verhältnisses von 1 Mol. SiO_2 auf 2 Moll. CaO u. weniger als 76/100 Mol. Na_2CO_3 auf 1 Mol. Al_2O_3 her, worauf man das Gemisch sintert u. alsdann auslaugt. (**A. P. 1 591 364** vom 20/11. 1915, ausg. 6/7. 1926.) KAUSCH.

Electric Smelting & Aluminium Co., Cleveland, Ohio, übert. von: **Alfred H. Cowles**, Sewaren, N. J., *Tonerde, Alkali und Dicalciumsilicat.* Man erhitzt ein Gemisch zum Sintern, das eine Al-Si-Verb., $CaCO_3$ u. Na_2CO_3 in solchen Mengen aufweist, daß das erhaltene Prod. 1 Mol. SiO_2 auf 1 Mol. Na_2O enthält, löst aus dem Gemisch das Aluminat mit W. heraus, das von vornherein Na_2O enthält, so daß die erhaltene Lsg. weniger als 1,75 Mol. u. mehr Na_2O auf 1 Mol. Al_2O_3 enthält, u. trennt das Aluminat ab. (**A. P. 1 591 365** vom 20/11. 1915, ausg. 6/7. 1926.) KAUSCH.

George S. Tilley, Berkeley, Californien, *Behandlung von Alunit* zwecks Gewinnung von $Al_2(SO_4)_2$, K_2SO_4 u. Alaun. Man digeriert den Alunit mit H_2SO_4 (20%) 1—2 Tage lang bei einer Temp. über 95°. Hierbei wird der Fe- u. Al-Gehalt als Sulfate in Lsg. gebracht; hierauf wird der Rückstand mit H_2SO_4 bei einer Temp. von nicht über 120° erhitzt, bis das Al_2O_3 gelöst ist. (**A. P. 1 591 798** vom 20/5. 1924, ausg. 6/7. 1926.) KAUSCH.

American Zinc, Lead & Smelting Co., Boston, Massachusetts, übert. von: **Leland E. Wemple**, St. Louis, Missouri, *Oxyde des Zinks, Bleis u. dgl.* Man führt Luft durch eine M. hindurch, die aus einem Gemisch von Zn u. Pb u. einem Reduktionsmittel (Kohle) besteht u. auf einer Schicht von Klinkern oder Gangart, die mit einem der flüchtigen Metalle gesättigt ist, auf dem Roste eines Ofens ruht. (**A. P. 1 591 253** vom 17/2. 1920, ausg. 6/7. 1926.) KAUSCH.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

A. v. Nostitz, *Die Bedeutung des Kalkes für das Pflanzenleben.* Vf. stellt die landwirtschaftlichen Nutzwrkgg. des CaO u. ihr Ineinandergreifen übersichtlich dar.

(Landwirtsch. Ztschr. f. d. Rheinprovinz, Nr. 31; Zentralblatt f. Zuckerind. **34**. 714—15.) Rühle.

Mariano Tirona, *Natur und Verwertbarkeit der Pflanzennahrungsbestandteile in Philippinenguano.* 12 Proben von verschiedenen Orten enthielten 1—2% N, 6—20% P_2O_5, Bruchteile von 1 bis wenig >1% K_2O. Der Philippinenguano, wenigstens der ältere ist demnach wesentlich Phosphatdünger, aber die Phosphorsäure ist nur in frischem Guano in direkt verwertbarer Form, im älteren hauptsächlich als Al- u. Fe-Phosphat. Vom N waren 16—60% in W. l., davon 3—15% aus NH_3, NH_4-Salzen, einfachen Amiden, l. Proteiden usw. bestehend, der Rest aus Nitraten. Vom K_2O waren 3—68% direkt verwertbar. (Philippine Journ. of Science **30**. 69—78. Manila, Bureau of Science.) Spiegel.

Josef Nolz, *Die Gärungsvorgänge im Heu und die Selbstentzündung desselben.* Besprechung der verschiedenen Hypothesen über die Gründe der Selbsterhitzung von Heu. Die Frage, ob Mikroorganismentätigkeit oder chem. Rkk. ist noch nicht einwandfrei geklärt. Angabe von Schutzmaßnahmen. (Fortschr. d. Landwirtschaft **1**. 445—51. Bruck a. d. Leitha.) Grimme.

F. Münter, *Eisenphosphat als Pflanzennährstoff.* Die Verss. zeigten, daß auf sesquioxydhaltigen Böden mit ansteigender Versäuerung eine Verringerung der pflanzenaufnehmbaren P_2O_5 eintritt. Die Auswaschbarkeit der P_2O_5 steigt ebenfalls mit dem Grade der Versäuerung. Eisenphosphat ist in bezug auf Wrkg. u. Ausnutzbarkeit gegenüber Monocalciumphosphat u. Dicalciumphosphat unterlegen. Vorläufig kann deshalb einer direkten Düngung mit Al- u. Fe-Phosphat noch nicht das Wort geredet werden. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. **5**. 305 bis 311. Halle [Saale].) Grimme.

W. Zielstorff, **A. Keller** und **E. Spuhrmann**, *Düngungsversuche mit städtischen Abwässern.* Die ständige Ausbreitung der Industrie wirkt verschlechternd auf die Zus. der städt. Abwässer, so daß diese nicht mehr uneingeschränkt der Pflanzenernährung zugeführt werden können. Hier kommen vor allem die sich durch einen hohen Abdampfrückstand kennzeichnenden Celluloseabwässer in Frage, welche bei Senf u. Hafer in Sandkulturen schon bei 3 cm je 10 kg Sand schädigten. Städt. Abwässer wirkten von 7 cm an schädigend, woraus geschlossen wird, daß der Grad der Schädigung dem Abdampfrückstande parallel läuft. Reine städt. Abwässer ohne Celluloseabwasser-Zusatz zeigten selbst bei der höchsten Gabe (10 cm) keine Schädigung. Klärbeckenschlamm, im Frühjahr gegeben, war nur von geringer Wrkg.; da seine Nährstoffe schwerl. sind, wird Herbstgabe empfohlen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. **5**. 289—304. Königsberg, Agrikulturchem. Inst. der Univ.) Grimme.

I. Valmari, *Die Einwirkung der Düngung und des Wassergehaltes auf die Stickstoffumsetzung in Moorböden.* Auf Moorböden mit leicht zersetzbaren organ. Substanzen bewirkt Sättigung mit W. infolge O-Verlustes kaum eine Behinderung der Ammonifikation. 70—80% der Höchstkapazität an W. bildet das Optimum für die Ammonifikation, 70—75% ein Optimum für die Nitrifikation. Erhöhung des W.-Gehaltes wirkt verzögernd. Vollständige Sättigung läßt jede Nitrifikation aufhören infolge Entw. anaerober Denitrifikationsbakterien. — Der W.-Gehalt ist auch bestimmend für die Rk. des Bodens. $CaCO_3$ begünstigt die Nitrifikation, doch darf die Rk. nicht zu alkal. werden. Schwach saure Rk. begünstigt dagegen die Denitrifikation. Kainit u. Kalisalz üben deutlichen Einfluß auf die Umformung des N in Moorböden aus, P_2O_5 wirkt erhöhend auf die Löslichkeit der N-Verbb. Zugaben von $NaNO_3$ u. $(NH_4)_2SO_4$ bewirken anfänglich starken Verlust an l. N, doch kehrten sich die Resultate schließlich ins Gegenteil um. Sandzugabe zeigte kaum eine Wrkg., Lehm war aktiver u. zeigte ähnliche Ergebnisse wie P_2O_5 u. K_2O. Bei Moorkulturen ist Überfluten der Böden möglichst zu vermeiden u. durch Berieselung mittels Furchen oder Drainröhren zu ersetzen. (Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **55**. 304—05.) Gri.

D. J. Hissink, *Der Sättigungszustand des Bodens. Mineralböden (Tonböden).* Der Sättigungszustand des Bodens (V) wird definiert als das Verhältnis zwischen der Menge der im Boden vorhandenen adsorptiv gebundenen oder austauschfähigen Basen (S) zu der Menge an Basen, die der Boden adsorptiv binden kann (T). Beide Werte in Äquivalenten ausgedrückt; also $V = 100\ S : T$. Zur Best. der Größe $T - S$, also der Menge der Basen, welche ein Boden adsorptiv noch binden kann, ergab nur die Baryttitration brauchbare Werte, da die Neutralisations- oder Salzgerade des Baryttones im Anfange ziemlich nahe der horizontalen Achse verläuft, so daß man, ohne große Fehler zu machen, den Schnittpunkt der Barytgeraden mit der horizontalen Achse als Äquivalenzpunkt annehmen kann. Da die Leitfähigkeit der stärkeren Barytlsgg., welche die Barytgerade bilden, der Menge Baryt, welche man bei der Titration der klaren Filtrate mit $^1/_{10}$-n. HCl gegen Phenolphthalein bekommt, proportional ist, können auch diese in Lsg. gebliebenen Mengen Baryt statt der Leitfähigkeit auf der vertikalen Achse aufgetragen werden. Der Schnittpunkt dieser Barytgeraden mit der horizontalen Achse ist der *Äquivalenz-* oder *Sättigungspunkt* ($T - S$). — Verss. mit holländ. Böden ergaben, daß die Acidität bei humusarmen Tonböden keine große Rolle spielt. Solange Humus fehlt, kann trotz starker Entbasung alkal. Rk. vorhanden sein. Trotzdem brauchen diese Böden schon eine CaO-Düngung zur Strukturverbesserung. Böden mit V größer als 50 brauchen schon CaO-Düngung. Auf Böden mit sehr geringem $CaCO_3$-Gehalt wird die CaO-Düngung zunächst zum größten Teil zur B. eines $CaCO_3$-Vorrates ausgenützt, auf $CaCO_3$-freien, stark entbasten Böden dient sie sowohl zur Erhöhung des Sättigungszustandes der Tonsubstanz als auch zur B. eines $CaCO_3$-Vorrates. — Das Äquivalenzgewicht der Tonsubstanz war als zwischen 1033 u. 2061 liegend festgestellt, die der Humussubstanz zu ca. 160. (Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **55**. 289—92. Groningen, Rikslandbouwproefstation.) GRIMME.

S. Winogradsky, *Untersuchungen über die Mikrobiologie des Bodens.* II. Mitt. *Über die stickstoffixierenden Mikroben.* (I. vgl. Ann. Inst. Pasteur **39**. 299; C. **1925**. II. 233.) Nach ausführlich beschriebenen Methoden werden untersucht u. unterschieden: *Akt. Böden,* charakterisiert durch maximale Dichte der aeroben N-Binder auf der Silicagelplatte u. Fähigkeit, leicht spontane Kulturen von solchen zu liefern, wenn sie mit assimilierbarem C angereichert werden. — *Wenig akt. Böden*; viel geringere Dichte auf der Platte, spontane Kulturen treten spät oder gar nicht auf. — *Inakt. Böden* ohne aerobe N-Binder, daher auch keine Kulturen. (Ann. Inst. Pasteur **40**. 455—520. 3 Tafeln. Brie-Comte-Robert, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

Mehling, *Die Behandlung der Reben und Weinbergböden mit Schwefelkohlenstoff.* CS_2 in Gaben von 200 g je 1 qm 40 cm tief wirkt nicht nur stark desinfizierend auf den Boden, so daß reblausverseuchte Weinberge nach dieser Behandlung wieder bepflanzungsfähig sind, sondern bewirkt auch üppige Entw., frühzeitige Tragfähigkeit, Ertragssteigerung, gute Entw. von Stufreben u. Verlängerung der Tragbarkeit alter Weinberge. Bei übermäßigem Wachstum ist gegebenenfalls mit der anderen Düngung auszusetzen. (Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **55**. 299—300. Forst [Pfalz].) GRI.

A. Strobel und **K. Scharrer**, *Die Vegetationsanlagen des Agrikulturchemischen Instituts der Hochschule Weihenstephan.* Beschreibung von Vegetationshaus u. Vegetationstöpfen System „A h r". Letztere sind in den Wagen hängend angeordnet. Die tägliche Wägung zur Regulierung des W.-Gehaltes erfolgt durch eine fahrbare Waage, welche durch einfachen Hebeldruck den darüber hängenden Topf hebt. Hierdurch vermeidet man einen Transport der Kulturen. (Fortschr. d. Landwirtschaft **1**. 437—41. Weihenstephan bei München.) GRIMME.

Bjarne Colbjörnsen, *Geometrische Berechnungen von dreiteiligen Düngermischungen mittels Koordinatendreieck.* Vf. führt an der Hand von Beispielen den Nachweis, daß die Berechnung des Mischungsverhältnisses eines dreiteiligen Mischdüngers sich bedeutend

schneller geometr. mittels des Koordinatendreiecks ausführen läßt als mit algebraisch. Gleichungen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 724—26. Stockholm [Schweden].) Grimme.

G. Flusin und **H. Giran**, *Bestimmung des Calciumcarbids im Calciumcyanamid* Da die Best. von CaC_2 in $CaCN_2$ mittels der volumetr. Best. von aus dem Untersuchungsmaterial mit W. entweichendem Acetylen nicht genau genug ist, empfehlen Vff. das Acetylen (welches auch H_2S enthält) in Ag_2C_2 überzuführen, das Carbid mit HCl zu zersetzen, das AgCl vom Ag_2S durch NH_3 zu trennen u. die ammoniakal. Lsg. zu titrieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1628—29.) Bikerman.

Elie Aghnides, *Der Einfluß der Düngemittel und der Mikroorganismen auf die Wasserstoffionenkonzentration des Bodens.* Das Wesen der Best. von p_H, die dazu nötigen Lsgg. usw. werden eingehend besprochen. Die exakten Verss. ergaben, daß p_H des Bodens einerseits durch die Düngung bestimmt wird, daß ein deutlicher Parallelismus zwischen Ertrag u. p_H besteht, daß aber letzten Endes der Ertrag von dem Gehalte des Bodens an aeroben Bakterien abhängt. Man kann sogar sagen, daß die Fruchtbarkeit eines Bodens im direkten Verhältnis steht zu seiner aeroben u. im umgekehrten Verhältnis zu seiner anaeroben Bakterientätigkeit. p_H um den Neutralpunkt herum liefert die günstigsten Eigenschaften für die aerobe Bakterientätigkeit, somit sinkt mit Ansteigen des Säuregrades auch die Fruchtbarkeit. — *Stagonometrie: ein neues Verfahren zur Best. der* $[H^{\cdot}]$ (Stagôn = Tropfen). Behandelt man 1 ccm eines Bodenfiltrates mit einem geeigneten Indicator, so ergibt sich eine Farbenänderung, deren Größe der Maßstab für p_H ist. Vf. bestimmt rasch den Grad dieser Änderung, indem tropfenweise ein „alkal. Reagenz" zu 1 ccm Standardlsg. von bekannter p_H zugefügt wird. Die Anzahl der Tropfen, die hinzugefügt werden müssen, bis die Färbung des Bodenfiltrates, dem die gleiche Menge Indicator zugefügt war, erreicht ist, gibt die p_H der Bodenlsg. an, die auf einer dem Indicator entsprechenden Kurve abzulesen ist. Als Indicatoren dienen die auf 0,01% verd. Reservelsgg. von Clark u. Lubs, als alkal. Reagenz eine Mischung aus 50 ccm KCl $M/5$ + 50 ccm H_3BO_3 $M/5$ + 43,9 ccm NaOH $M/5$. 1 Tropfen Indicator = 5 Tropfen alkal. Reagenz. Als Tropfenzähler verwendet man einen App., welcher genau 20 Tropfen auf 1 ccm alkal. Reagenz liefert. Die bekannte p_H wird durch die Standardlsg. $p_H = 5{,}8$ von Clark u. Lubs gebildet. Ausführung der Rk. in kleinen Porzellantiegeln mit umgekehrt aufgelegten Deckeln. Der erste Tiegel erhält 1 ccm klares Bodenfiltrat u. 4 Tropfen Indicator. Der zweite Tiegel erhält 1 ccm Standardlsg. ($p_H = 5{,}8$), 4 Tropfen des gleichen Indicators u. tropfenweise das alkal. Reagenz zugesetzt, bis die Färbung in beiden Tiegeln vollkommen gleich ist. Werden mehr als 5 Tropfen alkal. Reagenz verbraucht, so müssen je 5 Tropfen 1 Tropfen Indicator mehr genommen werden. Bilder der Vergleichskurven im Original. (Internat. Agrikultur-Wiss. Rundschau **2**. 313—26. Gembloux.) Grimme.

Stockholders Syndicate, Los Angeles, Californien, übert. von: **Henry Blumenberg, jr.**, Los Angeles, *Alkaliphosphate aus Phosphatgesteinen.* Man mischt die gemahlenen Gesteine mit einem Alkalisulfat, erhitzt das Gemisch bis die M. schmilzt, kühlt sie ab, pulverisiert sie u. unterwirft das Pulver in Ggw. von W. der Einw. von SO_2. (**A. P. 1 591 271** vom 23/6. 1925, ausg. 6/7. 1926.) Kausch.

Stockholders Syndicate, Los Angeles, Cal., übert. von: **Henry Blumenberg, jr.**, *Dünger aus Phosphatgesteinen.* Man mischt feingemahlenes Phosphatgestein $(NH_4)_2SO_4$ u. KCl mit W. in Ggw. von SO_2:

$$6\,KCl + 3\,(NH_4)_2SO_4 + Ca_3(PO_4)_2 + H_2O + SO_2 =$$
$$3\,K_2SO_4 + 2\,(NH_4)_2HPO_4 + (NH_4)_2SO_3 + 3\,CaCl_2.$$

(**A. P. 1 591 272** vom 7/8. 1925, ausg. 6/7. 1926.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Robert Grießbach** und **Willy Eißner**, Ludwigshafen a. Rh.), *Düngemittel*, bestehend aus schwerl., aus

CH_2O u. Harnstoff, gegebenenfalls bei Ggw. von anderen Düngestoffen, insbesondere Stickstoffsalzen, erhaltenen Kondensationsprodd. — Die Schwerlöslichkeit der Stoffe ermöglicht ihre Verwendung unter W., z. B. beim Reisbau. (**D. R. P. 431 585** Kl. 16 vom 14/9. 1924, ausg. 12/7. 1926.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Carl Eyer** und **Robert Griessbach**, Ludwigshafen a. Rh.), *Überführung von Kalksalpeter in streufähige Düngesalze* gemäß Patent 423 958, dad. gek., daß unter Verwendung hochkonz. Kalksalpeterlsgg. die zugesetzte Harnstoffmenge bis zu etwa dem Mol.-Verhältnis 1 : 1 herabgesetzt wird. — Ein solches Mengenverhältnis entspricht häufig dem Verwendungszweck besser als das im Erzeugnis gemäß dem Hauptpatent vorhandene. (**D. R. P. 431 766** Kl. 16 vom 20/6. 1925, ausg. 16/7. 1926. **Zus. zu D. R. P. 423 958; C. 1926. I. 2736.**) KÜHLING.

Ruric Creegan Roark, Washington, Columbia, V. St. A., *Insekticides Mittel*, bestehend aus Essigsäureäthylester u. CCl_4. — Zweckmäßig setzt man so viel CCl_4 zu dem Ester, daß ein nicht brennbares Gemisch entsteht. Das CCl_4 steigert die insekticide Wrkg. des $CH_3CO_2C_2H_5$. Das Prod. dient insbesondere zur Vernichtung der *Mehlmotte*. Das Getreide wird hierzu mit dem Mittel in geschlossenen Behältern oder Elevatoren behandelt. (**Can. P. 252 548** vom 26/5. 1924, ausg. 11/8. 1925. **E. P. 234 456** vom 30/3. 1925. Auszug veröff. 15/7. 1925. Can. Prior. 26/5. 1924.) SCHOTTL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von haltbaren Pyrethrumextraktemulsionen*, gek. durch die Verwendung sulfonierter, hochmolekularer Stoffe bezw. deren Salzen, von Ligninsulfosäure, Ligninsäure, Huminsäure bezw. deren Salzen u. verwandter Körper. — Z. B. wird *Pyrethrumextrakt* mit *naphtholpechsulfosaurem Na* bezw. mit *benzylnaphthalinsulfosaurem Na* in der Kugelmühle zu einer gleichmäßigen M. verarbeitet, der gegebenenfalls indifferente Stoffe, wie Kaolin oder Kieselgur, zugesetzt werden. Es können nicht nur fl. Präparate hergestellt werden, sondern auch feste, pulverförmige Prodd., die sich einerseits in W. leicht lösen u. verspritzen, andererseits auch nach der trockenen Bestäubungsmethode für *Schädlingsbekämpfungszwecke* benutzen lassen. Die insekticide Wrkg. der Emulsionen erleidet auch nach jahrelanger Aufbewahrung keine Beeinträchtigung, während die bekannten seifenhaltigen Pyrethrumextraktemulsionen infolge der alkal. Rk. der Seife eine teilweise Spaltung des wirksamen Bestandteils des Pyrethrumextrakts, eines Esters, erleiden u. damit an Wirksamkeit einbüßen. (**D. R. P. 431 699** Kl. 45l vom 22/2. 1925, ausg. 15/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik Dr. H. Stoltzenberg, Hamburg, *Ungeziefervertilgung*. In den zu entwesenden Räumen werden Doppelverbb. der HCN mit Metallchloriden, wie $AlCl_3$, $FeCl_3$, Ti-Chlorid oder $SnCl_4$, durch eine beschränkte Menge w. W., ca. 90—120$^0/_0$ des Gewichtes der Doppelverb., zers. — Die selbst in trop. Klima trocken unzers. haltbaren Doppelverbb. lassen sich leicht handhaben u. verpacken. Die HCN bleibt in ihnen lange Zeit unverändert, falls Feuchtigkeit ausgeschlossen bleibt. Wendet man zur Zers. der Doppelverbb. zu wenig oder zu viel W. an, so werden schlechte Ergebnisse erzielt. (**E. P. 231 497** vom 25/3. 1925. Auszug veröff. 20/5. 1925. Prior. vom 27/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Wilhelm Sonne, Darmstadt, Deutschland, übert. von: **Jules Lebell**, New York, V. St. A., *Herstellung eines farblosen, die Haftfähigkeit von Pflanzenschutzmitteln fördernden Präparates*. Chines. Holzöl wird bei 40° mit wss. NaOH verseift, die entstandene harte M. zu einem feinen Pulver verrieben, mit Gummi arabicum oder tier. Leim u. Zuckersirup gemischt, getrocknet u. nochmals gepulvert. — Setzt man dem Gemisch vor dem Erhärten *Ca-Arsenat* bezw. *$CuSO_4$* zu, so erhält man wirksame insekticide Mittel, die zur Vernichtung des *Baumwollwurms* bezw. von *Rebschädlingen* Verwendung finden. Die auf die Pflanzen gestäubten hygroskop. Pulver haften gut an den Pflanzenteilen u. werden weder durch Wind entfernt, noch durch die Luftfeuchtigkeit, Tau oder

Regen ausgewaschen. Man kann sie auch mit W. verd. als Spritzmittel verwenden. (**Can. P. 254 673** vom 7/2. 1925, ausg. 13/10. 1925. **F. P. 592 569** vom 2/2. 1925, ausg. 5/8. 1925. D. Prior. 4/9. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Minerals Separation North American Corp., New York, übert. von: **Carl Pierce Lewis**, San Francisco, *Erzkonzentration.* Man unterwirft die Erze in Breiform dem Schaumschwimmverf. unter Verwendung von in einem flüchtigen Lösungsm. gel. Naphthalin als Flotationsmittel. (**Can. P. 254 683** vom 28/7. 1920, ausg. 13/10. 1925.) OELKER.

Fritz Hinze, Düsseldorf, *Trommel zum Rösten und Trocknen,* dad. gek., daß das Gut von der Aufgabevorr. durch die Hohlwelle in die Abteilung *d* der Röst- u. Trockentrommel gelangt, wo es über einer spiralförmig sich nach außen windenden, als Hohlmantel ausgebildeten Herdfläche u. über der spiralförmig sich wieder nach innen windenden, ebenfalls als Hohlmantel ausgebildeten Herdfläche der Abteilung *e* der Röst- bezw. Trockentrommel in die Hohlwelle zurückwandert, um von da aus durch die Abbrandentleerung nach außen zu gelangen. — Bei hoher Durchsatzleistung arbeitet die Vorr. ohne Rührwerk. (**D. R. P. 431 386** Kl. 40a vom 18/7. 1925, ausg. 6/7. 1926.) KÜHLING.

George Septimus Evans, Oak Park, V. St. A., *Reinigung von Eisen.* Gemische von Roheisen, Koks u. Kalkstein werden mit zu Stücken gepreßtem Na_2CO_3 versetzt u. die Zusätze im Innern der Gemische untergebracht. Beim Ausschmelzen des Metalles entsteht Fe von geringerem Gehalt an Schwefel als das Roheisen, auch wenn Koks von hohem Gehalt an Schwefel verwendet worden war. (**A. P. 1590731** vom 9/5. 1925, ausg. 29/6. 1926.) KÜHLING.

Mathieson Alkali Works, New York, übert. von: **George S. Evans**, Oak Park, V. St. A., *Reinigen von Gußeisen.* Das in einem geeigneten Ofen erschmolzene Gußeisen wird auf ein in einem Kessel befindliches Eisenbad abgelassen, wo es mittels geschmolzenem, gegebenenfalls mit Kalkstein, Dolomit o. dgl. gemischten Na_2CO_3 oder K_2CO_3, mit CaO, $BaCO_3$, $MgCO_3$ oder Mischungen dieser Stoffe von Schwefel, l. Gasen, Oxyden o. dgl. befreit wird, welche Fehlgüsse veranlassen können. Das gereinigte Metall wird vom Boden des Kessels, das alkal. Reinigungsmittel von der Oberfläche der Schicht abgezogen. (**A. P. 1 590 739** vom 10/4. 1925, ausg. 29/6. 1926.) KÜHLING.

Henry Harris, London, *Bleiraffination mittels Alkalihydroxydschmelze und Aufarbeitung der dabei entstehenden sowie ähnlicher Erzeugnisse,* dad. gek., daß 1. geschmolzenes Pb mit geschmolzenem Ätzalkali in Ggw. eines Oxydationsmittels, gegebenenfalls in Mischung mit Salzen, wie NaCl, bei niedrigen Tempp. behandelt wird, bis die Alkalischmelze As, Sb u. Sn, jedoch kein PbO enthält; 2. die Alkalischmelze in h. W. aufgel. wird, wobei Antimonverbb. zurückbleiben u. As u. Sn enthaltende Lsgg. entstehen; 3. das As u. Sn aus der eingeengten, abgekühlten Lsg. durch Krystallisation entfernt wird, gegebenenfalls unter Zusatz einer ausreichenden Menge As zwecks vollständiger Abscheidung des Sn; 4. aus den nach Abscheiden des Sb, As u. Sn entfallenden Mutterlaugen das Ätzalkali zurückgewonnen wird; 5. das ausgeschiedene As u. Sn mittels Calciumverbb. oder anderer Reagentien getrennt wird. — Vorhandenes NaCl wird aus der Mutterlauge, aus der As u. Sn auskrystallisiert ist, entfernt. (**D. R. P. 431 849** Kl. 40a vom 1/11. 1923, ausg. 17/7. 1926. E. Prior. 4/12. 1922.) KÜHLING.

Siemens & Halske A.-G., Siemensstadt bei Berlin, *Umwandlung von Quecksilber in andere Elemente.* Mittels gegen Hg beständiger, z. B. eiserner Elektroden wird Gleich- oder Wechselstrom durch das Hg geleitet. Die Elektroden können in

das Hg eintauchen. Sie überziehen sich mit einer Oxydschicht. (**E. P. 250 890** vom 13/6. 1925. Auszug veröf. 23/6. 1926. Prior. 18/4. 1925.) KÜHLING.

L. D. Hooper, Malvern, *Gewinnung von Metallen der Platingruppe.* Metalle der Platingruppe enthaltende Erze, Konzentrate o. dgl. werden zwecks Entfernung von Fe oder anderen leicht angreifbaren Metallen mit CO oder Säuren behandelt. Die Rückstände werden mit CO in Ggw. eines geeigneten „Katalysators" behandelt, wobei Carbonyle der Platinmetalle entstehen, welche von den Rückständen u. voneinander durch Verflüchtigen oder Lösungsmm. getrennt u. durch Erhitzen, gegebenenfalls mit W., zersetzt werden. Geeignete „Katalysatoren" sind Halogene, vorzugsweise Cl_2, in Ggw. eines Halogenalkalis oder -erdalkalis. Auch $COCl_2$ ist brauchbar. (**E. P. 250 726** vom 6/3. 1925, ausg. 13/5. 1926.) KÜHLING.

Hermann Crotogino, Neustaßfurt bei Staßfurt, *Aufschluß von eisenreichen Metallegierungen,* dad. gek., daß solche Legierungen, insbesondere Ofensauen, in zerkleinertem Zustande der Behandlung mit zweckmäßig Magnesiumsalz enthaltenden Salzlsgg. u. Luft unterworfen werden, worauf das gebildete $Fe(OH)_3$ durch Abschlämmen von dem an wertvollen Metallen angereicherten Rückstand getrennt wird. — Die anzuwendende Luftmenge kann sehr gering sein. (**D. R. P. 431 801** Kl. 40a vom 18/6. 1924, ausg. 16/7. 1926.) KÜHLING.

Th. Goldschmidt A.-G., Essen-Ruhr, *Veredelung von Legierungen zwischen Zink und Aluminium* mit solchem Gehalt an Al_2Zn_3, daß ihre mechan. Bearbeitbarkeit darunter leidet, oder Verf., ein aus dieser intermetall. Verb. bestehendes Metallgut für die mechan. Bearbeitung geeignet zu machen, dad. gek., daß das gegossene Metallgut zunächst durch einen Glühprozeß oberhalb der Zerfalltemp. der Verb. Al_2Zn_3 oder durch langsames Abkühlen aus dem Schmelzfluß mit oder ohne nachfolgendes Abschrecken unter Zuendeführung der zur B. der Verb. Al_2Zn_3 führenden Rk. homogenisiert u. danach unterhalb, u. zwar vorteilhaft nicht viel unterhalb der Zerfalltemp. der Verb. Al_2Zn_3 solange angelassen wird, bis der Zerfall in die duktilen Krystallarten eingetreten ist. — Eine weitere Verbesserung wird durch Zusätze von Cu, Ce, Mg, Si, Be, Ti, Mn, Cr usw. erzielt. (**D. R. P. 431 985** Kl. 40d vom 16/5. 1922, ausg. 21/7. 1926.) KÜHLING.

Isabellenhütte G. m. b. H., übert. von: **Friedrich Heusler**, Dillenburg, *Legierung,* bestehend aus Cu, Si, Fe u. Mn. (**A. P. 1 590 092** vom 29/8. 1921, ausg. 22/6. 1926. D. Prior. 2/2. 1917.) KÜHLING.

R. Wellesley, London, *Legierung.* 1 Teil einer fertigen Legierung von 16 Teilen Sn u. 1 Teil Bi wird unter einer Decke von Tierkohle mit etwa 40,5 Teilen Cu, 31,5 Teilen Ni, 25,5 Teilen Zn u. 1 Teil Al zusammen geschmolzen. (**E. P. 250 721** vom 26/2. 1925, ausg. 13/5. 1926.) KÜHLING.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: **F. C. Kelley**, Schenectady, V. St. A., *Behandeln metallischer Oberflächen.* Beim Erhitzen von Metallen mit gepulvertem Cr oder chromhaltigen Mischungen in einer Atm. von H_2 werden dem Cr bezw. der chromhaltigen Mischung bis zu 10% gepulvertes Si zugesetzt. (**E. P. 250 975** vom 19/4. 1926. Auszug veröff. 30/6. 1926. Prior. 17/4. 1925.) KÜHLING.

Catherine D. Murray, Bridgeport, Connecticut, *Mittel gegen die Korrosion von Metallflächen durch Wasser, Säuren und Alkalien,* bestehend aus einem Gemisch aus 45% Vaseline, 25% Asphalt, 29% Mennige u. dem geschmolzenen Gemisch von 40% Methylsalicylat, 40% Citronenöl u. 20% roter Zeder. (**A. P. 1 591 049** vom 30/9. 1925, ausg. 6/7. 1926.) KAUSCH.

IX. Organische Präparate.

Pierre Billon, Paris, *Darstellung von β-Amino-α,α-diäthylbutanol.* Man reduziert das Oxim des Diäthylacetessigsäureäthylesters $CH_3C:(NOH)\cdot C(C_2H_5)_2CO_2C_2H_5$ mit

Na in absol. alkoh. Lsg. (Hierzu vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 1054; C. **1925**. I. 483.) (**F. P. 601968** vom 8/11. 1924, ausg. 10/3. 1926.) SCHOTTL.

Kikunaë Ikeda, Tokyo, Japan, *Herstellung von Glutaminsäure und deren Salzen.* Man unterwirft *Melasseschlempe* der Hydrolyse mit überschüssigem $Ca(OH)_2$ oder besser mit H_2SO_4 oder HCl u. behandelt dann die neutralisierte Lsg. mit $Ca(OH)_2$. — Man kann auch die Glutaminsäure aus dem sauren Hydrolysat als Chlorhydrat abscheiden u. dieses mit $Ca(OH)_2$ in das wl. Ca-Salz überführen. — Bei der Hydrolyse der Schlempe mit $Ca(OH)_2$, wobei unmittelbar das wl. Ca-Salz der Zus. $C_5H_7O_4NCa, H_2O$ gewonnen wird, darf keine zu hohe Temp. verwendet werden u. das Erhitzen zu lange erfolgen, da andernfalls eine Racemisierung der opt.-akt. Glutaminsäure eintritt. Beim Erhitzen der Schlempe, die zweckmäßig mit W. verd. wird, mit H_2SO_4 oder HCl entstehen humusartige Stoffe, die abfiltriert werden. Die Fl. wird alsdann mit $Ca(OH)_2$ neutralisiert, das gegebenenfalls entstandene $CaSO_4$ abfiltriert, die Fl. mit Tierkohle entfärbt, mit überschüssigem $Ca(OH)_2$ digeriert, noch w. filtriert u. der Krystallisation überlassen. Das in k. W. wl. *Ca-Salz* der *Glutaminsäure* wird durch Auswaschen mit k. W. von der Mutterlauge befreit u. getrocknet. — Zur Abscheidung des *Chlorhydrats* wird, nach Entfernung der Humusstoffe aus der mit HCl hydrolysierten Schlempe, die Fl. zunächst der Krystallisation überlassen, wobei *KCl* u. Betainchlorhydrat krystallin. ausgeschieden werden. Das Filtrat hiervon wird durch Eindampfen konz. u. mit konz. HCl oder gasförmiger HCl übersättigt. Nach wenigen Tagen erstarrt die ganze M. zu einem Krystallbrei, der von der Mutterlauge befreit wird u. nach dem Lösen in W. durch Einw. von $Ca(OH)_2$ bei ca. 80° das wl. Ca-Salz liefert. Die Abscheidung des letzteren kann durch Zugabe von A. beschleunigt werden. Zusatz von l. Ca-Salzen u. etwas freiem NH_3 haben die gleiche Wrkg. — Das wl. Ca-Salz läßt sich durch Behandeln mit $NaHCO_3$ in Ggw. von W. in das *Na-Salz* der *Glutaminsäure* überführen. Auch andere saure Alkalisalze, wie saures Na-Oxalat, eignen sich hierfür. Durch Einw. von CO_2 auf das wl. Ca-Salz in Ggw. von W. erhält man nach der Gleichung: $2\,C_5H_7O_4NCa + CO_2 + H_2O = (C_5H_8O_4N)_2Ca + CaCO_3$ das ll. *glutaminsaure Ca* in krystallin. Form. Neutralisiert man das Na-Salz mit H_2SO_4, bezw. das Ca-Salz mit HCl, so entsteht die ebenfalls krystallin. freie *Glutaminsäure.* (**A. P. 1582472** vom 5/1. 1925, ausg. 27/4. 1926. **Can. P. 256279** vom 5/1. 1925, ausg. 15/12. 1925. **E. P. 248453** vom 3/12. 1924, ausg. 14/4. 1926. **F. P. 591059** vom 29/12. 1924, ausg. 27/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

C. F. Boehringer & Soehne G. m. b. H., Mannheim-Waldhof (Erfinder: **Albert Rothmann**, Heidelberg, und **Helmut Stein**, Mannheim), *Verfahren zur Reinigung von Bisalkylxanthogenen*, darin bestehend, daß man sie, gegebenenfalls im Vakuum, mit einem indifferenten Gasstrom behandelt. — Z. B. wird *äthylxanthogensaures K* in W. gel. u. unter Eiskühlung durch die Lsg. ein starker Luftstrom mit ca. 5—10% Cl_2 geleitet, bis eine Probe der Fl. mit $CuSO_4$ keinen Nd. von Cu-Xanthogenat mehr gibt. Der entstandene krystallin. Nd. wird abgesaugt, in Ä. gel. u. dieser nach dem Trocknen abdest. Man erhält ein hellgelbes, alsbald erstarrendes Öl. Das *Bisäthylxanthogen*, F. 27—28°, ll. in Ä., CCl_4 u. Bzl., wl. in k. A., ist nahezu geruchlos. — Überschichtet man das durch Einw. von Cl_2 auf eine wss. Lsg. von *propylxanthogensaurem K* erhaltene rohe, scharf riechende *Bispropylxanthogen* mit der mehrfachen Menge W. u. behandelt es längere Zeit bei 50° mit einem kräftigen Luftstrom, so verliert es seinen scharfen Geruch u. nimmt einen birnenätherartigen an. Man trennt vom W. u. trocknet. — Ebenso kann man aus rohem, stechend riechenden *Bisäthylxanthogen* durch Wasserdampfdest. im Vakuum bei 80—90° oder durch Behandeln des entwässerten Disulfids mit einem trockenen Luftstrom die riechenden Verunreinigungen völlig beseitigen. Die reinen Bisalkylxanthogene zeichnen sich durch antiparasitäre Eigenschaften aus u. finden besonders zur Bekämpfung von *Scabies* u.

von *Acarus-Räude* der *Hunde* sowie ähnlicher Krankheiten *therapeut.* Verwendung. (**D. R. P. 431 752** Kl. 12o vom 29/1. 1924, ausg. 16/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Franz Fischer, Mülheim, Ruhr, *Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Phenolen* unter Verwendung metall. Leitungen oder Behälter, deren Innenflächen mit einem die C-Ausscheidung verhindernden Überzug versehen sind, dad. gek., daß die mit den organ. Dämpfen oder Gasen in der Hitze in Berührung kommenden Metallteile mit S-Metall z. B. in der Weise überzogen werden, daß zunächst durch die Behälter u. Leitungen S-haltige Gase oder Dämpfe hindurchgeführt werden. — (Hierzu vgl. auch FISCHER u. ZERBE, Brennstoffchemie **4**. 309; C. **1924**. II. 780.) (**D. R. P. 431 479** Kl. 12o vom 21/6. 1922, ausg. 8/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Établissements Poulenc Frères, Paris, *Herstellung von N-Aminobenzoylderivaten von Aminoarylarsinsäuren.* Man behandelt entweder Aminoarylarsinsäuren mit den Chloriden aromat. Nitrocarbonsäuren u. reduziert die Nitroacylaminoarylarsinsäuren oder läßt die Chloride von Urethanoarylcarbonsäuren auf die Aminoarylarsinsäuren einwirken u. verseift die entstandenen Urethane mit verd. NaOH. — Die entstandenen N-Aminoacylaminoarylsäuren können durch Behandeln mit $COCl_2$ nach den üblichen Methoden in die entsprechenden Harnstoffderivv. übergeführt werden. — Z. B. gibt man zu einer Lsg. von *p-aminophenylarsinsaurem Na* in 20%ig. wss. Na-Acetat das *Chlorid* der *p-Urethanobenzoesäure* in Ä. gel. u. rührt 1 Stde. Die nicht in Rk. getretenen Ausgangsstoffe werden mit verd. HCl u. Extraktion mit Ä. entfernt. Der feste Rückstand wird in verd. NaOH gel. u. mit HCl wieder ausgefällt. Die entstandene *p,p'-Urethanobenzoylaminophenylarsinsäure*, $C_6H_4(AsO_3H_2)^1\cdot(NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2C_2H_5)^4$ ist in W. u. Säuren unl., in Alkalien sll. — Erhitzt man das Urethan 1 Stde. unter Rückfluß mit verd. NaOH, so geht es in *p,p'-Aminobenzoylaminophenylarsinsäure*, l. in h. verd. HCl, über. — Analog erhält man aus *3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure* u. dem *Chlorid* der *p-Urethanobenzoesäure* die *3,4'-Urethanobenzoylamino-4-oxybenzol-1-arsinsäure* u. aus dieser durch Verseifung mit verd. NaOH die *3,4'-Aminobenzoylamino-4-oxybenzol-1-arsinsäure*, — aus dem *Chlorid* der *m-Urethanobenzoesäure* u. *3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure* die *3,3'-Urethanobenzoylamino-4-oxybenzol-1-arsinsäure* u. aus dieser die *3,3'-Aminobenzoylamino-4-oxybenzol-1-arsinsäure*, in k. HCl l. — Leitet man in die wss.-alkal. Lsg. der *3,4'-Aminobenzoylamino-4-oxybenzol-1-arsinsäure* in Ggw. von 20%ig. wss. Na-Acetatlsg. $COCl_2$ ein, so erhält man das entsprechende *Harnstoffderiv.*, $CO[NH^{(4')}\cdot C_6H_4CO\cdot NH^{(3)}\cdot C_6H_3(OH)^4\cdot(AsO_3H_2)^1]_2$. — Aus *p-Nitrobenzoylchlorid* u. der *3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure* erhält man die *3,4'-Nitrobenzoylamino-4-oxybenzol-1-arsinsäure*, aus CH_3CO_2H Krystalle. — *p-Nitrophenylessigsäurechlorid* u. *p-Aminophenylarsinsäure* geben die *p,p'-Nitrophenylacetylaminophenylarsinsäure*, $C_6H_4\cdot(AsO_3H_2)^1\cdot(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2^{(4')})^4$, aus 50%ig. CH_3CO_2H Nadeln, sich beim Erhitzen ohne F. zers. — Reduziert man die *Nitrosäure* mit $Na_2S_2O_4$ in der Kälte, so geht sie in die *p,p'-Aminophenylacetylaminophenylarsinsäure*, Krystalle, sll. in verd. HCl u. NaOH, swl. in W., über. (**F. P. 583 338** vom 28/9. 1923, ausg. 10/1. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Carl Ludwig Lautenschläger**, Frankfurt a. M., **Max Bockmühl** und **Wilhelm Heinrich Ludwig**, Höchst a. M.), *Organische Wismutkomplexverbindungen.* Zu dem Ref. nach E. P. 210095, Oe. P. 100456 u. Schwz. P. 107094; C. **1926**. I. 493 (Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING) ist folgendes nachzutragen: Außer den in der NH_2-Gruppe durch hydroxylhaltige Reste substituierten Aminophenolen u. deren kerncarboxylierten Derivv. kann man zur Herst. der Bi-Komplexverbb. auch die entsprechenden durch die *Sulfo-*, *Phosphinsäure-* u. *Arsinsäuregruppe* substituierten Derivv. verwenden. Z. B. wird *3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure* in 2-n. NaOH gel. u. 1 Stde. bei 60° mit *Glycid* erwärmt. Zu der k. Lsg. wird unter Kühlung in konz. HCl gel. $BiCl_3$ u. alsdann NaOH 40° Bé. gegeben. Durch Einrühren der filtrierten Lsg. in CH_3OH wird die *Bi-Komplexverb.*, gelblichweißes, in W. ll. Pulver, abgeschieden. — Analog erhält man aus *2-Amino-*

1-oxybenzol-4-sulfosäure, Glycid u. *$BiCl_3$* eine fast weiße, in W. ll. *Bi-Komplexverb.* — Ebenso aus *Glycid, $BiCl_3$* u. *3-Amino-4-oxybenzol-1-phosphinsäure* eine schwach bräunlich gefärbte, in W. ll. *Bi-Komplexverb.* Die *3-Amino-4-oxybenzol-1-phosphinsäure*, F. 241° unter Dunkelfärbung, in W. u. organ. Lösungsmm. wl., in h. konz. HCl u. Na-Acetatlsg. ll., die wss. Lsg. der Alkalisalze färbt sich beim Stehen rasch dunkel, kann wie folgt erhalten werden: Durch Nitrieren der *p-Chlorphenylphosphinsäure* gewinnt man die *4-Chlor-3-nitrobenzol-1-phosphinsäure.* Diese wird durch KOH-Schmelze in die *4-Oxy-3-nitrobenzol-1-phosphinsäure*, zers. sich bei 290—295°, l. in h. W., schwerer l. in A., unl. in den übrigen organ. Lösungsmm., übergeführt u. letztere der katalyt. Hydrierung zur *Aminoverb.* unterworfen. (**D. R. P. 431 515** Kl. 12q vom 23/1. 1923, ausg. 8/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Les Établissements Poulenc Frères, Paris, und **Charles Oechslin**, Ablon, Frankr., *Organische Zinnverbindungen.* (**D. R. P. 431 762** Kl. 12o vom 29/8. 1924, ausg. 16/7. 1926. F. Prior. 12/9. 1923. — C. **1926**. I. 3361.) SCHOTTLÄNDER.

Rheinische Kampfer-Fabrik G. m. b. H., Düsseldorf-Oberkassel (Erfinder: **Siegfried Skraup** und **Konrad Steinruck**, Würzburg), *Verfahren zur Diazotierung von Aminophenolen*, darin bestehend, daß man solche Aminophenole, die bei der Diazotierung in der üblichen Weise Chinone liefern, bei Ggw. von Salzen des Cu, Fe, Zn oder ähnlicher Metalle in mineralsaurer Lsg. mit Nitriten behandelt. — Die Abscheidung der Diazophenole als solche ist nicht erforderlich, vielmehr kann man die Diazogruppe in üblicher Weise gegen H oder andere Atome oder Atomgruppen ersetzen oder die Diazophenole durch Kuppelung mit geeigneten Farbstoffkomponenten auf *Azofarbstoffe* verarbeiten. Z. B. werden *Aminoxylenolsulfat* u. $ZnSO_4$ in wss. H_2SO_4 gel. u. bei 0° mit $NaNO_2$ behandelt. Beim Zusammengeben der *Diazolsg.* mit 1 Mol. *2-Oxynaphthalin-3,4-disulfosaurem Na* in Na_2CO_3-Lsg. erhält man einen in üblicher Weise abscheidbaren *blauroten Farbstoff.* — Diazotiert man in wss. H_2SO_4 gel. *6-Amino-3-oxy-4-i-propyl-1-methylbenzolsulfat* in Ggw. von $ZnSO_4$ bei 0° u. gibt die *Diazoniumlsg.* zu $CuCl_2$-Lsg., so entsteht unter lebhafter N_2-Entw. *6-Chlor-3-oxy-4-i-propyl-1-methylbenzol* (Chlorthymol), $Kp._{18-20}$ 143—147°, F. 61°. — Durch Zusatz einer Lsg. von $SnCl_2$ in konz. HCl zu der *Diazo*lsg. aus obigem *Aminothymol* bildet sich unter Gasentw. ein rotes Öl, wahrscheinlich das *6-Hydrazino-3-oxy-4-i-propyl-1-methylbenzol* (Oxycymylhydrazin), das nach Zugabe von $CuSO_4$ durch kurzes Kochen unter Abspaltung von N_2 in *Thymol* übergeführt wird. — Bei der Diazotierung von *2,5-Dichlor-4-amino-1-oxybenzol* in schwefelsaurer Lsg. bei Ggw. von $ZnSO_4$ erhält man eine *Diazoverb.*, die durch Verkochen in üblicher Weise das *2,5-Dichlor-1,4-dioxybenzol*, F. 166° liefert. Das Verf. ermöglicht die Diazotierung unter n. Bedingungen schwer diazotierbarer Amine. (**D. R. P. 431 513** Kl. 12q vom 25/3. 1924, ausg. 10/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin (Erfinder: **Walter Schoeller**, Berlin-Westend, und **Kurt Schmidt**, Berlin-Reinickendorf-West), *Darstellung von Oxindol-3-essigsäure*, dad. gek., daß man Isatin mit Malonsäure, zweckmäßig in molekularen Mengen, zusammenschm. u. die so erhaltene Oxindol-3-methincarbonsäure mit Reduktionsmitteln behandelt. — Z. B. wird *Isatin* u. *Malonsäure* bei 135° bis zur Beendigung der CO_2-Entw. verschmolzen. Die *Oxindol-3-methincarbonsäure* aus Eg. + absol. A. schwach gelblich gefärbte, sich bei 335° zers. Nadeln, zll. in Eg. u. Essigester, zl. in A., Ä., Bzl. u. h. W., sll. in Na_2CO_3 u. Alkalihydroxyden, entfärbt alkal. $KMnO_4$-Lsg. augenblicklich. Durch Red. mit Al-Amalgam in alkal. wss. Lsg. geht sie in *Oxindol-3-essigsäure*, aus h. W. u. A. Krystalle, F. 218°, ll. in fast allen organ. Lösungsmm., wl. in k. W., über. Alkal. $KMnO_4$-Lsg. wird nicht mehr von ihr entfärbt. Das Prod. findet zur Darst. pharmazeut. Präparate Verwendung. (**D. R. P. 431 510** Kl. 12p vom 18/2. 1925, ausg. 8/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Établissements Poulenc Frères und **Auguste Béhal**, Paris, *Herstellung von Theobromin-N-essigsäure und deren Homologen.* Zu dem Ref. nach F. P. 569463 u.

F. P. 27349 [Zus.-Pat.]; C. **1925**. I. 1537 ist folgendes nachzutragen: Die Oxydation der *N-Oxalkylderivv.* des *Theobromins* kann außer mit $KMnO_4$ auch mit $Na_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 bewirkt werden. — Zur Herst. der *Theobromin-N-propionsäure* Nädelchen, F. 202—203°, in 3 Teilen sd. W. u. ca. 30 Teilen W. von 15° l., in A. l., in Bzl. fast unl., wird z. B. *Theobrominpropylalkohol*, F. 135°, durch Einw. von *γ-Chlor-n-propylalkohol*, $Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, auf *Theobromin* in alkal. Lsg. erhalten, in W. gel. u. unter Kühlung mit $KMnO_4$ u. etwas CH_3CO_2H behandelt. (**D. R. P. 431 511** Kl. 12p vom 14/12. 1922, ausg. 8/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Alfred Pflanzer, *Über die Verwendung von Leicogummi als Schlichtehilfsmittel in der Praxis.* Vf. empfiehlt *Leicogummi*, ein aus Johannisbrotkernen gewonnener Pflanzenschleim als Hilfsmittel zur Verbesserung der Schlichte. (Melliands Textilber. **7**. 700.) BRAUNS.

M. Nopitsch, *Appret-Avirol E, ein modernes Appreturöl.* Nach Besprechung der verschiedenen Appretierungsmittel empfiehlt Vf. ein besonders für Bittersalzappreturen geeignetes Appreturöl, *Appret-Avirol E*, das noch bei einer Zugabe bis zu 15% zu einer $MgSO_4$-Lsg. (1 : 1) eine klare Lsg. gibt. (Melliands Textilber. **7**. 688—89.) BRAUNS.

A. Hesse, *Untersuchung von Stärkeaufschließungsmitteln.* Vf. wendet sich gegen gegen die viscosimetr. Messung des Verlaufs des Stärkeabbaus nach HALLER u. HOHMANN (Melliands Textilber. **7**. 239; C. **1926**. I. 2844.) (Melliands Textilber. **7**. 689 bis 692.) BRAUNS.

Haller, *Zu dem Artikel „Untersuchung von Stärkeaufschließungsmitteln“ von Hesse.* Entgegnung auf vorst. Arbeit. (Melliands Textilber. **7**. 692.) BRAUNS.

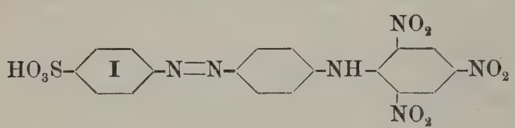
Hans Wagner, *Die Lichtechtheit der Körperfarben und ihre Bestimmung in künstlicher Lichtquelle.* Vf. behandelt die Lichtechtheit der *Körperfarben* u. ihre Prüfung mit der Quecksilberdampflampe (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 1191; C. **1926**. I. 1886). (Umschau **30**. 616—19.) JUNG.

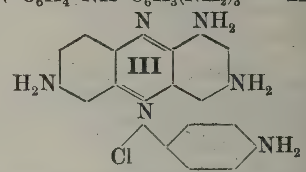
Felix Hebler, *Über die Beziehungen von Teilchenzahl, Teilchengröße und Lichtabsorption bei Graphitsuspensionen.* (Vgl. S. 497.) An *Graphit*suspensionen bekannter u. annähernd einheitlicher Korngröße, die durch fraktionierte Schlämmen bezw. Zentrifugieren erhalten wurden, bestimmt Vf. den Zusammenhang zwischen Lichtabsorption, Teilchenzahl Z u. Teilchenradius r. Es zeigt sich, daß die Lichtabsorption zunächst annähernd proportional mit Z steigt, dann immer langsamer. Bei $r = 2{,}5\ \mu$ ist das Absorptionsmaximum noch nicht erreicht; die Lichtabsorption bleibt hier bereits um 50% hinter dem bei Proportionalität zwischen Deckkraft u. Teilchenzahl zu erwartenden Werte zurück. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 741—44. Hannover.) KR.

—, *Neue Farbstoffe und Verfahren.* Eine Musterkarte der Firma KUHLMANN zeigt folgende Wollfarben: *Echtgelb N5R*, *Amidonaphtholrot NJL*, das sich besonders eignet zum Mischen mit Echtgelb N5R u. Alizarinsaphirblau NB oder NSE; ferner *Echtgelb N3J* mit seinem lebhaften grünlichgelb u. das *Naphtholgrün NB*. — Eine Musterkarte der Firma J. R. GEIGY, Basel, zeigt 26 Baumwolldrucke mit bas. Farbstoffen auf Taninbeize u. 48 andere mit auf Metallbeize fixierten Farbstoffen; ferner zeigt die Karte Färbungen von Mischgeweben (aus Wolle, Seide, Kunst- u. Acetatseide) mit direkten *Sétacyl*farben, die sich durch ihre Einfachheit im Gebrauch, ihre Reib-, Wasch- u. Lichtechtheit auszeichnen. Angabe von Färbeverff. — Von neuen Prodd. wird das *Permétol* der Firma R. W. GREEF genannt, eine gelblich ölige schwach alkal. Fl., die in w. W. ll. ist u. in der Bleicherei, beim Mercerisieren u. in der Färberei als Reinigungsmittel Verwendung findet. (Rev. gén. Teinture Impression Blanchiment Apprêt. **4**. 51—53.) BRAUNS.

A. Beretta, *Die Phenylazonitrodiphenylamine in der Farbstofftechnik.* Ausgehend von der Tatsache, daß das Phenylazodinitrodiphenylamin für eine Reihe von Farbstoffen ein sehr wichtiges Ausgangsprod. ist (vgl. S. 586), versucht Vf. für die Herst. neuer Farbstoffe vom Phenylazotrinitrodiphenylamin auszugehen. Die Einführung der SO_3H-Gruppe vollzieht sich sehr leicht u. führt zu *Trinitrophenylazodiphenylaminsulfosäure*, $C_{18}H_{12}O_9N_6S$ (I) (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 974; C. **1905**. II. 1174), aus *2,4,6-Trinitro-4'-phenylazodiphenylamin* (II) mit H_2SO_4-Monohydrat bei 45—50°, gelbes Pulver aus sd. W., l. in konz. H_2SO_4 mit rot-violetter Farbe. Na-Salz, aus sd. W. feine gelbe Nadeln. Beim Erhitzen der Lsgg. der Säure in Alkalihydroxyden tritt eine vollkommene oder teilweise Aufspaltung des Mol. ein, die im ersten Fall zur B. von *p-Aminoazobenzolsulfosäure* u. *Trinitrophenol*, im zweiten Falle zur B. von *p-Aminoazobenzol* u. Trinitrophenol führt. Der Farbumschlag nach dunkelbraun beim Kochen der alkal. Lsg. von **I**, ist auf eine Substitution des H der NH-Gruppe durch Na u. B. eines Na-Amidderiv. zurückzuführen, welches die Aufspaltung sehr begünstigt. Die Einw. starker Reduktionsmittel auf **II** u. Oxydation der beiden entstehenden Basen führt zu **III** nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5-N{=}N\cdot C_6H_4-NH-C_6H_3(NO_2)_3 \xrightarrow{H} C_6H_5NH_2 + H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(NH_2)_3 \xrightarrow{O} \textbf{III}.$$





Diaminophenosafranin, $C_{18}H_{17}N_6Cl$ (**III**), aus **II** zuerst mit Sn u. HCl, dann mit $K_2Cr_2O_7$-Lsg., aus sd. W., rotbraunes Pulver mit metall. Reflex, ll. in W. mit lebhaft roter Farbe, färbt mit Tannin u. Brechweinstein behandelte Baumwolle rot, ähnlich dem Tolusafranin, l. in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe, die beim Verdünnen in violett u. rot übergeht. — Eine vergleichende spektrograph. Unters. über das Desensibilisierungsvermögen auf photograph. Bromsilbergelatineschichten, die 1 Min. mit einer Lsg. von **III** 1 : 20 000 behandelt waren, zeigte eine sehr große Ähnlichkeit der Desensibilisierungskurven in fast allen Teilen des Spektrums mit denen des Aminophenosafranins, während hingegen das Phenosafranin ein sehr viel größeres Desensibilisierungsvermögen aufweist. (Annali Chim. Appl. **16**. 211—16. Pavia, Univ.) Leh.

H. H. Hodgson, *Die Anwendung von m-Chlorphenol zur Herstellung von Zwischenprodukten und der Stellungseinfluß der Methylthiol- und Methoxygruppen und des Chlors auf die Farben einiger Azofarbstoffe.* Die Methylthiolgruppe ($-SCH_3$) besitzt in 4-Stellung die stärkste bathochrome Wrkg., während die Methoxygruppe in Farbstoffen aus Schäffers- u. R-Salzen in 2-Stellung am wirksamsten ist. Mit $-SCH_3$ in 4- u. OCH_3 in 2-Stellung entsteht der stärkste Effekt, umgekehrt der geringste mit $-SCH_3$ in 2- u. OCH_3 in 4-Stellung. Chlor ähnelt in seiner Wrkg. der $-SCH_3$-Gruppe, jedoch in schwächerem Maße. In allen untersuchten Fällen besaßen die Farbstoffe aus 4-Thioanisidin die stärkste Färbekraft. Die die Gruppe $-SCH_3$ enthaltenden Farbstoffe der H-Säure zeigen geringe Unterschiede, während die bathochrome Wrkg. der OCH_3-Gruppe umgekehrt erscheint, d. h. die 2-Stellung ist hypsochrom im Vergleich zur 4-Stellung. Als Ausgangsmaterial für die S-haltigen Verbb. diente das nach einem Patent des Vf. (E. P. 200 714) leicht zugängliche m-Chlorphenol. (Journ. Soc. Dyers Colourists **42**. 175—79. Huddersfield, Techn. Coll.) Taube.

Albert Jaeger, *Über Versuche zur Herstellung eines Schutzanstriches für Mannesmann-Röhren.* Die Kombination von Steinkohlenhartpech u. Urteeröl (Destillationsrückstand über 200—250°) zeigte im ganzen gute Ergebnisse. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 166—71. 1925. Sep.) Friedmann.

J. Auerbach, *Prüfung von Netzmitteln.* Nach Schilderung der bisherigen Methoden zur Prüfung der Netzkraft von Netzmitteln beschreibt Vf. eine neue, darin bestehend, daß quadrat. Stoffstücke von 4 cm Seitenlänge aus Rohwollstoff von besonders gleichmäßiger, glatter Oberfläche auf die Oberfläche einer je 1, 2, 3 u. 5 g des zu prüfenden Netzmittels im Liter enthaltenden Lsg. bei Tempp. von 16, 30, 50 u. 80° glatt aufgelegt werden u. mit der Stoppuhr die Zeit bestimmt wird, die zum Untersinken des Stoffstückes nötig ist. Aus den Verss. geht hervor, daß von allen untersuchten Netzmitteln *Oranit Nekal A* u. *Neomerpin N* die größte Netzkraft besitzen. (Melliands Textilber. **7**. 681—85.) Brauns.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

G. E. Koken, *Moderne Lacke und Lackiermethoden.* Vortrag, insbesondere über die *Nitrocelluloselacke* u. ihre Anwendung. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **33**. 164—66. Berlin.) Heller.

Hans Rebs, *Über Weißlacke.* Besprechung der Ausgangsmaterialien für *Weißlacke* wie gebleichtes *Leinöl, Standöl* aus *Lein-* u. *Holzöl*, helle *Harztypen*, deren *Resinate* u. *Ester, Dammar* u. *Kunstharz*, Verdünnungsmittel, *Zink-, Titanweiß* u. *Lithopone* u. Siccative, ferner die Maschinen u. der verschiedenen Arten von Weißlacken. (Farbe u. Lack **1926**. 367—68. 381.) Brauns.

J. G. Davidson, *Die Glykoläther und ihre Verwendung in der Lackindustrie.* Vf. beschreibt die physikal. Eigenschaften einer Reihe von Äthern des Glykols, die in der Lackindustrie als Lösungsmm. große Bedeutung haben. Es werden die Kpp., DD., u. Brechungsindices des *Monomethyl-, Monoäthyl-, Monoisopropyl-, Mono-n-propyl-, Mono-n-butyl-* u. *Monoisoamyläther des Äthylen-* u. *Propylenglykols*, die des *Diäthylenglykols, Triäthylenglykols, Tetraäthylenglykols, Diäthylenglykolmonoäthyläthers, Triäthylenglykolmonoäthyläthers, Tetraäthylenglykolmonoäthyläthers* angeführt. Bei den Polyglykolen ist der Lösungseffekt bei gleicher Anzahl Hydroxyl- u. Äthergruppen am größten. Von den cycl. werden das *Äthylenoxyd*, *α-* u. *β-Propylenoxyd, α,β-* u. *γ-Butylenoxyd, Dimethyläthylenoxyd* u. das *Isobutylenoxyd* genannt. Die Mischungsverhältnisse verschiedener Lösungsmm. für Nitro- u. Acetylcellulose mit Toluol, Gasolin u. W. werden angeführt u. die Dampfdrucke u. Verdunstungszeiten der einzelnen Lösungsmm. in Kurven angegeben. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 669—75. New York [N. Y.) Brauns.

—, *Kurzprüfung von Nitrolacken.* Vff. arbeiteten eine Kurzprüfungsmethode für Nitrolacke aus, die mit den Resultaten der Dauerprüfung übereinstimmen. Sie prüften damit das Verh. der verschiedenen Kollodiumwollesorten, den Einfluß des prozentualen Anteils der Wolle an dem Lack, sowie den Einfluß des Zusatzes von Harzen zum Lack u. Weichmachungsmittel zur Wolle. (Farben-Ztg. **31**. 1745.) Brauns.

K. Schmidinger, *Die Verwendungsmöglichkeit der Analysenquarzlampe in der Farben- und Lackindustrie.* Vf. untersucht eine große Anzahl von Lösungsmm., Ölen, Wachsen, Trockenstoffen, Erd- u. chem. Farben auf ihr Verh. bei der Unters. mit der Analysenquarzlampe u. findet diese in vielen Fällen zur raschen Ermittlung der Art eines Stoffes brauchbar. (Farben-Ztg. **31**. 2451—53. Berlin-Neukölln, Wissenschaftl. Lab. der Zöllnerwerke.) Brauns.

J. W. T. Cadett und **E. V. Cadett**, London. *Harzige Massen* für die Bögen musikal. Instrumente, bestehend aus einem Schleifmittelpulver, wie *Bernstein*, gepulvertes Glas, Bimssteinpulver, SiO_2, $CaSi_2$, Rubin, Saphir oder Diamantstaub, gemischt mit Kolophoniumharzen, Ölharzen, Balsamen o. dgl. (**E. P. 251 369** vom 7/2. 1925, ausg. 27/5. 1926.) Kausch.

Bakelite Gesellschaft m. b. H., Berlin (Erfinder: **Fritz Seebach**, Erkner b. Berlin), *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Alde-*

hyden in reiner Form, dad. gek., daß man die rohen Kondensationsprodd. mit Alkali in zur B. der Harzsalze ungenügenden, aber zur Neutralisation freier Phenole u. Verhinderung der Abspaltung aus deren Salzen durch Einw. von W. genügenden Mengen, gegebenenfalls in Ggw. eines organ. Lösungsm., löst u. mit W. oder wss. Lsgg. hydrotrop. wirkender Salze fällt. — Das Verf. bietet neben der Ersparnis an Lauge u. dem Unnötigwerden eines Fällungsmittels den Vorteil der schnellen Ausführbarkeit u. liefert durch freie oder ungenügend gebundene Phenole nicht verunreinigte Kondensationsprodd. Als Lösungsmm. eignen sich A., CH_3OH, Aceton oder Mischungen von Ä. mit ersteren, als hydrotrop. wirkende Salze, Na-Salicylat, Alkali- u. NH_4-Salze der höheren Fettsäuren, Harzsäuren, Wachssäuren, sulfonierter Fette, Sulfofettsäuren, Oxy- u. Halogenfettsäuren. Z. B. wird ein in Ggw. eines bas. Katalysators aus *Phenol* u. CH_2O erhältliches, *harzartiges Kondensationsprod.* in A. gel. u. mit 2,5$^0/_0$ig. Seifenlsg. versetzt. Die entstehende Emulsion wird mit wss. NaOH (1: 2) homogenisiert u. in 1$^0/_0$ig. Seifenlsg. einfließen gelassen. Dabei erhält man einen fast farblosen, pulverigen, aus vollkommen reinem *Harz* bestehenden Nd., der sich schnell absetzt u. abfiltriert wird. Das gewaschene u. getrocknete Harzpulver ist frei von Begleitstoffen. Man arbeitet entweder bei 15^0 oder bei 50—70^0. (**D. R. P. 431 514** Kl. 12q vom 18/2. 1925, ausg. 12/7. 1926.) Schottländer.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung hochwertiger Kunstschellacke,* 1. dad. gek., daß man den in A. l. Kunstharzen, welche durch Schwefelung von aromat. Oxyverbb., insbesondere Phenol, erhalten werden, anorgan. oder organ. Basen zusetzt. — 2. dad. gek., daß mit der Basenbehandlung eine Behandlung mit akt. CH_2-Gruppen enthaltenden Verbb., zweckmäßig bei bas. Rk. kombiniert wird. — 3. dad. gek., daß dem Prod. Elastifizierungsmittel zugefügt werden. — 4. dad. gek., daß die Behandlung mit Basen in Ggw. von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln vorgenommen wird. — Z. B. wird ein *S-Phenolharz* mit 20$^0/_0$ S bis zur neutralen Rk. mit Säure u. W. gewaschen, nach Entwässerung geschmolzen, mit *cyclo-Hexylamin* kurz erwärmt, CH_2O-Lsg. 35$^0/_0$ig. zugegeben, das Gemisch gut emulgiert u. durch vor sichtiges Erwärmen zur Rk. gebracht. Nachdem die M. wieder fast völlig wasserfrei geworden ist, gibt man *Bienenwachs* u. CH_2O-Lsg. hinzu u. erhitzt weiter bis die Härte des Naturschellacks überschritten ist. Nach nochmaliger Zugabe von cyclo-Hexylamin u. von W. wird die Schmelze homogenisiert, auf Bleche ausgegossen u. zu dünnen Blättchen ausgewalzt. Das völlig geruchlose, dem *Naturschellack* gleichende Prod. ist in A. langsam aber restlos unter B. einer feinen Wachsemulsion l. Eine ca. 15$^0/_0$ig. Lsg. in 95$^0/_0$ig. A. *poliert* wie Naturschellack unter B. fliegender Wolken u. ohne Kleben oder Harzen. Auch zur *Porenfüllung* mit Bimssteinpulver läßt sie sich wie verd. Schellacklsg. verwenden. Das Decken der Fläche erfordert weniger Öl als mit anderen synthet. Harzlsgg. Die Politur läßt sich für ungebeizte helle Hölzer verwenden, ist lichtecht u. ihre Unempfindlichkeit gegen W. u. Temp. nimmt mit der Zeit zu. — Eine 30$^0/_0$ig. CH_2O-Lsg. wird vorsichtig mit einem *S-haltigen Phenolharz* mit 23$^0/_0$ S verrührt. Nach Verdampfen des größten Teiles des W. wird 25$^0/_0$ig. NH_3-Lsg. zugerührt u. nach einiger Zeit *Japanwachs* u. eine benzol. *Kautschuklsg.* Hierauf wird vorsichtig weiter gehärtet, nochmals 25$^0/_0$ig. NH_3-Lsg. u. W. in die Schmelze hineingeknetet, sofort auf Bleche ausgegossen u. ausgewalzt. — An Stelle von *Japanwachs* oder *Bienenwachs* kann man auch Bestandteile oder Verseifungs- bezw. Ersatzprodd. dieser zufügen, wie *Resinotannolester* oder *acylierte S-Phenolharze,* wie den *Benzoylester* des *S-Harzes,* ferner *Trikresylphosphat, Cetylalkohol* oder *Benzoesäurebenzylester* verwenden. — In ähnlicher Weise lassen sich auch die durch Einw. von S_2Cl_2 auf *Phenole* bei niedriger Temp. in Ggw. von CCl_4 erhältlichen *S-haltigen Harze* mit *Dimethylcyclohexylamin,* 35$^0/_0$ig. *CH_2O-Lsg., Bienenwachs,* einer Lsg. von *Kautschuk* in Bzl. u. einer 25$^0/_0$ig. wss. Lsg. von *Diäthylamin* bezw. dieser u. zur Hälfte *Aminopropandiol, Piperazin* oder *Piperidin* in dem Naturschellack ähnliche Prodd. überführen. — Das Verf. ist mit gleichem Er-

folge auf andere *synthet.* oder minderwertige *natürliche Harze* anwendbar, wie auf das Handelsprod. *Albertol-Schellack K-6-S*, in A. ll., spröde *Kondensationsprodd.* aus *Phenol* u. CH_2O, — *Acetaldehydharz* — bezw. *Sandarakharz.* Letzteres wird z. B. unter Zusatz von wenig A. vorsichtig geschmolzen u. mit 3% *Diallylamin* u. 3% W. verrührt. Das Prod. liefert eine gut gleitfähige *Politur.* (**D. R. P. 431 599** Kl. 22h vom 11/9. 1923, ausg. 13/7. 1926. **E. P. 221 205** vom 21/8. 1924, Auszug veröff. 29/10. 1924. Schwz. Prior. 30/8. 1923. **F. P. 585 379** vom 19/8. 1924, ausg. 26/2. 1925. Schwz. Prior. 30/8. 1923. **Oe. P. 103 227** vom 26/7. 1924, ausg. 26/4. 1926. **Schwz. P. 107 626** vom 30/8. 1923, ausg. 1/11. 1924.) Schottländer.

Carl Kulas, Leipzig, und **Curt Pauling**. Leipzig-Lindenau, *Herstellung von Resiten durch Kondensation von Phenolen und Formaldehyd*, 1. darin bestehend, daß man entweder einen in B. begriffenen Novolak saurer Kondensation in Ggw. von Oxybenzylalkoholen oder Dioxydiarylmethanen oder beiden Körperklassen oder ein Gemisch von Oxybenzylalkoholen u. Dioxydiarylmethanen mit einem in B. befindlichen Resol bas. Kondensation vereinigt oder ein Gemisch aus Phenol u. Oxybenzylalkohol oder aus Phenol, Oxybenzylalkohol u. Dioxydiarylmethanen mit Formaldehyd u. HCl zu einem Ansatz vereinigt u. zu dem in B. befindlichen Prod. einen zweiten Ansatz eines in B. befindlichen Resols bas. Kondensation zufügt alsdann in allen Fällen die eintretende Rk. unter der Einw. von freier Base durch Kochen vervollständigt, entwässert u. das zunächst erhaltene l. Harz durch Erhitzen in Resitol umwandelt, bei dieser Stufe bis zur beendeten Diffusion der flüchtigen Spaltprodd. hält u. dann, gegebenenfalls unter Temperatursteigerung, in Resit überführt. — 2. dad. gek., daß man die Herst. des entwässerten, l. Harzes u. dessen Überführung in Resit zeitlich oder räumlich bezw. zeitlich u. örtlich nach Belieben trennt. — 3. dad. gek., daß man vor, während oder nach der Herst. des l. Harzes beliebige Füll- oder Farbstoffe oder beide zusammen in üblicher Weise zusetzt. — 4. dad. gek., daß man die Umbildung des Resitols in Resit durch stufenweise gesteigerte Erhitzung bewirkt. — Z. B. wird ein Gemisch von *Kresol* u. 40%ig. CH_2O mit wss. HCl, D. 1,15 bis zur eben bemerkbaren Schichtenbildung erhitzt u. sofort mit neuen Mengen *Kresol*, 40%ig. CH_2O, sowie 25%ig. wss. NH_3-Lsg. versetzt, längere Zeit gekocht, in bekannter Weise entwässert u. schließlich bis zur B. eines festen, restlos in A. l. u. klar durchscheinenden *Harzes* eingedampft. — Dem ersten Ansatz kann man auch *p-Oxybenzylalkohol* oder ein *Dioxydiphenyl-* bezw. *Dioxydinaphthylmethan* zufügen oder an seiner Stelle ein Gemisch von *Oxybenzylalkohol* u. *Dioxydiphenyl-* bezw. *Dioxydinaphthylmethan* benutzen. Die *Harze* vertragen längeres Erhitzen auf 100° u. mehr, ohne über die *Resitolstufe* hinauszugehen, solange noch Diffusion flüchtiger Spaltprodd. (Phenol usw.) aus den inneren Teilen erfolgt. Erst dann tritt allmählich Umwandlung in *Resit* ein, wobei völlig spannungsfreie u. gleichmäßige Prodd. entstehen. Nach Beendigung der Diffusion kann die B. der Resite durch stufenweise Erhöhung der Temp., etwa von 10 zu 10° gefahrlos beschleunigt werden. Durch Zugabe von Farb- oder Füllstoffen oder von beiden werden die besonderen Eigenschaften der Harze nicht beeinflußt. Der CH_2O läßt sich bei dem Verf. durch $C_6H_{12}N_4$, seine *Polymeren*, ferner durch *homologe Aldehyde* oder *Acrolein* ersetzen. — Zur Umwandlung in *Resit* wird das wie oben gewonnene *Resol* z. B. in Form von Lack einseitig auf *Papier* gebracht. Das getrocknete Papier wird über eine h. Walze gezogen, wobei das Harz klebrig wird, u. dann auf einem Dorn aufgewickelt. Der gewickelte Körper wird mit dem Dorn in einem Ofen auf 60° angewärmt, später die Temp. langsam auf etwa 100° gesteigert u. solange gehalten, als sich ein Phenolgeruch bemerkbar macht. Schließlich wird noch einige Zeit weiter erhitzt, wobei die Temp. bis gegen 120° erhöht wird. Das Abkühlen erfolgt im Ofen. — Oder man stellt aus dem *Resol* mit Füll- u. Farbstoffen eine Formmischung her, formt diese unter Erhaltung des *Resol*zustandes, wärmt die Formstücke in einem Ofen bei ca. 60° an u. steigert die Temp. alsdann stufenweise von 10 zu 10°, bis ca. 100—110° erreicht sind. Bei dieser Temp.

wird bis zum Verschwinden des Phenolgeruchs gehalten, hierauf die Temp. um je 10° bis schließlich 130—140° (bei Mischungen mit *Holzmehl*), bezw. 160—180° (*Asbest* usw.) gesteigert. Nach langsamem Abkühlen werden die Stücke gegebenenfalls noch längere Zeit bei 80—100° nachgehärtet. (**D. R. P. 431 619** Kl. 12q vom 13/10. 1922, ausg. 14/7. 1926. **Can. P. 240 145** vom 18/10. 1923, ausg. 20/5. 1924. **Schwz. P. 106 557** vom 28/6. 1923, ausg. 1/9. 1924.) Schottländer.

Bakelite Corporation, New York, übert. von: **Leo H. Baekeland**, Yonkers, New York, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd.* Den in üblicher Weise hergestellten *Novolaken* oder *Resolen* werden vor ihrer Überführung in *Resite Arylester anorgan. Säuren,* wie der H_3PO_4, H_2SiO_3, Titansäure, H_3BO_3, Molybdänsäure, als *Plastifizierungsmittel* beigemischt. — Der Zusatz der Arylester kann entweder zu den gepulverten festen Novolaken u. Resolen oder zu deren Lsgg. in A. oder anderen organ. Lösungsmm. oder auch bereits vor der Kondensation zu dem Phenol-CH_2O-Gemisch erfolgen. Abgesehen von der Gewinnbarkeit elast., gut formbarer Massen, verhindern die Arylester auch in beträchtlichem Maße die B. von Blasen bei der endgiltigen Härtung der Harze. Bei Verwendung von Füllmitteln gibt man zweckmäßig mit den Arylestern auch flüchtigere Lösungsmm., wie A., Aceton oder Mischungen von A. u. Bzl. zu den Harzen, wodurch eine bessere Verteilung der Arylester in der ganzen M. ermöglicht wird. Die flüchtigen Lösungsmm. werden bei der nachfolgenden Härtung wieder ausgetrieben. Von den Arylestern eignen sich besonders *Triphenylphosphat*, *Tri-o-kresylphosphat* oder Mischungen der Phosphate der 3 isomeren Kresole. (**A. P. 1 439 056** vom 21/9. 1918, ausg. 19/12. 1922.) Schottl.

Bakelite Corporation, New York, übert. von: **Leo H. Baekeland**, Yonkers, New York, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd.* Additionsverbb. des Hexamethylentetramins mit Phenolen vom Typus des $C_6H_{12}N_4$-Triphenols werden mit Phenolalkoholen zusammengeschmolzen oder in wss. Lsg. erhitzt, bis die Abscheidung in W. unl. Verbb. erfolgt, u. die Reaktionsprodd. in üblicher Weise in *Resite* umgewandelt. — An Stelle der fertigen Phenolalkohole kann man auch eine Lsg. von 1 Mol. *Paraformaldehyd* in dem bzgl. Phenol unter Zusatz von Spuren NaOH usw. verwenden. Z. B. wird *Oxybenzylalkohol* mit *Hexamethylentetramintriphenol* in offenem Gefäß bis zur Beendigung der Blasenbildung u. bis die M. anfängt, dicker zu werden, erhitzt. Durch Erhitzen des Reaktionsprod. unter Druck auf ca. 150° wird es in *Resit* übergeführt. Das Verf. ermöglicht die genaue Beobachtung des Reaktionsverlaufs u. die Innehaltung der richtigen Mengenverhältnisse. Auch lassen sich die Anfangskondensationsprodd. mit oder ohne Zusatz von Füllmitteln, leicht formen. (**A. P. 1 442 420** vom 31/10 1919, ausg. 16/1. 1923.) Schottländer.

The Barrett Company, New York, übert. von: **Louis Weisberg**, Grantwood, New Jersey, V. St. A., *Herstellung formbarer Massen aus den harzartigen Kondensationsprodukten von mehrwertigen Alkoholen mit mehrbasischen Säuren.* Die nach den Verff. des E. P. 173225; C. **1922**. II. 748, der A. PP. 1413144, 1413145; C. **1923**. IV. 368 u. 1424137; C. **1923**. IV. 668 (Downs, Weisberg, Potter u. Barrett Co.) aus mehrwertigen Alkoholen u. mehrbas. organ. Säuren erhältlichen, in Aceton unl. Harze der zweiten Stufe werden bis zur völligen Quellung mit h. Aceton behandelt. — Z. B. wird ein aus *Phthalsäureanhydrid* u. *Glycerin* erhältliches *Harz* der zweiten Stufe zerkleinert u., nach Zugabe von Füllmitteln, Pigmenten u. Schellack, mit *Aceton* unter Rückflußkühlung u. Rühren zwei Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Das entstandene homogene Gemisch wird von der Hauptmenge des Acetons durch Dest. befreit u. läßt sich dann zu einem Pulver verreiben. Vor der Formung müssen die letzten Reste des Acetons aus dem Pulver entfernt werden. Das Verf. liefert völlig gleichmäßig zusammengesetzte Massen. (**A. P. 1 443 936** vom 24/9. 1921, ausg. 23/1. 1923.) Schottl.

Diamond State Fibre Company, Elsmere, Delaware, übert. von: **James McIntosh**, Norristown, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten*

aus Phenolen und Ketonen. Man läßt ein Mol. eines Ketons auf 2 Moll. eines Ketons in Ggw. saurer oder bas. Katalysatoren einwirken. — Z. B. wird *Phenol* mit *Aceton, Methyläthylketon* oder *Diäthylketon* 12—14 Stdn. in Ggw. von H_2SO_4, Br, S_2Cl_2, Pyridin oder Anilinchlorhydrat als Katalysator unter Rückfluß erhitzt u. ein etwaiger Ketonüberschuß abdest. Die dickfl. M. wird dann für sich 10—12 Stdn. auf 120—130° weiter erhitzt, wobei sie in ein gelb- oder orangegefärbtes, hochglänzendes, bei ca. 80° schm., in A., Bzl., Aceton, Amylacetat, Bzn. l., in W. unl. *Harz* übergeht, das als *Schellackersatz* Verwendung finden kann. Durch Einw. von $C_6H_{12}N_4$, *Acetondisulfitnatrium, Benzidin-Aceton* (? der Ref.) oder den NH_3-Kondensationsprodd. der Ketone, wie *Diacetonamin, Triacetonamin, Triacetondiamin,* wird es in ein unl. Harz umgewandelt. — Z. B. wird eine Lsg. des *Harzes* in Aceton gründlich mit $C_6H_{12}N_4$ gemischt, das Lösungsm. abdest. u. der Rückstand unter Druck bis zur B. des *unl. Prod.* erhitzt. — Das dickfl. Anfangskondensationsprod. eignet sich besonders zur Herst. *elektr. Isoliermittel.* Man imprägniert hierfür Faserstoffe oder Gewebe, z. B. *Papier*stoff, mit einer Acetonlsg. des Prod., dampft das Lösungsm. ab, legt die imprägnierten Schichten aufeinander u. erhitzt sie in einer hydraul. Presse unter hohem Druck. Die harte, wasserbeständige M. erweicht bei einer Temp. von 65° noch nicht u. läßt sich in jeder Weise mechan. bearbeiten. (**A. P. 1 448 556** vom 27/5. 1920, ausg. 13/3. 1923.) Schottländer.

Walter O. Snelling, Allentown, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd.* Man kondensiert einerseits wasserfreie Phenole mit $C_6H_{12}N_4$ u. andererseits Phenole mit wasserfreiem polymeren CH_2O, mischt die beiden Zwischenprodd. u. polymerisiert das Gemisch in üblicher Weise. — Z. B. schm. man wasserfreies *Phenol* mit $C_6H_{12}N_4$ bei verhältnismäßig niedriger Temp. zusammen, erhitzt dann bei etwas höherer Temp. bis ein Teil des im $C_6H_{12}N_4$ enthaltenen NH_3 ausgetrieben ist, gießt auf eine k. Fläche aus u. läßt erkalten. Das leicht brüchige *Zwischenprod.* wird hierauf gepulvert u. mit einem durch Zusammenschmelzen von wasserfreiem *Phenol* u. wasserfreiem *Paraformaldehyd* erhältlichen Prod., das nur wenig kondensierte Bestandteile enthält, innig gemischt. Man erhitzt dann das Gemisch bis zur B. der unl. u. unschmelzbaren *Prodd.* weiter, wobei der Rest des NH_3 in dem ersten Prod. als Katalysator wirkt. Man erhält so von flüchtigen Bestandteilen freie, durchsichtige u. gleichmäßige zusammgesetzte Massen. (**A. P. 1 462 771** vom 18/5. 1920, ausg. 24/7. 1923.) Schottländer.

John Stogdell Stokes, Huntingdon Valley Post Office, Pennsylvania, übert. von: **Emil E. Novotny**, Logan, Pennsylvania, und **Donald S. Kendall**, Glen Ridge, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen, Acetylen und Aldehyden.* Die in Ggw. von H_2SO_4 u. $HgSO_4$ aus *Phenolen* u. C_2H_2 erhältlichen harzartigen Kondensationsprodd. werden durch Einw. von Aldehyden in harte, dauernd schmelzbare u. l. Harze übergeführt u. diese gegebenenfalls durch weitere Kondensation mit $C_6H_{12}N_4$ in harte, unl. u. unschmelzbare Massen umgewandelt. — Z. B. wird von ungebundenem Phenol befreites, halbfl. viscoses C_2H_2*-Phenol-Harz* mit 0,5—1% H_2SO_4 u. *Paraldehyd* in einem säurefesten, mit Rührwerk versehenen u. durch Dampf heizbaren Autoklaven allmählich auf 125° unter Rühren erhitzt u. ca. 1 Stde. bei dieser Temp. gehalten, bis der gesamte Paraldehyd gebunden ist. Man neutralisiert dann den Katalysator durch NH_3, Alkalihydroxyd oder -carbonat u. leitet durch das Reaktionsgemisch Wasserdampf. Das entstandene dauernd schmelzbare, *schellackartige Harz* ist in A. u. Aceton l. u. läßt sich leicht in gepulvertem Zustande mit Füllmitteln vermischt, zu *Knöpfen, Phonographenplatten,* verarbeiten. Gibt man zu diesem Gemisch 5—10 Teile $C_6H_{12}N_4$ u. ca. 1% Stearinsäure zur Verhinderung des Anbackens an den Formen, u. erhitzt 1—10 Min. unter Druck auf 90—205°, so geht es in das unl. u. unschmelzbare, harte *Endprod.* über. Man kann das Harz auch mit $C_6H_{12}N_4$ u. Cellulosebrei im Holländer verarbeiten oder in A. mit dem $C_6H_{12}N_4$ gel. auf Gegenstände auftragen u. diese dann erhitzen. Der Paraldehyd läßt sich bei

dem Verf. durch andere Aldehyde, wie *Furfurol, CH_2O*, dessen *Polymere, CH_3CHO* oder *Metaldehyd*, ersetzen. (**A. P. 1470637** vom 17/1. 1922, ausg. 16/10. 1923.) SCH.

William Hoskins, Chicago, Illinois, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd.* Man unterwirft ein Gemisch von CH_2O u. Phenolen in Dampfform der stillen elektr. Entladung u. kondensiert die austretenden Dämpfe. — Z. B. werden *Phenol* u. *CH_2O-Lsg.* für sich verdampft, die austretenden Dämpfe in einem Zweiwegrohr gemischt u. das Gemisch durch ein Reaktionsrohr geleitet, das von einem Dampf- oder Heißwassermantel umgeben ist, um Kondensationen innerhalb des Rohres zu verhindern. Innerhalb des Reaktionsrohres befindet sich eine Elektrode u. zwischen dem Rohr u. Dampfmantel eine zweite. Beide Elektroden bilden das Ende einer elektr. Stromquelle von 20 000 Volt. Der eintretende Dampfstrom wird nunmehr der stillen elektr. Entladung unterworfen u. geht dann durch ein Verbindungsrohr in ein durch W. gekühltes Kondensationsgefäß. Zweckmäßig wird die ganze Apparatur unter teilweisem Vakuum gehalten, wodurch die Anwendung geringerer Stromstärken u. niedrigerer Arbeitstempp. ermöglicht wird. Beim Destillieren des Kondensats gehen ca. 60$^0/_0$ über. Diese bestehen zum Teil aus Phenol u. teilweise aus bisher unbekannten Polymeren des CH_2O. Der Rest von 40$^0/_0$ des Destillats besteht aus einem kondensierten *Harz*, das sich nicht wesentlich von den nach den üblichen Methoden gewonnenen *Phenol-CH_2O-Harzen* unterscheidet. Das hellbraun gefärbte, harte u. brüchige Prod. ist in A. ll. u. auch nach nicht allzu lange andauerndem Erhitzen auf Tempp. bis zu 280^0 in A. u. Ä. l. Bei längerem Erhitzen wird das Harz in W., A., Ä., Leinöl, Terpentinöl, sowie Mischungen von A. u. Ä. u. Terpentin- u. Leinöl unl. Das Verf. ermöglicht die schnelle Kondensation von reinem CH_2O u. reinem Phenol ohne Anwendung von Katalysatoren oder anderen Fremdstoffen. (**A. P. 1473347** vom 21/7. 1921, ausg. 6/11. 1923.) SCH.

Carleton Ellis, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Herstellung harzartiger Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden. Phenole* werden mit *Butyraldehyd* in Ggw. saurer Katalysatoren kondensiert u. gegebenenfalls mit *Furfurol* in Ggw. bas. Katalysatoren weiter behandelt. — Z. B. wird *Phenol* mit *Butyraldehyd* unter Zusatz von wenig konz. HCl 4 Stdn. in einem Ölbad auf 150^0 erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich W. ab u. es hinterbleibt ein weiches, hochviscoses braunes Harz, das bei weiterem Erhitzen härter wird. — Kondensiert man *Phenol* mit *Butyraldehyd*, wie vorher, u. gibt zu dem Reaktionsgemisch *Furfurol* u. bis zur alkal. Rk. K_2CO_3, erhitzt weiter auf 150^0, bis sich das Furfurol verbunden hat, so entsteht ein schwarzes *harziges Prod.* Die Harze sind in den üblichen organ. Lösungsmm. l. u. können zur Herst. von *Lacken* oder, mit *CH_2O, Paraformaldehyd* oder $C_6H_{12}N_4$, sowie Füllmitteln, wie Asbest oder Sägemehl, vermischt, von *plast. MM.* dienen. (**A. P. 1477870** vom 26/12. 1922, ausg. 18/12. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Carleton Ellis, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Acetaldehyd.* Man gibt zu einem Gemisch aus Phenol u. einem sauren Katalysator ganz allmählich Paraldehyd, läßt das Reaktionsgemisch ohne äußere Wärmezufuhr einige Zeit stehen u. erhitzt dann kurz auf 150^0. — Z. B. wird *Phenol* mit 1$^0/_0$ konz. HCl angesäuert u. sehr langsam anteilsweise *Paraldehyd* solange zugegeben, bis das Reaktionsgemisch h. wird. Hierauf läßt man über Nacht stehen u. erhitzt am folgenden Tage 1 Stde. unter Rückfluß auf 150^0. Hierauf wird die freie Mineralsäure durch Na_2CO_3 neutralisiert u. ein etwaiger Überschuß von *CH_3CHO* u. freiem Phenol durch Dest. oder Wasserdampfdest. entfernt. Das entstandene rötlichbraune, schmelzbare *Harz* ist in Aceton oder denaturiertem A. l. Die Acetonlsg. des Harzes kann mit Asbestfaser oder anderen Füllmitteln gemischt in der Kälte zu Gegenständen geformt u. dann erhitzt werden. Die so erhaltenen Formstücke sind jedoch nicht unschmelzbar. Um dies zu erreichen, gibt man z. B. zu der Harzlsg. 5—10$^0/_0$ *$C_6H_{12}N_4$*, imprägniert mit der Mischung Säge-

mehl, trocknet das Prod., vermahlt es in der Kugelmühle unter Zusatz von 2—3% Al-Palmitat, formt u. erhitzt 2—4 Min. auf 160—170°. Das Verf. beruht auf der Nutzbarmachung der bei der Depolymerisierung von Paraldehyd zu CH_3CHO durch konz. Mineralsäuren entwickelten Wärme zur Verharzung u. ermöglicht ein glatteres Arbeiten als bei Anwendung des hochflüchtigen CH_3CHO. (**A. P. 1 500 303** vom 3/7. 1923, ausg. 8/7. 1924.) Schottländer.

S. Karpen & Bros., Chicago, Illinois, übert. von: **Carnie Blake Carter** und **Albert Edwin Coxe**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden.* Phenole werden mit Aldehyddichloriden, wie CH_2Cl_2, CH_3CHCl_2 oder $CH_3.CH_2.CH.Cl_2$, in Ggw. von wss. NH_3 erhitzt, wobei die Menge des Phenols zum Aldehyddichlorid ca. 1,5 Phenolgruppen auf jede CH_2- oder Alkylidengruppe betragen soll, die entstandenen l. u. schmelzbaren *Harze* vom entstandenen NH_4Cl durch Kneten u. Auswaschen mit W., vom Phenolüberschuß durch Auskochen oder Durchblasen von Luft durch die h. M. befreit u. schließlich mit CH_2O oder $C_6H_{12}N_4$ weiterkondensiert. — Z. B. wird *Phenol*, wss. NH_3 u. CH_2Cl_2 während ½ Stde. auf 180° oder 12—24 Stdn. auf 100° unter Druck erhitzt, das entstandene NH_4Cl durch Auswaschen oder Durchkneten mit W. aus dem viscosen oder halbfesten Reaktionsgemisch ausgewaschen u. durch $Ca(OH)_2$ wieder in NH_3 übergeführt, in das zum Sieden erhitzte Reaktionsgemisch wird dann Luft eingeblasen u. das beim Erkalten nunmehr *feste Harz*, l. in wss. Alkalien, A., Aceton, u. Ä. vom W. befreit. Die Lsgg. in organ. Lösungsmm. finden als *Lacke* Verwendung. Behandelt man die l. u. schm. Harze, mit CH_2O oder besser $C_6H_{12}N_4$ unter Erhitzen, mit oder ohne Zusatz von Füllmitteln, so gehen sie in unl. u. unschmelzbare *plast. Massen* über. Bei Verwendung des reaktionsträgeren $CH_3.CH.Cl_2$ muß das Erhitzen unter Druck bei 180° 6—8 Stdn. u. bei derjenigen von $CH_3CH_2.CHCl_2$ länger als 24 Stdn. erfolgen, unter sonst analogen Bedingungen wie oben. Das NH_3 kann durch $CH_3.NH_2$ oder $(NH_4)_2CO_3$ ersetzt werden. (**A. P. 1 543 369** vom 23/8. 1922, ausg. 23/6. 1925. **Can. P. 234 506** vom 15/2. 1923, ausg. 25/9. 1923. **E. P. 220 985** vom 24/5. 1923, ausg. 25/9. 1924. **F. P. 566 854** vom 30/5. 1923, ausg. 24/2. 1924.) Sch.

S. Karpen & Bros., Chicago, Illinois, übert. von: **Carnie Blake Carter** und **Albert Edwin Coxe**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Harzartige Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd.* Überschüssige Phenole werden mit Methylendialkyläthern $CH_2(O.Alkyl)_2$ in Ggw. von W. u. geringen Mengen einer Säure unter Druck erhitzt, der entstandene Alkohol abdest. u. das gebildete Harz entwässert. — Geeignete Katalysatoren sind HCl, HCO_2H, CH_3CO_2H oder Oxalsäure. Z. B. wird *Phenol* im Überschuß in W. gel., dem ca. 0,05—0,1% HCl zugesetzt sind, ein Methylendialkyläther, wie $CH_2(OCH_3)_2$, zugegeben u. das Gemisch ca. 1 Stde. unter Druck auf 180° erhitzt. Hierauf wird der entstandene CH_3OH abdest., das W. vom Reaktionsprod. abgetrennt u. das überschüssige Phenol weggekocht oder mit Dampf oder Luft abgeblasen. Das durchsichtige, nahezu farblose, in der Kälte harte u. brüchige *Harz*, ist in wss. Alkalien, A., Ä. u. Aceton l. Seine Lsgg. in A. finden als *Lacke* u. *Firnisse* Verwendung. Durch Erhitzen mit $C_6H_{12}O_4$ oder CH_2O, mit oder ohne Zusatz von Füllmitteln u. Farbstoffen oder Pigmenten geht es in eine unl. u. nicht schm. *M.* über. (**A. P. 1 566 817** vom 23/8. 1922, ausg. 22/12. 1925. **E. P. 254 703** vom 23/10. 1925, ausg. 4/2. 1926. **F. P. 605 736** vom 5/11. 1925, ausg. 1/6. 1926.) Schottländer.

Grigori Petrow, Moskau, Rußland, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd.* Man kondensiert Phenole mit CH_2O in Ggw. von Mineral- oder Teerölen oder beiden Arten von Ölen u. von Salzen aromat. Sulfosäuren hochmolekularer Oxy- oder Sulfofettsäuren als Emulgiermittel für die Öle, sowie von Erdalkalisalzen der Phenole als Katalysatoren, u. zwar derart, daß man zunächst nur einen Teil des CH_2O verwendet u. im Vakuum arbeitet, nach er-

folgter Schichtenbildung das W. entfernt, nunmehr den Rest des CH_2O, sowie gegebenenfalls das Emulgiermittel zugibt u. unter gewöhnlichem Druck die Kondensation durch mäßiges Erwärmen beendet. — Z. B. wird ein Gemisch von krystallisiertem *Phenol*, neutralem *Steinkohlenteerol*, D. 1,08, 40%ig. *CH_2O*-Lsg. u. wss. Ba-Phenolatlsg. bis zur B. einer dicken, durchsichtigen M. am Rückflußkühler unter vermindertem Druck zum Sieden erhitzt. Hierauf läßt man das Reaktionsgemisch stehen, hebt die ausgeschiedene wss. Schicht ab, dampft die lackartige, fadenziehende M. unter Rühren ein, wobei ein Teil des verflüchtigten Phenols aufgefangen wird, u. gibt nunmehr bei 35—40° unter Rühren den Rest des 40%ig. *CH_2O* zu. Hierauf wird noch einige Zeit unter Rühren unterhalb 50° erwärmt u. der abgetriebene CH_2O aufgefangen. Das fertige *Prod.* wird entweder in Formen gegossen u. in üblicher Weise in *Resit* umgewandelt oder man verd. es mit 10—15% A. oder einem anderen geeigneten Lösungsm. u. verwendet es so als *Isolierlack* oder *Schutzanstrich* gegen Feuchtigkeit u. saure Dämpfe. — Ähnlich arbeitet man bei Verwendung eines Gemisches aus *Rohkresol, neutralem Steinkohlenteeröl*, D. 1,05, wss. Ca-Kresolatlsg. u. 40%ig. *CH_2O*-Lsg. Nur gibt man nach Entfernung des ausgeschiedenen W. zu dem Anfangskondensationsprod. ein Emulgiermittel, wie die K-Salze von *Ricinussulfoölsäure* oder von durch Oxydation *trocknender Öle* enstandenen *Oxyfettsäuren* u. dann erst den Rest der berechneten Menge *CH_2O* zu der Emulsion, die dann wie oben weiter verarbeitet wird. Die Prodd. zeichnen sich durch ihre hochwertigen dielektr. Eigenschaften aus. Sie widerstehen sowohl dem Einfluß der Feuchtigkeit u. dunklen elektr. Entladungen sehr gut. (**Aust. P. 8622** vom 24/8. 1922, ausg. 28/8. 1923. **F. P. 553 755** vom 7/7. 1922, ausg. 30/5. 1923. **E. P. 205 167** vom 7/7. 1922, ausg. 8/11. 1923.) Schottländer.

Canadian Electro Products Company Ltd., übert. von: **Howard W. Matheson**, Montreal, Quebec, Canada, *Gehärtete, harzartige Kondensationsprodukte aus Phenolen und Acetylen.* Man vermischt die in Ggw. von Hg-Katalysatoren aus *Phenolen* u. *C_2H_2* erhältlichen *harzartigen Kondensationsprodd.* mit Faserstoffen aller Art, gibt ein Härtungsmittel, wie *Aldehyde* u. *Furfuramid*, hinzu u. erhitzt das Gemisch unter Druck. — Geeignete Faserstoffe sind z. B. zerkleinertes Holz, Sägemehl, Baumwolle, Jute, Flachs, Kokosnußfaser, Lederfasern, Haare, Asbest. Als Härtungsmittel lassen sich außer *aliphat. Aldehyden* oder deren Polymeren, auch *Furfurol*, ferner $C_6H_{12}N_4$, *Furfuramid* u. *Phenylendiamin* verwenden. Man mischt die Faserstoffe entweder mit den in A. gel. harzartigen Kondensationsprodd. oder trägt sie in die geschmolzenen Harze unter starkem Rühren ein, oder vermischt *wss. Zellstoffbrei* mit den feingepulverten synthet. Harzen im Holländer, wobei auch Füllmittel, Klebstoffe oder Pigmente zugesetzt werden können. Das innige Gemisch wird dann zu Schichten geformt u. unter Druck auf 135° erhitzt. Vor der Härtung müssen etwaige Lösungsmm. aus den Harz-Faserstoffgemischen entfernt werden. (**Can. P. 239 863** vom 29/7. 1922, ausg. 6/5. 1924. **E. P. 227 216** vom 18/10. 1923, ausg. 5/2. 1925.) Schottl.

John Stogdell Stokes, Huntingdon Valley, übert. von: **Emil E. Novotny** und **Charles J. Romieux**, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Kohlenhydraten.* Man läßt auf Phenole in Ggw. von sauren Katalysatoren Kohlenhydrate, vorzugsweise Polyosen, bei erhöhter Temp. einwirken u. behandelt gegebenenfalls die entstandenen harzartigen Kondensationsprodd. mit $C_6H_{12}N_4$ oder CH_2O nach. — Als Kohlenhydrate eignen sich Holz, Sägemehl, Papierabfälle, Reis- u. Haferhülsen, Kleie, Stroh, Maiskolben, Bagassefaser, Baumwollabfälle, ferner Gummi arabicum, Kirschgummi, Dextrin, Stärke, Rohrzucker oder Steinnußmehl. Z. B. wird reines geschmolzenes *Phenol* mit 5 Teilen 50%ig. H_2SO_4 am Rückflußkühler 1—5 Stdn. unter allmählicher Zugabe von weichem *Sägemehl* erhitzt, dann das überschüssige Phenol abdest., die sirupöse, fl. M. auf ca. 40° abgekühlt u. mit 10—20 Teilen 40%ig. *CH_2O*-Lsg. versetzt. Nach dem Abkühlen erhält man ein festes *Harz*. Dieses kann gemahlen u. mit Füllmitteln versetzt auf

plast. Massen verarbeitet werden oder dient in A. oder Aceton gel. als *Lack*. Das Harz kann auch zum *Leimen* von *Papier* verwendet werden, indem man es in alkal. Lsg. mit Cellulosebrei im Holländer mischt u. auf der Faser durch $Al_2(SO_4)_3$ ausfällt. — Das l. *Harz* kann ferner erst nachträglich mit festem polymerem CH_2O, $C_6H_{12}N_4$ oder *Furfuramid* vermahlen u. durch Erhitzen unter Druck in harte, unl. u. unschmelzbare Prodd. übergeführt werden. (**Can. P. 249 166** vom 10/7. 1922, ausg. 28/4. 1925. **E. P. 208 193** vom 11/8. 1922, ausg. 10/1. 1924.) Schottländer.

Canadian Electro Products Company Ltd., übert. von: **Howard W. Matheson**, Montreal, und **Frederick W. Skirrow**, Shawinigan Falls, Quebec, Canada, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen, Acetylen und Aldehyden.* Die durch Einw. von C_2H_2 auf *Phenole* in schwefelsaurer Lsg. in Ggw. von $HgSO_4$ erhältlichen *harzartigen Kondensationsprodd.* werden mit *Aldehyden* oder deren Derivv. behandelt u. gegebenenfalls durch Erhitzen unter Druck in unl. u. nicht schm. Prodd. übergeführt. — Z. B. wird ein C_2H_2-*Phenolharz* auf 50° erwärmt u. mit k. *Paraldehyd* innig gemischt u. unter starkem Rühren die Temp. durch Außenkühlung auf ca. 35 bis 50° gehalten. Nach $^1/_4$—1 Stde. gießt man die dickfl. M. in Formen u. erhitzt hierin unter Druck auf ca. 100°. Man erhält ein dunkelbraunes, hartes, elast., unschmelzbares u. unl. *Harz*. — Erhitzt man die dickfl. M. für sich auf 50° während 2 Stdn. weiter, so geht sie in ein bei 20—25° erweichendes, brüchiges *Harz* über. Durch Erhitzen auf 70° wird der Erweichungspunkt auf 35—40° erhöht. Erhitzt man auf 100° so erhält man ein bei 50° erweichendes, u. bei 2-tägigem Erhitzen auf 90—95° ein bei 80° erweichendes, in A. ll. *Harz*. Die letzterwähnten Prodd. gehen erst nach Zugabe von $C_6H_{12}N_4$ u. Erhitzen unter Druck auf 135° in unl. u. unschmelzbare Prodd. über. Die l. Prodd. können zu Pulver gemahlen, mit oder ohne Zusatz von Füllstoffen u. Pigmenten, zu Gebrauchsgegenständen geformt u. unter Druck erhitzt werden. Der *Paraldehyd* kann durch CH_2O, *Trioxymethylen, Paraformaldehyd, Furfurol*, das $C_6H_{12}N_4$ durch *Phenylendiamine, Aldehydammoniak, Furfuramid* oder *Äthylidenanilin* ersetzt werden. (**Can. P. 250 294** vom 29/7. 1922, ausg. 2/6. 1925. **E. P. 232 277** vom 18/10. 1923, ausg. 14/5. 1925.) Schottländer.

John Stogdell Stokes, Spring Valley Farms, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Harnstoff und Kohlehydraten.* Man kondensiert Kohlenhydrate, vorzugsweise Polyosen, mit Harnstoff in Ggw. saurer Katalysatoren, gibt $C_6H_{12}N_4$ oder CH_2O zu dem Reaktionsprod. u. erhitzt, gegebenenfalls unter Druck, auf höhere Tempp. — Z. B. wird *Harnstoff* mit trockener, wasserfreier *Maisstärke* u. etwas 50%ig. H_2SO_4 einige Stdn. unter Rückfluß erhitzt, zu der dicken, sirupösen M. $C_6H_{12}N_4$ zugegeben u. diese bei erhöhter Temp. unter Druck gehärtet. Je nach Zeitdauer der Härtung erhält man l. *Harze* oder unl. u. nicht schm. *plast. Massen*. (**E. P. 209 697** vom 11/8. 1922, ausg. 7/2. 1924.) Schottländer.

The British Thomson-Houston Company, Ltd., London, übert. von: **James Gilbert Ernest Wright**, Alplaus, New York, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten.* Die l. Anfangskondensationsprodd. aus mehrwertigen Alkoholen u. mehrbas. Säuren, wie z. B. das durch Kondensation von *Glycin* mit *Phthalsäureanhydrid* erhältliche, unter dem Namen „*Glyptal*" in den Handel gebrachte Prod., werden in Ggw. von fein verteilten Metalloxyden oder Metallen kurze Zeit auf höhere Tempp. erhitzt. — Man löst z. B. *Glyptal* in Aceton oder einem Gemisch aus A. u. Aceton, setzt als Füllmittel Marmorstaub u. als Katalysator durch H_2-Red. von Fe-Oxyden gewonnenes, feinverteiltes Fe zu u. erhitzt das Gemisch 1—2 Min. auf ca. 240°, wobei ein hartes, unschmelzbares *Harz* erhalten wird. Als Katalysatoren können auch feinverteiltes Zn oder die Oxyde des Ca, Mg u. Zn benutzt werden. Durch die Katalysatoren wird die Überführung des Glyptals in die unl. Endstufe wesentlich beschleunigt. (**E. P. 236 591** vom 6/7. 1925, ausg. 26/8. 1925. A. Prior. 5/7. 1924.) Sch.

General Electric Company, New York, übert. von: **James G. E. Wright**, Alplaus, V. St. A., *Harzartige Kondensationsprodukte.* (**A. P. 1 581 902** vom 5/7. 1924, ausg. 20/4. 1926. — vorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

Adolph Bau, Ramsbattom b. Manchester, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd.* Gemische aus einem Phenol, CH_2O, HCl u. einer Aldose werden unter Rühren langsam auf 65—70° erwärmt. — Z. B. werden *Phenol*, 40°/$_0$ig. *CH_2O*, *Glucose* u. HCl, D. 1,160, langsam unter ständigem Rühren auf 65—70° erhitzt, wobei ein dickes Öl ausfällt. Dieses wird mit W. neutral gewaschen u. bei Tempp. unterhalb 55° getrocknet, wobei es in ein in A. l. *Harz* übergeht. Eine äth. Lsg. des Prod. wird durch einige Tropfen konz. H_2SO_4 dunkelrot gefärbt. Das Harz reduziert Fehlingsche Lsg. u. wird beim Kochen mit Alkalien in seine Komponenten gespalten u. gibt dann mit $C_6H_5NH.NH_2$ gelbe Krystalle des *Osazons*. Das Phenol kann bei dem Verf. durch *Rohkresol, Thymol, Carvacrol, Brenzcatechin, Guajacol* oder *Resorcin* ersetzt werden. Die *Harze* finden als *Schellackersatz* Verwendung, sind weniger brüchig als nach anderen Methoden gewonnene *Phenol-CH_2O-Harze*, durchdringen Gewebe u. Filze besser u. liefern glänzendere Polituren als jene. (**E. P. 218 054** vom 30/4. 1923, ausg. 24/7. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Charles Ostrander Terwilliger, Mount Vernon, New York, V. St. A., *Herstellung harzartiger Kondensationsprodukte aus phenolhaltigen Teerölen oder Phenolen, Ketonen und Formaldehyd.* Man kondensiert Steinkohlenteeröle, Kp. 184—300°, zweckmäßig die Fraktion Kp.224—300°, oder isolierte Phenole, wie Phenol, Kresole, Xylenole, Pyrokresole, zwei- u. mehrwertige Phenole, bezw. Phenolalkohole, in Ggw. bas. Katalysatoren mit *CH_2O* oder dessen Polymeren u. einem Keton. — Z. B. wird ein *Teeröl*, Kp. 224—300° durch Dest. von teerigen Bestandteilen u. freiem C befreit. u. hierauf mit *Aceton, Paraformaldehyd* u. in möglichst wenig W. gel. NaOH oder KOH gemischt. Das in einem mit Rückflußkühler versehenen Gefäß befindliche Gemisch wird schwach angewärmt u. die heftig einsetzende exotherme Rk. durch zeitweise Kühlung gemäßigt. Zum Schluß wird noch kurze Zeit bis auf 95° erwärmt. Man erhält ein schmelzbares, l. *Harz*, das bei weiterem Erhitzen in ein unl. aber schmelzbares, u. schließlich in ein unl. u. unschmelzbares *Prod.* übergeht. Zur Überführung der erstgenannten Harze in geformte *Gegenstände*, werden sie mit oder ohne Zusatz von Asbest oder Sägemehl in den Formen unter Druck auf höhere Tempp. (150°) erhitzt. Man kann die l. Harze auch in A., Bzl. oder Aceton gel. als *Lack* verwenden. Die mit den Lsgg. überzogenen Gegenstände werden im Lackierofen ca. 5 Stdn. allmählich ansteigend bis zu 160° erwärmt, wobei der Überzug unl. u. unschmelzbar wird. — Analog verfährt man bei Verwendung eines *Teeröls*, Kp. 184—224° oder eines Gemisches aus *o-* u. *p-Kresol.* Das Aceton läßt sich auch durch *Acetonöle*, der Paraformaldehyd durch $C_6H_{12}N_4$ ersetzen. (**E. PP. 218 277** vom 17/6. 1924, Auszug veröff. 20/8. 1924. A. Prior. 29/6. 1923 u. **218 638** vom 17/6. 1924, Auszug veröff. 27/8. 1924. A. Prior. 5/7. 1923. **F. P. 583 582** vom 27/6. 1924, ausg. 17/1. 1925. A. Priorr. 29/6. u. 5/7. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Diamond State Fibre Company, Elsmere, Delaware, V. St. A., *Harzartige Kondensationsprodukte aus Phenolen.* Kurzes Ref. nach Can. P. 229 396; C. **1924**. I. 1717. Nachzutragen ist folgendes: Man erhitzt z. B. *Phenol* mit *Stärke* u. einigen Tropfen H_2SO_4 10—30 Stdn. unter Rückfluß u. dest. das überschüssige Phenol ab. Es bleibt eine viscose, in A. u. Aceton l. Fl. zurück, die beim Erkalten zu einem schmelzbaren *Harz* erstarrt. Erhitzt man eine alkoh. Lsg. des Harzes mit $C_6H_{12}N_4$, bezw. mit *Anhydroformaldehydanilin, Äthylidenanilin* oder *Dimethylsulfat*, so geht es in ein unl. u. unschmelzbares Prod. über. Das l. Harz dient zum *Imprägnieren* von *Papier, Geweben, Vulkanfiber* oder kann mit feingepulverten Füllmitteln gemischt durch Erhitzen unter Druck auf geformte Gegenstände verarbeitet werden. (**E. P. 221 553** vom 9/6. 1923, ausg. 9/10. 1924. **F. P. 567 315** vom 12/6. 1923, ausg. 29/2. 1924.) SCH.

Konstantin Tarassow, Moskau, Rußland, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd.* Phenol oder dessen Homologen werden zunächst mit Terpentinöl oder anderen Terpen-KW-stoffen in Ggw. von Naphthasulfosäuren bis zur Beendigung der SO_2-Entw. erhitzt u. alsdann mit CH_2O, gegebenenfalls unter Zusatz von Ricinusöl, weiterkondensiert. — Z. B. wird *Phenol* oder *Kresol* mit *Terpentinöl* u. *Naphthasulfonsäure* gemischt, wobei die Temp. auf 75—85° steigt. Hierauf wird ca. 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei eine dicke, harzige, nach SO_2 riechende M. entsteht. Zu dieser gibt man nach dem Erkalten 40%ig. *CH_2O*-Lsg. u. erhitzt bis zum Verschwinden des Aldehydgeruches weiter. Das Endprod., ein schmelzbares *Harz* wird in der Kälte zu einem feinen Pulver verrieben, mit W. u. schließlich mit wss. NH_3 ausgewaschen, getrocknet u. ausgeschmolzen. Es ist in Bzl. u. Toluol l., in A. unl. u. findet als *Ersatz* für *Kopal* u. andere natürliche Harze zur Herst. von *Lacken* Verwendung. — Erhitzt man nach Zugabe des *CH_2O* u. gegebenenfalls von *Ricinusöl* bis zur Entwässerung, gießt die fl. M. in Formen, läßt einige Stdn. bei 30—40° stehen u. erhitzt dann allmählich auf 105—120°, so wird ein unl. hellgraugefärbtes, elast. *Prod.* erhalten, das sich mechan. bearbeiten läßt. (**E. P. 223 636** vom 18/7. 1923, ausg. 20/11. 1924. **F. P. 568 925** vom 21/7. 1923, ausg. 3/4. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

The British Thomson-Houston Company Ltd., London, übert. von: **James Gilbert Ernest Wright**, Alplaus, New York, und **Willard John Bartlett**, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Härtung von leicht löslichen harzartigen Kondensationsprodukten aus mehrwertigen Alkoholen und mehrbasischen Säuren.* Das ll. *Harz* der ersten Stufe aus *Glycerin* u. *Phthlsäureanhydrid* (*Glyptal*) wird, in einem ziemlich hochsd. Lösungsm. dispergiert, bis zur B. von in Aceton swl. Prodd. auf höhere Tempp. erhitzt. — Man löst z. B. *Glyptal* in *Phthalsäurediäthylester* oder *Benzoesäurebenzylester* u. erhitzt einige Zeit auf 210—290°. Hierauf wird die Lsg. in Bzl. gegossen, wobei das *Harz* der zweiten Stufe als weißer Nd. ausfällt. Nach dem Trocknen wird es zu Pulver vermahlen. Es ist dann in Aceton nur ganz langsam l. u. wirkt auf Metalle im Gegensatz zum Glyptal nicht ätzend. Mit oder ohne Füllmittel kurze Zeit auf 180° erhitzt, geht es in das völlig unl. *Endprod.* der dritten Stufe über. Es findet zur Herst. *elektr. isolierender Überzüge* u. *Gegenstände* Verwendung. (**E. P. 235 589** vom 12/6. 1925, ausg. 6/8. 1925. A. Prior. 13/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Paris, *Härtung von leicht löslichen, harzartigen Kondensationsprodukten aus mehrwertigen Alkoholen und mehrbasischen Säuren.* (**F. P. 604 198** vom 4/6. 1925, ausg. 30/4. 1926. A. Prior. 13/6. 1924. — vorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Paris, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd.* Das Verf. beruht auf der Nutzbarmachung der bei der Einw. von CH_2O auf Phenole entwickelten Wärme. Ein geschlossenes mit Rührwerk u. zwei Thermometer versehenes Reaktionsgefäß, das von einer Wärmeschutzmasse umgeben ist, wird mit dem Ansatz von Phenol u. CH_2O beschickt. Das Reaktionsgefäß ist mit einem Rückflußkühler u. dieser mit einem Kondensationsgefäß verbunden. Letzteres enthält ebenfalls ein Thermometer u. ist einerseits durch ein Überfallrohr mit dem Reaktionsgefäß verbunden. Die drei Thermometer sind durch Drähte an ein Registrierwerk angeschlossen, das jederzeit das Ablesen der jeweiligen Reaktionstemp. ermöglicht. Die bei der exothermen Rk. entstehenden Dämpfe gehen durch das Verbindungsrohr in den Rückflußkühler, wo sie sich ganz oder teilweise kondensieren, gehen dann in das Kondensationsgefäß u. fließen dann in das Reaktionsgefäß zurück. Die Rk. läßt sich so in jedem beliebigen Zeitabschnitt unterbrechen. Man kann im Vakuum, unter vermindertem oder gewöhnlichem Druck arbeiten. Die so erhältlichen *Harze* sind sehr rein u. enthalten nur Spuren W. u. nicht kondensierter Ausgangsstoffe. Sie

besitzen einen scharfen F. Beim Erhitzen werden sie zu beständigen, unl. u. nicht schm. Körpern polymerisiert, ohne hierbei flüchtige Verbb. abzuspalten. Die l. Harze u. ihre Polymerisationsprodd. sind durch bemerkenswerte dielektr. Eigenschaften ausgezeichnet. Sie ziehen beim Reiben Papier an u. weisen sowohl w. als k. gegenüber dem Durchschlagen des elektr. Funkens eine hohe Widerstandskraft auf. (**F. P. 588 266** vom 23/9. 1924, ausg. 4/5. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Louis Helm, Paris, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus mehrwertigen Phenolen und Formaldehyd.* Man kondensiert die mehrwertigen Phenole mit CH_2O, mit oder Zusatz ohne von Katalysatoren, in Ggw. von Na-, Ca-, Zn-Salzen der HCl, Salicylsäure oder Benzolsulfosäure. — Z. B. wird *Resorcin* mit 40%ig. *CH_2O*-Lsg. unter Zusatz von HCl oder Anilin, sowie $CaCl_2$ bezw. $ZnCl_2$ in üblicher Weise kondensiert. Durch die Ggw. der erwähnten Metallsalze wird ein Verziehen u. Brüchigwerden der mit den Kondensationsprodd. hergestellten Überzüge oder festen plast. Massen verhindert. Ähnlich wirken auch Zusätze von Na_2CO_3, $MnCl_2$, $Na_2B_4O_7$, Na-Acetat, Na-Formiat, freie CH_3CO_2H oder Benzolsulfosäure. Der CH_2O-Lsg. u. dem mehrwertigen Phenol können vor der Kondensation andere fl. oder pulverförmige Stoffe, wie Glycerin, Phenol, Aceton, Furfurol, Öle, Xanthogenate, Harnstoff, dessen Kondensationsprodd. mit CH_2O, mineral. oder vegetabil. Füllmittel, zugesetzt werden. (**F. P. 602 704** vom 11/12. 1924, ausg. 25/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Ernst Jäck, Bern, Schweiz, *Herstellung von Gegenständen aus harzartigen Phenol-Formaldehydkondensationsprodukten.* Den noch fl. *Phenol-CH_2O-Kondensationsprodd.* werden geschmolzene Naturharze, sowie Füllstoffe zugesetzt, die M. in Gußformen gegossen u. in diesen bei 80—90° gehärtet. — Als Füllstoffe eignen sich Kartoffelmehl, $CaCO_3$, Talk oder Kaolin. Ferne kann man der noch fl. M. einen oder mehrere Farbstoffe zusetzen u. so kostbare Naturhölzer, wie Mahagoni, imitieren. Legt man die Gußform mit Metallfolie oder Metallpulver aus u. gießt die ungefärbte M. ein, so heftet sich die Metallfolie oder das Pulver fest an die M. an. Stellt man hiermit Buchstaben her, so sind diese von wirklichen Metallbuchstaben nicht zu unterscheiden. Durch Behandeln in säurehaltigen Bädern können die Gegenstände dann an der Oberfläche patiniert werden. Die Prodd. lassen sich hobeln, bohren u. wie Holz mechan. bearbeiten u. sind wetterfest, säure- u. ölbeständig. Man kann sie ferner zu Photographie- u. Bilderrahmen, Ornamenten, Knöpfen oder Messerschalen verarbeiten. (**Schwz. P. 107 630** vom 14/1. 1924, ausg. 16/2. 1925. **F. P. 591 637** vom 12/1. 1925, ausg. 11/7. 1925. Schwz. Prior. 14/1. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Resan Kunstharzerzeugungsgesellschaft m. b. H., Wien, *Herstellung von farbigen, durchsichtigen, harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd,* durch Einw. von mehr als 1 Mol. CH_2O auf 1 Mol. Phenol oder seiner Homologen in Ggw. einer schwachen organ. Säure, 1. dad. gek., daß man zu dem Gemisch nach Ausscheidung des Harzes soviel Mono-, Di -oder Trimethylamin oder einer anderen flüchtigen Base zusetzt, daß der Neutralisationspunkt um ein geringes überschritten wird. — 2. dad. gek., daß man zu den noch fl. Harzen während der Dest. nochmals eine geringe Menge einer flüchtigen Base zusetzt. — Je nach der gewünschten Härte des fertigen Prod. mischt man z. B. 1 Mol. *Phenol* mit 1, 2 oder 3 Moll. *CH_2O* u. setzt als Kondensationsmittel eine geringe Menge einer ein- oder mehrbas. Oxycarbonsäure, wie *Salicylsäure,* zu u. erhitzt am Rückflußkühler 8—12 Stdn. bis zur milchigen Trübung des Gemisches. Hierauf setzt man *Dimethylamin* u. gegebenenfalls etwas 1%ig. wss. NH_3-Lsg. zu, kocht 3—5 Min. weiter, läßt erkalten, wäscht mehrmals mit dest. W., unterwirft das feuchte Reaktionsgemisch einer Dest. im Vakuum, bis die M. ganz klar wird, setzt nochmals eine geringe Menge einer flüchtigen Base zu u. dest. wieder im Vakuum, bis nur noch ganz geringe Mengen Fl. übergehen. Das so behandelte *Harz* wird alsdann bei 70—110°, unter oder ohne Druck gehärtet. Man erhält so wesentlich härtere, bruchfestere, lichtechtere, durchsichtigere u. reinere, dem *Bern-*

stein ähnliche Prodd. als bei Verwendung von nur 1 Mol. CH_2O auf 1 Mol. Phenol, D. 1,274—1,287 (die nach üblichen den Verff. erhältlichen *Resole* haben eine D. 1,26, die *Novolake* eine solche von nur 1,27). Das aus 3 Moll. CH_2O u. 1 Mol. *Phenol* erhältliche Harz wird, wie natürlicher Bernstein, beim Reiben mit Tuch elektr. Diese Eigenschaft erhalten die bekannten Harze nur durch nachträgliches längeres Erhitzen des fertig bearbeiteten Gegenstandes, u. auch nur vorübergehend. (**Oe. P. 102 677** vom 4/11. 1921, ausg. 10/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Isidor Pollak und **Erich Möhring**, Wien, Österreich, *Farbige, durchsichtige, harzartige Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd.* (**A. P. 1 475 446** vom 20/4. 1922, ausg. 27/11. 1923. **F. P. 558 507** vom 10/11. 1922, ausg. 29/8. 1923. — vorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

Condensite Company of America, Bloomfield, V. St. A., *Lösliche, schmelzbare und unlösliche und unschmelzbare Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd.* Zu den Reff. nach D. R. PP. 258 250; C. **1913**. I. 1481 u. 307 892; C. **1918**. II. 786 [AYLSWORTH] ist folgendes nachzutragen: Zur Herst. der unl. u. unschmelzbaren *Endprodd.* geht man zweckmäßig von *Phenol-CH_2O-Kondensationsprodd.* aus, die man aus *Phenolen* u. 35%ig. *CH_2O-Lsg.* durch Erhitzen unter Druck auf 150 bis 176° ohne Zusatz eines Katalysators erhalten kann. Rohes Phenol oder Kresol muß vor der Kondensation durch Dest. von bas. metall. Verunreinigungen sowie Mineralsäuren befreit werden. Diese Kondensationsprodd. sind dauernd schmelzbar u. l., also *Novolake.* — Vor der Weiterkondensation mit $C_6H_{12}N_4$ setzt man den l. Harzen *Naphthalin* oder dessen *Derivv.* zu, um die Endprodd. vor dem Härten plast. u. formbar zu machen. Eine ähnliche Wrkg. u. gleichzeitig eine wasserbindende üben Zusätze von *organ. Säureanhydriden*, wie *Benzoesäure-*, *Ricinelaidinsäure-* oder *Phthalsäureanhydrid* aus. (**Oe. P. 99 124** vom 11/2. 1921, ausg. 26/1. 1925. A. Prior. 11/2. 1910.) SCHOTTLÄNDER.

Gustav Brunn, Wien, *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen oder deren Substitutionsprodukten.* Man behandelt die *Phenole* oder ihre Abkömmlinge unter Erwärmen mit *Thioformaldehyd*, *Thioacetaldehyd* oder *Thioaceton.* — Der Thioformaldehyd kann auch während der Kondensation aus NH_4HS u. CH_2O erzeugt werden. — An Stelle der Phenole lassen sich auch *aromat. KW-stoffe*, deren *Cl-*, *Amino-* oder *Sulfosubstitutionsprodd.* oder *Terpentinöl* mit den Thioaldehyden kondensieren. Es werden so *harz-*, *wachs-*, *gerbstoff-* oder *gummiartige Prodd.* von heller Farbe u. hoher Lichtechtheit erhalten. Z. B. wird krystallisiertes *Phenol* mit *Thioformaldehyd*, bei Ggw. oder ohne Kondensationsmittel, auf 100° erwärmt, wobei sich ein gelbes, *harzartiges Prod.* bildet, das durch weiteres Erhitzen auf 160° entwässert wird. — Man kann auch *Phenol* mit NH_4HS u. CH_2O 6 Stdn. oder mehr unter Druck allmählich auf ca. 180° erhitzen, wobei sich aus der Fl. das *feste Harz* ausscheidet, das in üblicher Weise weiter verarbeitet werden kann. ((**Oe. P. 100 564** vom 30/3. 1921, ausg. 25/7. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

British Thomson-Houston Company Ltd., London, übert. von: **Lester Vernon Adams**, Schenectady, New York, V. St. A., *Herstellung von Öllacken aus Harzen der Glyptalreihe.* Harzartige Kondensationsprodd. aus *Glycerin* u. *Phthalsäureanhydrid* der ersten Stufe (Glyptal) werden mit trocknenden Ölen in Ggw. von zwischen 180 u. 200° sd. Lösungsmm. bis zur völligen Dispersion der Harze in dem fetten Öl erhitzt. — Die hochsd. Lösungsmm. dienen als Lösungsvermittler für die an sich in trocknenden Ölen unl. Glyptale. Man erhitzt z. B. *Glyptal* mit *chines. Holzöl* unter Zusatz von *Benzoesäurebenzylester* auf ca. 200° bis zur B. einer gleichmäßigen kolloidalen Lsg. Hierbei gelatiniert das Holzöl bei 100—110°, um dann bei 200° ebenfalls dispergiert zu werden. An Stelle von Holzöl lassen sich andere trocknende u. auch nicht trocknende Öle, wie *Leinöl*, *Perillaöl*, *Sojabohnenöl*, *Ricinusöl* oder *Baumwollsamenöl* verwenden. Der Benzoesäurebenzylester kann durch *Benzylacetat*, *Nitro-*

benzol, Toluidin, Benzylalkohol, Kresol, Anilin, Glykoldiacetat, $C_6H_5NH.NH_2$ oder *Benzoesäure-o-kresylester* ersetzt werden. Nach dem Abdest. des hochsd. Lösungsm. aus der Dispersion hinterbleibt eine dicke, viscose M., die nunmehr in geeigneten flüchtigen Lösungsmm., wie *Solventnaphtha* gel. wird u. zur Herst. *elektr. isolierender Überzüge* Verwendung findet. Nach dem Trocknen im Lackierofen hinterbleibt eine zähe, biegsame Schicht auf dem überzogenen Gegenstand (Draht), die unl. u. unschmelzbar, öl- u. temperaturbeständig ist. (**E. P. 235 595** vom 13/6. 1925, ausg. 6/8. 1925. A. Prior. 13/6. 1924.) Schottländer.

XVIII. Faser- und Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

A. Corbusier, *Übersicht über die Methoden der Wiedergewinnung und der Behandlung der bei der Wollwäscherei abfallenden Nebenprodukte.* Erörterung der hierbei in Betracht kommenden Gesichtspunkte u. Beschreibung der techn. Verff. (Le Cuir Technique **18**. 198—202.) Riess.

Erik Hägglund, *Untersuchungen über die Chemie der Sulfitzellstoffkochung.* IV. (III. vgl. Svensk Kem. Tidskr. **37**. 116; C. **1926**. I. 271.) Nach seiner Theorie verläuft der Sulfitkochprozeß in 2 Stufen: nämlich Addition der SO_2 bezw. des Sulfits an die im Ligninkomplex vorhandenen Äthylengruppen unter B. ligninsulfosaurer Salze u. Hydrolyse der Ligninsulfosäure-Kohlehydratverb. Letztere ist von der $[H^{\cdot}]$ abhängig, die wegen der Begünstigung der Polymerisation der Ligninsulfosäure u. der damit zusammenhängenden Schwarzkochung nicht zu hoch sein darf. Ihre Best. ist also für die Verfolgung des Kochprozesses von großer Bedeutung. Die $[H^{\cdot}]$ hängt ab von der H_2SO_4,H_2SO_3, der Ligninsulfo-, Essig- u. Ameisensäure. Von $[H^{\cdot}]$-Best.-Methoden erwies sich nur die Rohrzuckerinversionsmethode brauchbar. Dazu wurden 15 ccm 10%ig. Rohrzuckerlsg. mit 15 ccm verd. Sulfitlauge (15 : 100) gemischt u. in bekannter Weise die $[H^{\cdot}]$ bestimmt. Aus Verss. mit Ca-, Mg- u. NH_4-bisulfitkochungen zeigte sich, daß die $[H^{\cdot}]$ der Kochlauge zu Beginn der Kochung etwas abnimmt infolge der Addition der SO_2 zu fester Ligninsulfosäure u. mit eintretender Hydrolyse wieder zunimmt, besonders am Schluß der Kochung, wo sie über den Anfangswert der Kochlauge hinausgeht. Mit der $[H^{\cdot}]$ im Zusammenhang steht offenbar der Pentosangehalt des Zellstoffs. Da Cellulose u. Hemicellulose bei der Dest. mit HCl Oxymethylfurfurol geben, gab nur die Methode von Gierisch durch Anwendung von Barbitursäure als Fällungsmittel genaue Resultate. Die Unters. ergab eine Abnahme des Pentosangehaltes von 5 auf etwa 2%. Weiter zeigt der Verlauf der Kochung, daß der Gehalt des Zellstoffs an S bei verschiedenen Kochzeiten gleichgroß ist, der Aschegehalt sich etwa proportional den Äquivalentgewichten der 3 Kationen verhält. Die feste Ligninsulfosäure läßt sich nicht mit verd. Alkali auswaschen. Zum Schluß gibt Vf. noch die Resultate der Analysen der Lauge u. des Zellstoffs an. (Svensk Kem. Tidskr. **38**. 177—92. Abo.) Brauns.

J. R. Katz, *Die Wärmeentwicklung bei der Verquellung und Mercerisation der Cellulose, verglichen mit den Ergebnissen der Absorptionsversuche und der röntgenspektrographischen Messungen.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 125; C. **1926**. I. 3220.) Ein Vergleich der Wärmetönungen, die bei der Quellung der Cellulose in NaOH steigender Konz. auftreten, mit den Viewegschen Absorptionskurven zeigen, daß die Kurve der Quellungswärme 2 Punkte aufweist, die annähernd mit den Knickpunkten der Viewegschen Kurve zusammenfallen, jedoch geht das Kurvenstück zwischen den beiden Punkten bei der Quellungswärmenkurve nicht horizontal wie bei der Quellungskurve, sondern steigt stark an. Diese Wärmetönungen verglichen mit den röntgenspektrograph. Verss., die im Röntgendiagramm bei 10—15%ig. NaOH das Auftreten eines neuen Spektrums u. damit die B. einer neuen Verb. anzeigen, würden dann mit der

Bildungswärme dieser Verb. übereinstimmen. Ob die stärkere Wrkg. der Mercerisierlaugen bei niederer Temp. mit dem positiven Wert der Wärmetönung zusammenhängt, ist, da es sich um einen irreversiblen Prozeß handelt, noch nicht mit Sicherheit zu sagen. Ein Vers. über den Einfluß der Temp. auf die Intensität des röntgenspektrograph. Mercerisierungseffektes zeigt, daß eine gleiche Lauge bei 27° schwächer als bei 18° u. hier wieder schwächer als bei 2° wirkt. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 269—74. Amsterdam.) BRAUNS.

Karl Wolfgang, *Betrachtungen der Acetatseide und ihrer Färbeprozesse.* Vf. schildert den Unterschied zwischen *Nitro-* u. *Acetatseide,* das Quellungsvermögen u. die verschiedenen Färbemethoden der letzteren. (Kunstseide **8**. 209—11.) BRAUNS.

Hermann Stadlinger, *Beiträge zur Prüfung der Nitrokunstseide auf Stabilität.* Die von RISTENPART (Ztschr. f. ges. Textilind. **1925**. 614; C. **1926**. I. 1328) vorgeschlagene verschärfte Stabilitätsprobe zur Prüfung von Nitrokunstseide ist unbrauchbar, da sie auch den Bedingungen der Praxis wegen zu langem u. zu hohem Erhitzen nicht angepaßt ist. Es wird eine Appreturfestigkeitsprüfung beschrieben, bei der die mit 1%ig. Essigsäure vorgesäuertc u. 24 Stdn. bei Zimmertemp. getrockneteNitroseide 15 Min. im Luftbad auf 127° erhitzt wird. Hochwertige Nitroseide verliert dabei 30% seiner Reißfestigkeit, Viscose, ebenso vorbehandelt, nur 7% während Acetat- u. Cu-Seide keine Einbuße erleiden. Das Griffigmachen der Nitroseide mit organ. Säuren sollte in der Praxis möglichst vermieden werden, es ist besonders dann gefährlich, wenn bei dem anschließenden Formen zu lange u. zu hoch erhitzt wird. Die Heermannsche einfache Stabilitätsprobe (LEHNEs Färberzeitung **1913**. 6) auf einfache Lagerfestigkeit behält ihren Wert. Bei der chem. Veredelung der Nitroseide sind starke Säuren zu vermeiden oder es ist nachträglich eine Behandlung mit Alkali vorzunehmen. (Kunstseide **8**. 149—52. 214—17. Berlin-Grunewald.) BRAUNS.

Wood & Pulp Process Ltd., Toronto, Canada, übert. von: **Frederick Knapp Fish, jr.**, San Francisco, Calif., *Behandlung von Pflanzenstoffen für die Papierbereitung.* Man behandelt die pflanzlichen Stoffe mit einer, ein Lösungsm. für die Extraktivstoffe enthaltenden h. Alkalilauge, entfernt dann diese Lauge u. unterwirft die M. einer Behandlung im Vakuum. (**Can. P. 253 564** vom 20/12. 1924, ausg. 8/9. 1925.) OELKER.

Wood & Pulp Process Ltd., Toronto, Canada, übert. von: **The Lumber Securities Corp.**, New York, übert. von: **Frederick Knapp Fish, jr.**, Reno, Nevada, V. St. A., *Papierstoff.* Man behandelt den pflanzlichen Ausgangsstoff mit h., ein flüchtiges Lösungsm. enthaltendem Dampf, um einen Teil der l. Bestandteile zu entfernen u. die unl. zu schmelzen. Danach läßt man überhitztes W., welches flüchtige Extraktivstoffe des Pflanzenstoffes enthält, auf letzteren einwirken u. kocht die M. schließlich mit geeigneten Laugen aus. (**Can. P. 249 174** vom 5/3. 1925, ausg. 28/4. 1925.) OELKER.

Wood and Pulp Process Ltd., Toronto, Canada, übert. von: **Frederick Knapp Fish, jr.**, San Francisco, Calif., *Papierstoff.* Das Ausgangsmaterial wird zunächst entlüftet u. dann wiederholt mit einer Fl. gekocht, welche ein Lösungsm. für die zu entfernenden Extraktivstoffe enthält. (**Can. P. 252 860** vom 22/12. 1924, ausg. 18/8. 1925.) OELKER.

Pierre Carpentier, Paris, *Herstellung eines Glasersatzes. Phenole* werden mit CH_2O in Ggw. bas. Katalysatoren, unter Verwendung eines Überschusses an CH_2O, kondensiert u. entweder in die noch fl. *Kondensationsprodd.* Filme oder Platten aus *Gelatine, Cellophan* oder *Celluloid* beiderseitig eingetaucht, oder man löst die noch weichen synthet. Harze in Essigsäuremethylester u. A. u. zerstäubt die Lsgg. gleichmäßig auf beide Seiten der durchsichtigen Grundlage, worauf man die beiderseitig überzogenen Platten oder Filme in einem Ofen bei mäßig erhöhter Temp. trocknet. —

Z. B. wird *Phenol* oder *Kresol* in Ggw. von NH_3, NaOH oder Na-Salicylat mit 40%ig. *CH_2O*-Lsg. im Überschuß kondensiert, eine Platte aus *Cellophan* oder *Gelatine* auf einem starren Holzrahmen ausgespannt u. das Ganze in die noch fl. *synthet. Harze* eingetaucht. Man nimmt alsdann den Rahmen aus dem Bade u. trocknet die Platte frei aufgehängt im Lackierofen bei 85° bis die Harzschicht unl. u. unschmelzbar geworden ist. Will man eine dickere Schicht erzeugen, so nimmt man den Rahmen vor der völligen Erhärtung aus dem Ofen, taucht ihn erneut in das fl. Harz u. wiederholt die Trocknung im Ofen. — Analog verfährt man bei Verwendung von Platten aus *Cellophan* oder *Celluloid*, die beiderseitig, auf einem starren Rahmen ausgespannt, durch Zerstäubung einer Lsg. der noch weichen Harze in Methylacetat u. A. überzogen wurden. Die völlig durchsichtigen, starren, unverbrennlichen, gegen Dampf u. W. widerstandsfähigen Platten sind wesentlich leichter als gewöhnliche Glasscheiben u. finden vorzugsweise zum Verglasen von *Automobil-* oder *Eisenbahnwagenfenstern* Verwendung. (**F. P. 586 303** vom 27/11. 1923, ausg. 24/3. 1925.) SCHOTTL.

Taylor Laboratories Inc., New York, übert. von: **Edwin Taylor**, Brooklyn, V. St. A., *Elektrolytische Behandlung von Celluloselösungen.* Die Lsg. von Cellulose in ammoniakal. Kupferlsg. befindet sich in einem äußeren Gefäß mit kupfernen Wänden, welche als Kathode dienen. Die Anode (Platin oder Kohle), befindet sich in einer gedrehten Trommel aus porösem, z. B. keram. Stoff, welche teilweise mit verd. Säure oder besser Ammonsalzlsg. gefüllt ist u. in die Celluloselsg. taucht. Während der Elektrolyse schlägt sich die Cellulose auf der Außenwand der Trommel nieder u. wird von dieser durch Messer entfernt u. gegebenenfalls aufgerollt. (**A. P. 1 590 604** vom 21/6. 1924, ausg. 29/6. 1926.) KÜHLING.

Emil Czapek und **Richard Weingand**, Bomlitz, Deutschland, *Hohlkörper aus Viscose und ähnlichen Celluloselösungen.* Man bespült die innere Fläche einer offenen Form mit einer Viscoselsg. u. läßt ein Fällmittel auf die gebildete Schicht einwirken, entfernt den Film in feuchtem Zustande aus der Form, macht ihn unl. in W., wäscht ihn aus u. trocknet ihn nach entsprechender Gestaltung. (**A. P. 1 591 000** vom 1/10. 1924, ausg. 29/6. 1926. D. Prior. 15/10. 1921.) KAUSCH.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Franz Fischer, *Einiges über Ziele und Ergebnisse der Kohlenforschung.* Für die völlige chem. Verarbeitung der Kohle stehen zwei Wege zur Verfügung; der eine besteht in einer gemäßigten oxydierenden Einw. von O_2 bezw. Luft (Ozonisierung, Druckoxydation), der andere in der Einw. von reduzierenden Mitteln wie H_2 oder CO. — Auf dem ersten Weg gelingt es alle Arten von Kohlen vollständig in lösliche organ. Verbb. überzuführen, mit Ausbeuten von 50% des Kohlengewichts. Von diesen Verbb. ist einstweilen erst ein Teil bekannt. Während z. B. magere Steinkohle auf diese Weise 40% nicht flüchtige, organ. Säuren liefert, konnten von diesen mehr als ein Viertel identifiziert werden; es ist unter ihnen, auf Kohle berechnet, rund 12% eines Gemisches von *Benzoesäure* u. *Phthalsäure* erhalten worden; je nach den Arbeitsbedingungen kann man aber auch andere Benzolcarbonsäure, insbesondere die Benzolpentacarbonsäure erhalten. — Mit der Einw. von H auf Kohle will man vor allem ihre Umwandlung in künstliche *Mineralöle* u. in leichte *Motorbetriebstoffe* herbeiführen. — Vorerst erscheint es aber noch zweifelhaft, ob überhaupt die Behandlung fester, also nicht pumpbarer Brennstoffe in Druckapparaten zwecks Umwandlung in erdölartige Prodd. im Hinblick auf die techn. Schwierigkeiten wirtschaftlich möglich sein wird. — Es ist anzunehmen, daß die Verkokung bei tiefer Temp. u. die Umwandlung des Urteers in leichte Motorenbetriebsstoffe die meiste Aussicht auf baldige Verwirklichung hat. (Abhdl.g z. Kenntnis d. Kohle **7**. 257—67. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

Hans Tropsch, *Reduktions- und Hydrierungsversuche an Urteerölen.* Da Schmieröle aus Urteer im Vergleich zu denen aus Erdöl stark ungesätt. Charakter aufweisen,

wodurch ihre Verwendbarkeit sehr beeinträchtigt wird, sind verschiedene Reduktions- u. Hydrierungsmittel geprüft worden, die ohne Katalysatoren wirksam sind, wie elektrolyt. Red., Red. mit Eisessig u. Zinkstaub, Red. mit CO_2 u. H_2. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 138—40. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

Oetken und **Hubmann**, *Das Lurgiverfahren zur Schwelung von Braunkohle.* Die Entwicklungsstufen des Schwelverf. werden beschrieben u. die leitenden Gesichtspunkte aufgezählt, nämlich Erreichung einer hohen Durchsatzleistung, Durchführung des Vorganges bei niedrigster Temp. bei günstigster Wärmewirtschaft in Anlagen von betriebsicherer, ausdauernder Bauart, welche die Trennung von Schwelung u. Trocknung erlauben u. die Erhaltung des Gefüges der Kohlen gewährleistet. Die Apparatur wird beschrieben. (Die Wärme **49**. 455—57.) FRIEDMANN.

Rudolf Krahmann, *Elektrische Bodenuntersuchung, besonders von Erdöl- und Erzlagerstätten.* Vf. beschreibt von den neueren geophysikal. Untersuchungsverf. die „Sonden“ oder „Äquipotentialmethode“, ferner die elektr. Induktionsmethode, welche mit ihren Feststellungen weit größere Tiefen erreicht. Letztere ist am wirksamsten bei den best- u. schlechtestleitenden Lagerstätten, also vornehmlich den Erz- u. Öllagerstätten. (Petroleum **22**. 750—52.) FRIEDMANN.

F. Jacobsohn, *Eine neue Synthese von Erdölprodukten.* Vf. sieht im Berginverf. den Mangel, daß einmal die Kohle auch hier nicht restlos in Öl umgewandelt wird, u. daß ferner nur ein Teil der Berginöle als Treibmittel zu verwenden ist. Von dem neueren einfacheren Verf. von FISCHER u. TROPSCH, bei welchem unter gewöhnlichem Druck aus den Vergasungsprodd. der Kohle wirkliche Erdöl-KW-stoffe erhalten werden, glaubt er, daß die techn. Ausführung des Prozesses keine besonderen Schwierigkeiten bieten kann. (Auto-Technik **15**. 9—12.) FRIEDMANN.

Jacques C. Morrel, Gustav Egloff und **Henny**, *Klopffestes Benzin, erhalten durch Kracken von schweren Smackover Ölen.* Aus dem in einer Dubbsanlage gekrackten *Smackover*-Rohöl resultiert ein *Benzin*, welches die Eigenschaft des „Nichtklopfens“ dadurch erhalten hat, daß sich beim Kracken erhebliche Mengen aromat. KW-stoffe (28,5%) neben ungesätt. (14,7%) gebildet haben sollen. (Petroleum **22**. 778—80.) FR.

Walter Friedmann, *Moderne Gasolingewinnung.* Auf die in den Ver. Staaten zunehmende Verarbeitung auch armer Erdgase auf Gasolin wird hingewiesen; die Vorzüge u. Nachteile der Absorptionsverf. u. Adsorptionsverf. werden auseinandergesetzt. Die Vorteile der Arbeitsweise nach D. R. P. 405 533, C. **1925**. I. 454 werden besprochen; bei dieser handelt es sich um die Dest. von Rohöl unter Verwendung von Erdgas als Abtreibmittel u. um die gleichzeitige Adsorption von den im Gasstrom abtransportierten Mengen leichter KW-stoffe, mit welchem das Erdgas angereichert wird. Durch die Anreicherung mit Komponenten von niedrigem Partialdruck, wie sie die Pentane, Hexane, Heptane des Erdöls vorstellen, wird die Gesamttension im Gasraum herabgesetzt; hierdurch tritt eine erhöhte Adsorption der leicht verdichtbaren Komponenten ein, die zu einer Verarmung des Gasgemisches an solchen Bestandteilen u. somit zu einer Fraktionierung führt. (Petroleum **22**. 739—49.) FR.

Otto Jellinek, *Die Umwandlung der Kohle in Öl.* Nach einem Überblick über den Weltbedarf an Erdölprodd. u. unter Hinweis auf die Überlegenheit der Öle gegenüber der Kohle bzgl. der Energieausnutzung geht Vf. auf die Verss. über aus der Kohle Erdöl zu erzeugen u. beschreibt das Bergiussche Verf., unter Angabe der erzielbaren Ausbeuten an Mineralölen; seine Wirtschaftlichkeit wird nachgewiesen u. mit derjenigen der neuen Benzinsynthese von FISCHER verglichen, zum Nachteil der letzteren. (Umschau **30**. 533—38.) FRIEDMANN.

Franz Fischer, *Die Umwandlung der Kohle in Öle.* Vf. führt aus, daß bei der destruktiven Dest. nur gewisse Bestandteile der Kohle in Öle verwandelt werden; die Grundsätze, nach denen die Tieftemperaturverkokung ausgeführt werden kann,

werden erläutert. Durch Hydrierung kann die Kohle theoret. vollkommen in KW-stoffe umgewandelt werden, tatsächlich tritt aber nur eine teilweise Verflüssigung ein, der Rest der Kohle wird lediglich löslich. — Vergast man Kohle zu Wassergas, so läßt sich das Wassergas durch ein Hochdruckkontaktverf. in synthet. Öle verwandeln — Synthol, welches fast vollständig unter 200° sd. u. als Motorenbetriebsstoff an Stelle von Benzin oder Benzol verwendbar ist. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 287—97. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

Hans Tropsch, *Über die Druckerhitzung von Holzkohle mit Wasser bei hohen Temperaturen.* Der Umsatz der Holzkohle mit H_2O erfolgt nicht einfach nach der Wassergasgleichung, vielmehr bilden sich aus ausgeglühter Holzkohle bei Tempp., die unter ihrer Glühtemp. liegen, mit W. beträchtliche Mengen CH_4. Die einer hohen Temp. ausgesetzte Holzkohle gibt bei der Druckerhitzung nur noch geringe Mengen CH_4. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 107—10. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

Hans Tropsch und **Alexander v. Philippovich**, *Über die künstliche Inkohlung von Cellulose und Lignin in Gegenwart von Wasser.* Die künstliche Kohlebildung, welche BERGIUS in seiner Arbeit „Die Anwendung hoher Drucke bei chem. Vorgängen u. eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle“, Halle a. S., 1913) beschreibt, wird häufig als Beweis für die Abstammung der Kohle von Cellulose herangezogen. Eine Nachprüfung der Bergiusschen Verss. hat ergeben, daß die künstliche Inkohlung von Cellulose, Lignin u. Holz in Ggw. von W., neben der B. von wasserunl. auch erhebliche Mengen wasserlöslich. Abbauprodukte u. flüchtiger saurer u. neutraler Verbb. liefert. Bei BERGIUS fehlen Angaben, daß auch bei Cellulose wasserl. Prodd. entstehen, weiter eine Bemerkung über ätherl. Extraktstoffe. Die neben verkohlten Massen aus Cellulose entstandenen beträchtlichen Mengen von wasserl. Prodd. hat BERGIUS bei der theoret. Auswertung seiner Verss. nicht beachtet. Während nach der von BERGIUS angenommenen Gleichung 46% vom Gewicht der angewandten Cellulose an Inkohlungsprodd. entstehen müßten, erhielten Vff. nur 30% im Durchschnitt. Schließlich hängt die Ausbeute an festen Inkohlungsprodd. in hohem Maße von dem Material ab, aus dem der Autoklav besteht. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 84—102. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

Franz Fischer und **Hans Tropsch**, *Vergleichende Vakuumdestillation von Cellulose, Lignin und entharztem Holz.* Bei der Cellulose wurden etwa 43% eines wasserlöslichen Destillats erhalten, in welchem zufolge seiner opt. Aktivität Lävoglucosan vorhanden war. Auch der wasserlösliche Anteil des Holzteeres war opt.-aktiv, nicht aber der vom Lignin, wodurch die Abwesenheit von Lävoglucosan im Ligninvakuumteer erwiesen ist. — Das Holz nimmt bzgl. der Ausbeute an Teer u. Koks u. der Beschaffenheit der Destillationsprodd. eine Mittelstellung zwischen Cellulose u. Lignin ein. Die vergleichende Vakuumdest. von Cellulose, Lignin u. entharztem Holz ergab, daß das Holz ebenso wie das Lignin alkalilösliche, phenolartige Destillationsprodd. liefert. Die im Ligninvakuumteer vorhandenen Phenole sind nicht durch eine Veränderung des Lignins bei der HCl-Behandlung bedingt. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 181—86. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

Hans Tropsch und **Alexander v. Philippovich**, *Über die Kondensation von Methylalkohol an Kontaktsubstanzen.* Für die Aufklärung des der *Syntholbildung* zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus ist das Verh. des CH_3OH gegenüber Kondensationsmitteln von Interesse, speziell gegenüber den bei dem Syntholprozeß tatsächlich in Betracht kommenden Kontaktsubstanzen. Diese Verss. ergaben die Möglichkeit der B. von höhersdd. Prodd. In fast allen Fällen entstand in geringen Mengen ein terpenartig riechendes Öl. — Bei den Verss. mit Na-Methylat wurde die B. von Methyläther festgestellt, das Reaktionsgas bestand hier fast vollständig aus H_2. Bei allen anderen Verss. enthielt das Reaktionsgas u. a. größere Mengen CH_4. — Die Verss. mit alkalisiertem Eisen lieferten größere Mengen öliger Reaktionsprodd. Die Frage,

ob dieses Öl direkt aus dem CH_3OH entstanden ist oder ob es sich durch die Kontaktwrkg. des alkalisierten Fe aus dem Zersetzungsprod. gebildet hat, kann dahin beantwortet werden, daß eine solche direkte Ölbildung aus CH_3OH möglich ist. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 78—83. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

Hans Tropsch, *Über die höher siedenden Bestandteile von Synthol.* In den höher sd. Bestandteilen des *Synthols* sind viscose Öle in geringen Mengen enthalten, deren Acetylbarkeit auf Hydroxylgruppen schließen lassen; die schwerstflüchtigen Anteile sind fest u. asphaltartig; außerdem konnten noch geringe Mengen einer festen paraffinartigen Verb. festgestellt werden. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 75—77. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

Wa. Ostwald, *Neuzeitliche Spritkraftstoffe.* Kraftspiritus besitzt vorzügliche, klopffreie motor. Eigenschaften, sofern er folgenden Bedingungen entspricht: Er darf keine oder nicht zuviel hochsiedende Bestandteile enthalten; er muß etwa die Hälfte Benzol oder Benzin enthalten, jede Entmischungsgefahr muß ausgeschaltet sein u. er muß korrosionsfest sein. (Auto-Technik **15**. Nr. 13. 7—8.) FRIEDMANN.

Franz Fischer und **Walter Krönig**, *Versuche zur Wertbestimmung von Kohlenstauben.* Die Verss. haben nicht zu einer geeigneten Wertbestimmungsmethode geführt, vielmehr erkennen lassen, daß eine Wertbest. von Kohlenstauben nur erfolgen kann durch eine Versuchsanordnung, die sich aufs engste den Verhältnissen im Großbetrieb anschließt. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 156—63. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

Carl Zerbe, *Versuche zur Erzeugung eines verdichteten Halbkokses auf einer erhitzten Walzenpresse.* Die Verss., Kohle im plast. Zustand durch erhitzte rotierende Walzen durchzuwalzen, haben nicht dazu geführt, einen versandfähigen Halbkoks von guter physikal. Beschaffenheit zu erzeugen. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 164—65. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

G. Baum, *Wie erfolgt die Flammführung beim Flammpunktprüfer.* Die Art, wie die Führung der Flamme beim Flammpunktprüfer zu erfolgen hat, wird klargestellt u. die betreffende Apparatur beschrieben. (Petroleum **22**. 749.) FRIEDMANN.

Fritz Hofmann, Manfred Dunkel, Myron Heyn, Breslau, und **Wolfgang Grote**, Heidelberg, *Brikettieren von Steinkohlenstaub durch stufenweise Pressung*, dad. gek., daß der Steinkohlenstaub zuerst bei niedriger Temp. (bis etwa 350°) vorgepreßt u. daß die erhaltenen Preßlinge dann bei höherer Temp. fertiggepreßt werden. — Das Verf. gibt völlige Sicherheit gegen Explosionsgefahr u. erfordert erheblich geringere Tempp. u. Drucke als die bekannten Verff. (**D. R. P. 431 502** Kl. 10b vom 9/9. 1924, ausg. 8/7. 1926.) OELKER.

Prest-O-Lite Co., Inc., New York, übert. von: **Carles Ness**, Indianopolis, Indiana, *Füllstoff für Behälter für explosible Gase*, bestehend aus dem Gemisch von Gips, W. u. Aceton. Dieses wird in plast. Zustande in die Behälter eingebracht. (**A. P. 1 591 397** vom 24/8. 1925, ausg. 6/7. 1926.) KAUSCH.

Friedrich Jahns, Georgenthal, Thür., *Vergasen von rohen, besonders von schlacken- und wasserreichen Brennstoffen und Ölschiefern in Ringgaserzeugern*, dad. gek., daß die jeweilig als Trocken- u. Schwelschächte arbeitenden Kammern des Ringes mit den aus den Vergasungsrückständen erhaltenen Heißgasen oder mit den Heißgasen einer anderen Kammer des Ringes von außen beheizt werden. (**D. R. P. 431 677** Kl. 24e vom 5/3. 1924, ausg. 20/7. 1926.) OELKER.

Standard Development Co., Delaware, übert. von: **Edgar Milton Clark**, New York, *Destillation von Rohpetroleum.* Rohpetroleum wird durch eingeblasenen Dampf unterhalb der Cracktemp. behandelt, bis ein Brennpech zurückbleibt, das in noch fl. Zustande abgezogen wird. (**A. P. 1 582 123** vom 3/7. 1919, ausg. 27/4. 1926.) KAUSCH.

De Laval Separator Co., New York, übert. von: **Archibald F. Meston**, Poughkeepsie, N. Y., V. St. A., *Reinigen von Petroleumölen.* Man vermischt das Öl unter Rühren u. Aufrechterhaltung einer Temp. von unter 100° F, mit H_2SO_4, läßt den dickeren Schlamm absitzen, trennt das Gemisch von Öl, Säure u. dünnem Schlamm von jenem u. führt es durch eine Trennschleuder, in welcher eine Scheidung des Öles von den übrigen Bestandteilen in kontinuierlichem Strom erfolgt. Den Ölstrom führt man mit einem Entfärbungsmittel zusammen u. unterwirft ihn dann der Filtration. (**Can. P. 252 815** vom 24/1. 1924, ausg. 18/8. 1925.) OELKER.

Wilhelm Buchholz, Trier, *Herstellung und Verarbeitung einer leichten Stampfasphaltmasse* nach Patent 409 944, dad. gek., daß zur schnelleren Erhärtung der M. während der Durcharbeitung ein kleiner Teil Zementbeton in das w. Gemenge geworfen wird. — Der Zusatz verbilligt die Stampfen. (**D. R. P. 431 741** Kl. 80b vom 9/4. 1925, ausg. 16/7. 1926. **Zus. zu D. R. P. 409 944; C. 1925. I. 2184.**) KÜHL.

Gesellschaft für Gas- und Teerverwertung m. b. H., Köln a. Rh., *Herstellung von Kunstasphalt* unter Verwendung von Naturasphalt u. Einblasen von Luft durch die M., dad. gek., daß man Naturasphalt (Trinidad-Epurée) mit Braunkohlenteer oder Petroleumpech oder ähnlichen zähfl. Stoffen unter Zusatz von natürlichen Ölen oder künstlich gewonnenem Öl innig vermischt u. durch dieses Gemisch in bekannter Weise w. Luft unter tüchtigem Umrühren so lange hindurchbläst, bis sich die Kohlenteilchen von dem reinen Asphalt getrennt haben u. leicht zu Boden setzen. — Dem Ausgangsstoff kann auch Cumaronharz zugesetzt werden. Die Erzeugnisse dienen zum Durchtränken keram. Gegenstände. (**D. R. P. 431 742** Kl. 80b vom 8/7. 1924, ausg. 16/7. 1926.) KÜHLING.

B. C. Sellars, Manchester, *Bituminöse Emulsionen,* welche insbesondere zur Straßenbesprengung dienen sollen, werden hergestellt, indem man in einem mit Rührwerk ausgestatteten Behälter *Asphalt,* eine kaust. Alkalilsg. u. vegetabil. Teer mischt, dabei die Mischung auf die Schmelztemp. des Asphaltes erhitzt u. dann die Emulsion unter weiterem Rühren abkühlt. (**E. P. 251 148** vom 24/7. 1925, ausg. 20/5. 1926.) OELKER.

Standard Oil Company, Louisiana, übert. von: **Daniel Roby Weller** und **Louis Link**, Baton Rouge, Louisiana, *Ölverkokung.* Das Öl wird in einer Blase erhitzt, bis eine Temp. von 680—720° F erreicht ist. Man setzt dann die Dest. mit einer Geschwindigkeit fort, daß der verdampfbare Teil des Öles in einer Zeit von nicht weniger als 10 u. nicht mehr als 18 Stdn. völlig verdampft ist. Die Dämpfe werden der fraktionierten Kondensation unterworfen. (**Can. P. 253 558** vom 6/6. 1924, ausg. 8/9. 1925.) OELKER.

George L. Fogler, Tulsa, Oklahoma, V. St. A., *Behandlung von Mineralölen.* Zwecks Abscheidung des W. aus Emulsionen desselben mit Mineralölen, versetzt man die Emulsion in strömende Bewegung, läßt W. von 90—120° F. hinzufließen, erteilt der Mischung eine rotierende Bewegung u. überläßt sie hierauf in einem besonderen Behälter der Ruhe. (**A. P. 1 587 111** vom 17/7. 1923, ausg. 1/6. 1926.) OELKER.

Atlantic Refining Company, Philadelphia, Pa., übert. von: **Ernst M. Johansen**, Fall River, Mass., V. St. A., *Entschwefeln von Mineralölen.* Man unterwirft die schwefelhaltigen Öle der Einw. von Natriumplumbit. (**A. P. 1 587 649** vom 1/5. 1923, ausg. 8/6. 1926.) OELKER.

Kotaro Isomura, übert. von: **Tsuguyoshi Mii**, Yamaguchi-Ken, Japan, *Herstellung von niedrig siedenden Ölen aus schweren Mineralölen.* Die Öle werden in Ggw. eines Katalysators, welcher durch Imprägnieren von Tonerde mit $CaCl_2$ erhalten wird, einem Krackprozeß bei etwa 220° unterworfen. (**A. P. 1 590 640** vom 19/1. 1923, ausg. 29/6. 1926.) OELKER.

Ges. für Wärmetechnik und **A. Ufer**, Bochum, *Reinigung von Ölen.* Man verrührt die Öle mit H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp., fügt W. oder die Lsg. eines Elektro-

lyten, z. B. $(NH_4)_2SO$, hinzu u. neutralisiert noch Abtrennung der Säure u. Säureharze mittels NaOH, Kalkmilch o. dgl. (**E. P. 251 117** vom 21/5. 1925, ausg. 20/5. 1926.) OELKER.

Edward William Green, **Herbert Ogden** und **George Rohdam Unthank**, England, *Ölabscheidung aus solches enthaltendem Wasser.* Das W. wird auf einer großen Oberfläche (Koks) der Luft ausgesetzt. Auf der Oberfläche scheidet sich eine Ölhaut ab, die durch das fließende W. in Tropfen übergeführt wird. (**F. P. 605 318** vom 16/9. 1925, ausg. 25/5. 1926. E. Prior. 29/10. 1924.) KAUSCH.

Oelwerke Stern-Sonneborn Akt.-Ges., Hamburg, *Herstellung von Schmierölemulsionen* unter Benutzung von Kalkwasser o. dgl. als wss. Emulsionsfl., dad. gek., daß einer Mischung aus Braunkohlenteerdestillat u. Kalkwasser o. dgl. wenige Prozente gewisser hochviscoser Erzeugnisse, z. B. *Voltolöle* (durch elektr. Behandlung aus Rüböl oder Ricinusöl o. dgl. hergestellte viscose Öle) zugesetzt werden, wodurch bei entsprechender Durcharbeitung Emulsionen erhalten werden, die sich auch durch längere Erwärmung auf über 50° nicht entmischen. (**D. R. P. 429 551** Kl. 23c vom 21/6. 1922, ausg. 31/5. 1926.) OELKER.

G. Schicht Akt.-Ges., Aussig a. E., *Herstellung von hochviscosen Schmierölen.* Trocknende Öle, welche soweit polymerisiert oder oxydiert sind, daß die Fettsäuren mit zwei oder mehreren Doppelbindungen prakt. verschwunden, die Prodd. aber in Mineralölen noch l. sind, werden auf Tempp. über 200°, vorzugsweise auf 300° erhitzt. — Zur Darst. der Schmieröle mischt man die Prodd. in der Wärme mit Mineralölen. (**E. P. 250 947** vom 24/4. 1926, Auszug veröff. 30/6. 1926. Prior. 14/4. 1925.) OELKER.

Standard Development Co., Delaware, übert. von: **A. E. Becker**, Newark, N. J., *Schmiermittel,* welches durch Erhitzen von 75—95 Tln. *Leinöl* mit 25—5 Tln. *S* auf 430° F. erhalten wird u. bei 300° eine Viscosität von 49 Sek. Sayboldt besitzt. (**A. P. 1 590 800** vom 9/3. 1922, ausg. 29/6. 1926.) OELKER.

United States Graphite Company, Saginaw, übert. von: **Charles W. Adams**, Saginaw, Michigan, *Graphitlager* für Achsen u. dgl., welches aus einer gebrannten Mischung von Petroleumkoks, Graphit u. einer Lsg. von Pech in Bzl. o. dgl. hergestellt ist. (**A. P. 1 589 919** vom 1/2. 1924, ausg. 22/6. 1926.) OELKER.

Robert Henry Schumaker, Long Beach, California, V. St. A., *Holzimprägnierungsmittel.* Man mischt Kreosot, Cu-Resinat oder -Oleat u. den festen Rückstand, der beim Entsäuern von fetten Ölen mit Alkalien zurückbleibt, u. erhitzt bis zur völligen Lsg. der einzelnen Bestandteile. (**Can. P. 253 239** vom 13/6. 1924, ausg. 1/9. 1925.) S.

Malcolm Sparkes, London, England, *Holzimprägnierung.* Man behandelt das Holz zunächst mit einer Lsg. von $CuSO_4$ u. Gallussäure, verdampft das Lösungsm. u. läßt auf die Holzoberfläche gasförmiges oder wss. NH_3 einwirken. (**Can. P. 256 106** vom 12/2. 1924, ausg. 8/12. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Ellis-Foster Company, New Jersey, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, N. J., V. St. A., *Behandlung von Holzteerölen* Man läßt auf die Öle NH_3 u. danach ein Oxydationsmittel einwirken. — Es sollen Prodd. von weniger unangenehmen Geruch erhalten werden, die sich als Lösungsm. für Nitrocellulose, sowie zur Herst. von Anstrichfarben, Firnissen, Lacken etc. eignen. (**A. P. 1 590 156** vom 27/3. 1924, ausg. 22/6. 1926.) OELKER.

Standard Development Company, Delaware, übert. von: **Frank Atherton Howard**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Brennstoff für Motoren,* welcher aus flüchtigen KW-stoffen besteht, denen NH_3 u. Alkoholdämpfe einverleibt sind. — Es soll dadurch das Klopfen der Motoren verhütet werden. (**A. P. 1 589 885** vom 16/8. 1920, ausg. 22/6. 1926.) OELKER.

Walter Edwin Trent, Washington, Col., V. St. A., *Behandlung von kohlenstoffhaltigen Substanzen.* Zur Erzeugung eines fl. Brennstoffs unterwirft man fein pulveri-

sierte Kohle der Dest. bei einer Temp., bei welcher die feinen Kohlenpartikelchen nicht zusammenbacken, u. vermischt dann den Rückstand mit den durch die Dest. erhaltenen Ölen. (**A. P. 1 589 022** vom 27/9. 1924, ausg. 15/6. 1926.) OELKER.

A. P. Mackilligin, Changkat Asa Estate, Tonjoing Malein, Selangor, und **F. Garland**, Ipoh, Perak, Malag States, *Motortreibmittel*, welches aus einer Mischung von 55 l A., 43 l Ä., 0,5 l Pyridin, 0,5 l einer durch Dest. von Rohkautschuk gewonnenen Fl., u. 1 l Petroleum besteht. (**E. P. 251 157** vom 29/8. 1925, ausg. 20/5. 1926.) OEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Motortreibmittel*, welches aus Gasolin mit einem Zusatz von, vorzugsweise, wasserfreiem CH_3OH besteht. — Höhere Alkohole, Ketone, KW-stoffe der Bzl.-Reihe können ebenfalls zugesetzt werden. (**E. P. 251 969** vom 27/4. 1926, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 8/5. 1925.) OELKER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Motortreibmittel*. Der im Hauptpat. angegebenen Mischung werden l. organ. Verbb. eines Metalles oder eines metallähnlichen Elementes, wie z. B. Borsäuremethyl- oder -äthylester, Kieselsäureäthylester, Tetraäthylsilicium, Trikresylphosphat, Zinkoleat, Aluminiumpalmitat etc. sowie event. auch andere organ., Cl, O oder N enthaltende Verbb., z. B. höhere Alkohole, Ketone, Nitroverbb., Amine usw. zugesetzt. (**E. P. 252 018** vom 10/5. 1926, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 8/5. 1925. **Zus. zu E. P. 226 731**; **C. 1925. I. 2134** [F. P. 583 027].) OELKER.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Motortreibmittel*, welches aus Gasolin o. dgl., Eisencarbonyl u. einer in dem Gasolin o. dgl. l., O oder N oder beide enthaltenden organ. Verb. (Methyl-, Äthyl- oder Isobutylalkohol, Ketone, Nitrobenzol, Anilin o. dgl.) zusammengesetzt ist. (**E. P. 252 019** vom 10/5. 1926, Ausz. veröff. 14/7. 1926. Prior. 8/5. 1925. **Zus. zu E. P. 226 731**; **C. 1925. I. 2134** [F. P. 583 027].) OELKER.

Allgemeine Gesellschaft für Chemische Industrie, Deutschland, *Verbesserung von Motortreibmitteln*. Um das Klopfen der Motoren zu verhüten, setzt man den üblichen Motortreibmitteln die niedrig sdd. Teile von KW-stoffen zu, welche man aus diesen durch Extraktion mit fl. SO_2 erhält. (**F. P. 606 473** vom 17/11. 1925, ausg. 14/6. 1926. D. Prior. 27/12. 1924.) OELKER.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

—, *Jahresbericht IV der Chemisch-Technischen Reichsanstalt 1924/25*. Der Bericht umfaßt die Darst. der Unterss. der Anstalt u. der dabei gewonnenen Ergebnisse in den Abteilungen für allgemeine Chemie (*gastechn.*, *schweißtechn.* u. allgemeine chem.-techn. Arbeiten), für *Sprengstoffe* (Explosionen u. Unfälle, Handhabungs- u. Transportsicherheit, amtliche u. gesetzliche Vorschriften, besondere Sprengstoffunterss. techn. u. wissenschaftlicher Art, Prüfungsverff.), für Metallchemie u. *Metallschutz* (Metallkorrosion, Metallschutz durch metall. u. durch nichtmetall. Überzüge, Arbeiten für Behörden u. Industrie), für Physik u. für mechan.-techn. Unterss. (Jahresbericht der Chem.-Techn. Reichsanst. **1924—25**. 1—242. Berlin, Sep. v. Vf.) RÜHLE.

M. Tonegutti, *Die chemische Beständigkeit von Explosivstoffen als additive Eigenschaft*. Vf. untersuchte Gemische stabiler u. unstabiler Nitroglyzerinpulver auf ihre chem. Beständigkeit nach der von TALIANI (Gazz. chim. ital. **51**. I. 184; C. **1921**. IV. 727) abgeänderten Obermüllerschen Methode. Die beobachtete Beständigkeit von Gemischen aus stabilem u. unstabilem Ballistit kommt der errechneten mittleren Stabilität der Komponenten sehr nahe, so daß die chem. Beständigkeit als eine additive Eigenschaft anzusehen ist, wie dies bereits früher von LENZE u. PLEUS (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **14**. 396; C. **1920**. II. 622) u. DE BRUIN (Rec. trav. chim. Pays-Bas [4] **40**. II. 632; C. **1922**. III. 1155) für Nitrocellulose nachgewiesen wurde. Verss. mit Korditpulvern zeigten ähnliche Ergebnisse. Gemische

von Ballistit u. Kordit dagegen ergaben die Stabilität der beständigsten Komponente (Kordit), was Vf. auf eine die Zersetzung verzögernde Wrkg. des im Kordit enthaltenen Vaselins auch auf die weniger beständige Komponente (Ballistit) zurückführt. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **21**. 81—84. Spezia, Zentrallaboratorium der ital. Kriegsmarine.) KAST.

Léopoldo Parodi-Delfino, Italien, *Gelatinieren der Nitrocellulose in nitrierten Pulvern sowie des Celluloids.* Man verwendet *Phthalid* u. seine Homologen zu diesem Zwecke. (**F. P. 605 085** vom 28/10. 1925, ausg. 19/5. 1926. It. Prior. 18/11. 1924.) KAU.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Robert C. Moran**, Woodbury, N. J., *Nitroglucosidsprengstoff*, bestehend aus nitriertem Glucosid u. einem A. (**A. P. 1 583 895** vom 21/1. 1923, ausg. 11/5. 1926.) KAUSCH.

Trojan Powder Company, New York, übert. von: **Walter O. Snelling**, Allentown, Pa., V. St. A., *Sprengstoff*, welcher aus Nitrostärke, einem Sauerstoffträger u. einem Chlorkohlenwasserstoff besteht. — Beispielsweise wird eine Mischung von 75 Teilen Nitrostärke, 20 Teilen Hexachloräthan u. 5 Teilen $NaNO_3$ erwähnt. (**A. P. 1 588 277** vom 16/3. 1921, ausg. 8/6. 1926.) OELKER.

Allen E. Scott, Late of San Francisco, Calif., *Sprengstoff*, welcher dadurch erhalten wird, daß man Pikrinsäure, Alaun, $(NH_4)_2CO_3$ u. $KClO_3$ in W. löst, die Lsg. kocht u. dann abkühlt. Die dabei erhaltenen Krystalle bilden den Sprengstoff. (**A. P. 1 589 237** vom 26/12. 1922, ausg. 15/6. 1926.) OELKER.

Société Française des Explosifs, Frankreich (Seine), *Herstellung von bei niedrigen Temperaturen plastischen Sprengstoffen.* Nitroglycerinsprengstoffen, welche ein oder mehrere Nitroderivv. des Toluols enthalten, werden Nitroderivv. des Xylols einverleibt. Beispielsweise wird folgende Mischung empfohlen: 23% Nitroglycerin, 7% Dinitrotoluol, 7% Dinitroxylol, 60,7% $NH_4 \cdot NO_3$, 0,7% Cellulose u. 1,6% Schießbaumwolle. (**F. P. 606 544** vom 20/2. 1925, ausg. 15/6. 1926.) OELKER.

Atlas Powder Company, Wilmington, Delaw., übert. von: **Carl O. Pratt**, Tamaqua, Pa., V. St. A., *Sprengpulver*, welches aus gewöhnlichem Schwarzpulver, 5—35% Kohlehydraten (Zucker, Cellulose, Glucose, Stärke o. dgl.) u. 1—15% NH_4Cl zusammengesetzt ist. (**A. P. 1 590 393** vom 31/5. 1924, ausg. 29/6. 1926.) OELKER.

E. Merck, Darmstadt (Erfinder: **Bernhard Rapp**, Darmstadt), *Herstellung von Reibmassen.* Man vermengt bekannte Zündstreichmassen, z. B. solche, welche aus amorphem P, Spießglanzpulver u. Quarzmehl bestehen, mit Leinöl u. Siccativ, formt Tafeln aus dieser Mischung u. trocknet sie. — Es werden elast., gegen Feuchtigkeit beständige Zündstreichtafeln von hoher Zündfähigkeit erhalten. (**D. R. P. 430 723** Kl. 78b vom 3/11. 1925, ausg. 21/6. 1926.) OELKER.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

T. Körner, *Beiträge zur Geschichte der Gerberei und Gerbereichemie.* Sigismund FRIEDRICH HERMSTAEDT, der erste deutsche Gerbereichemiker. (Ledertechn. Rdsch. **18**. 59—62. 99—104.) RIESS.

G. Powarnin und **J. Esrochi**, *Über die Änderung der „wahren Durchgerbungszahl" im Prozesse der Gerbung.* Unterss. über die Zusammenhänge zwischen wahrer Durchgerbungszahl (WDZ; nach der A.-W.-Methode) u. anderen Zahlengrößen während des Prozesses der vegetabil. Gerbung zeigen, daß sich der Feuchtigkeitsgehalt des Leders umgekehrt wie die WDZ ändert. Die Zerreißfestigkeit nimmt mit fortschreitender Gerbung ab; die Kurven von Zerreißfestigkeit u. W.-Gehalt laufen parallel. Funktionelle Zusammenhänge zwischen Festigkeit, W.-Gehalt u. WDZ werden vermutet. Schwellung mit H_2SO_4 erhöht die Durchgerbung, vermindert aber die Zerreißfestigkeit des Leders. (Collegium **1926**. 165—76.) RIESS.

Andrea Ponte, *Chemische Kontrolle einer Batterie zur schnellen vegetabilischen Gerbung.* Die Kolonne bestand aus 5 hintereinander geschalteten Bottichen, von denen der erste ein saures Bad, das zweite usw. Gerblsg. von 4, 6,5, 10, u. 17,5° Bé. enthielten. Bottich 4 enthielt frische Lsg., die anderen waren entsprechend nach Durchgang der Häute verd. Der Inhalt der Bottiche wurde ständig nach jedem Arbeitsgange genau untersucht. Die Resultate sind in zahlreichen Tabellen mitgeteilt. Aus diesen läßt sich keine Gesetzmäßigkeit in der Ausnutzung ableiten. Erwähnt sei noch, daß die Häute im Arbeitsgang von Bottich 1—5 passierten. (Bollet. Industria delle Pelli **4**. 157—69. 173—86. 197—207. Mailand.) Grimme.

Vittorio Casaburi, *Die Schwefelkalkbäder.* Sammelbericht über Anwendungsmöglichkeiten von Schwefelkalkbädern bei der Herst. von Sohlleder, Kalbleder (Chrom- u. Gerbsäure), Chevreauleder u. Handschuhleder. (Bollet. Industria delle Pelli **4**. 236—59. Neapel.) Grimme.

Giacinto Baldracco, *Die Messung der Wasserstoffionenkonzentration und ihre Anwendung in der Gerbereichemie.* Vf. bespricht eingehend die Best. von p_H mit der Chinhydronelektrode. Da diese richtige Werte nur bis $p_H = 9$ liefert, in der Gerberei aber oftmals stärker bas. Lsgg. zu untersuchen sind, schlägt er vor, diese mit sauren Lsgg. bekannter p_H auf meßbare Stärke einzustellen. (Bollet. Industria delle Pelli **4**. 227—35. Turin.) Grimme.

Robert Russell, Rhodes, Lancaster, und **Herbert Broomfield**, Stockport, Chester, England, *Wasserdichtmachen und Imprägnieren von Häuten und Fellen.* Man extrahiert aus den Häuten oder Fellen die gesamten l. Fettbestandteile u. N-haltigen Stoffe, mischt Kautschukmilch mit den ausgezogenen Bestandteilen u. imprägniert die vorbehandelten Häute oder Felle mit dem Gemisch. (**Can. P. 256 033** vom 14/11. 1923, ausg. 8/12. 1925.) Schottländer.

Fritz Ullmann, Genf, Schweiz, übert. von: **Hans Benfey**, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zum Enthaaren von Fellen.* Man behandelt die Felle mit einer Äscherfl., bestehend aus einer wss. $Ca(OH)_2$-Lsg., die weniger als 1% NaSH enthält. — Die Hautblößen sind weniger stark geschwellt als bei Verwendung des üblichen Na_2S-$Ca(OH)_2$-Äschers. Auch geben die so gewonnenen Blößen ein helleres, von Fe-Flecken freies Leder. (**E. P. 246 114** vom 17/12. 1925, ausg. 17/3. 1926. D. Prior. 13/1. 1925.) Schottländer.

Société Anonyme Des Anciens Etablissements A. Combe et Fils et Cie., Seine, Frankreich, *Bedrucken, Reservieren und Ätzen von Chromleder.* Das Chromleder wird nach dem Gerben nicht getrocknet, sondern während des Färbens u. Druckens feucht gehalten, man verwendet am besten ein Leder mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 50—70% , um das Feuchtbleiben zu erleichtern, tränkt man das Chromleder mit einer Glycerinlsg., das feuchte Chromleder kann dann mit Farbstoffen, Beizen oder Reserven bedruckt werden, als Reserven kann man eine mit Brtishgum verdickte alkoh. Lsg. von Tannin verwenden, der man saure Farbstoffe oder basische Farbstoffe mit Essigsäure zusetzen kann; zum Ätzen verwendet man verdicktes Hydrosulfit, das mit Farbstoffen, die gegen Hydrosulfit beständig sind, gefärbt werden kann. (**F. P. 601 432** vom 31/7. 1925, ausg. 2/3. 1926.) Franz.

Printed in Germany

Schluß der Redaktion: den 16. August 1926.

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II. Nr. 11. 15. September.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

O. Schlenk, *Die Entdeckung des Anilins vor 100 Jahren.* Kurze Wiedergabe der Entdeckungsgeschichte. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 757—59. Radebeul.) KANGRO.

Ludwig Darmstaedter, *Johann Rudolph Glauber.* Lebensbeschreibung. (Chem.-Ztg. **50**. 585—86.) JUNG.

Hermann Lux, *Die Arten der chemischen Bindung.* Zu den üblichen Bindungsarten — der polaren u. der nichtpolaren — gesellt Vf. noch die halbpolare Bindung u. definiert die drei Arten folgendermaßen: Bei der polaren Bindung werden Elektronen von einem Atom dem anderen völlig abgetreten, bei der halbpolaren sind ein oder mehrere Elektronen des einen Atoms beiden Atomen völlig gemeinsam, bei der nichtpolaren entstammen die gemeinsamen Elektronen zur Hälfte dem einen, zur anderen Hälfte dem anderen Atom. Die halbpolare Bindung ist z. T. elektrostat. Natur, weil das Atom, das die gemeinsamen Elektronen geliefert hat, positiver ist. Die halbpolare Bindung ist anzunehmen bei Moll. mit elektr. Dipolen, bei Halogeniden, die kein Ionengitter bilden (wie BF_3) usw. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 456—62. Bonn, Univ.) BIKERMAN.

Rajendralal De, *Das Phänomen der Valenz.* Vf. setzt die Übertragung eines Elektrons bei der polaren Spaltung einer Verb. u. Bildung des betreffenden Anions in Parallele zum radioaktiven Verschiebungsgesetz von FAJANS & SODDY u. glaubt hierbei eine entsprechende Valenzverschiebung sich vollziehen zu sehen. So geht z. B. bei der B. von NH_4Cl aus $NH_3 + HCl$, wobei ein Elektron des NH_3-Mol. an das Cl tritt, der N aus der 3- in die 5-wertige Form über. — Ähnliche Betrachtungen werden für Verbb. des P, S, O u. B angestellt, auch soll die B. von 3 atomarem Wasserstoff u. den He-Verbb. ähnlich zu interpretieren sein. (Journ. Science Assoc. Maharajah's Coll. Vizianagaram **2**. 114—19. Dacca, Univ. Bengalen.) FRANKENBURGER.

Richard Lorenz und **M. Mannheimer**, *Bemerkungen über das neue Massenwirkungsgesetz.* III. *Zur theoretischen Berechnung der Isotherme.* (II. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150**. 343; C. **1926**. I. 3381.) Stellt man sich das neue Massenwirkungsgesetz explizit ausgedrückt als $y = y(x)$ vor, so ist diese Funktion monoton u. eindeutig. Die Gleichung des neuen Gesetzes läßt sich derart transformieren, daß ihr Bild in das einer Geraden übergeht. (Bei derselben Transformation geht die Isotherme des „idealen" Gesetzes in einen Punkt über.) Mit Hilfe einer Näherungsformel wird auf Grund der aus drei Beobachtungen des Gleichgewichts im System $Pb + CdCl_2 \rightleftharpoons Cd + PbCl_2$ ermittelten Konstanten die Isotherme des neuen Gesetzes berechnet. Diese gibt im Gegensatz zum „idealen" Gesetz die Versuchsergebnisse vorzüglich wieder u. liefert damit die überzeugendste Probe für die Gültigkeit der neuen Formulierung. Die numer. Durchrechnung bestätigt den Schluß, der aus den graph. Darst. der Versuchsergebnisse gezogen werden konnte, daß sich auf der theoret. Kurve ein Wendepunkt befinden muß. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 314—24. Frankfurt a. M., Inst. f. physik. Chemie d. Univ.) LESZYNSKI.

E. Denina, *Verallgemeinerung der Phasenregel und eine spezielle Anwendung auf osmotische, thermo- und elektroosmotische Systeme.* (Vgl. Gazz. chim. ital. **55**. 638 C. **1926**. I. 806.) Als allgemeinste Beziehung zwischen den Freiheitsgraden n eines Systems von φ Phasen wird der Ausdruck $n = P - (M + \varphi)$ abgeleitet, wobei P

die Zahl der variablen Parameter (Drucke, Tempp., elektr. Potentiale, Konzz. etc.) u. *M* die Zahl der „unabhängigen Berührungsstellen" des Systems bedeutet. Die gewöhnliche Form der Phasenregel für Systeme von gleichförmigem Druck u. gleichförmiger Temp. ist ein spezieller Fall dieser Gleichung. Vf. zeigt ihre Anwendung an den Beispielen: Thermoelektr. Ketten, osmot., thermo- u. elektroosmot. Systeme. (Gazz. chim. ital. **56**. 357—65. Turin, R. Scuola di Ingegneria.) Krüger.

Claude Fromageot und **André Mayer**, *Die Oxydationen in heterogenem Medium und ihr landwirtschaftliches Interesse.* Während Oxydationsvorgänge im Boden infolge Tätigkeit von Mikroorganismen am besten bei schwach alkal. Rk. verlaufen, gehen physikochem. Oxydationen am besten in saurer Lsg. vor sich. Vff. haben letztere eingehend studiert u. dabei festgestellt, daß sowohl physikal. Wrkgg. (Oberflächenabsorption) wie auch chem. Rkk. beeinflußt durch katalyt. oder chem. Rkk. von Schwermetallverbb. für die Oxydationsvorgänge in Frage kommen. Steigerung der Temp. um 10° verdoppelt den Grad der Oxydation, letztere ist außerdem fast proportional der O_2-Konz. Je weniger eine organ. Verb. absorbiert wird, desto intensiver ist ihre Oxydation. Je saurer das Medium, desto stärker die Oxydation. — Die Verss. wurden invitro vorgenommen mit Kohle als Absorptionsmittel bezw. O_2-Überträger. (Ann. science agronom. **43**. 118—31.) Grimme.

Siegfried Skraup und **Moses Eisemann**, *Über Halochromie.* III. *Dichten einiger Molekülverbindungen.* (II. vgl. Liebigs Ann. **431**. 342; C. **1923**. III. 1463.) Es werden an einer Reihe von Verbb. die beim Zustandekommen halochromer Mol.-Verbb. auftretenden Volumenänderungen bestimmt, indem ihre u. ihrer Komponenten DD. gemessen u. die Mol.-Volumina berechnet werden, u. die Resultate in Tabellenform angegeben. Es zeigt sich, daß Kontraktionen wider Erwarten relativ selten, Dilatationen dagegen häufig zu finden sind. Eine Prüfung der Beziehungen zwischen den Volumenänderungen u. der Beständigkeit der betreffenden Mol.-Verbb. ergab keinerlei Gesetzmäßigkeit; eigentümlicherweise bilden sich gerade die beständigsten Komplexe unter Dilatation. — In der Reihe Trinitrobenzol, -toluol, -xylol usw. scheinen Regelmäßigkeiten vorhanden zu sein; es nimmt bei den Mol.-Verbb. mit Aminen u. Indol die Kontraktion ab bezw. die Dilatation zu, bei den KW-stoffen umgekehrt. Bei der Pikrinsäure ist dieser Unterschied zwischen KW-stoffen u. bas. Komponenten völlig verschwunden. — In der Reihe Trinitrobenzol usw. bis Trinitromesitylen nimmt merkwürdigerweise das Mol.-Vol. um einen jedesmal größeren Betrag zu. — Das Vorhandensein von Volumenänderungen bei der B. organ. Mol.-Verbb. modifiziert die Pfeifferschen Regeln über die dabei auftretenden Farberscheinungen, denn es zeigen z. B. die Kombinationen von α-Naphthylamin mit Trinitrobenzol bezw. -toluol das gleiche Rot, jedoch recht verschiedene Volumenänderungen, so daß also die (weniger kontrahierte) Trinitrotoluolverb. als stärker gefärbt zu gelten hätte, wie überhaupt Trinitrotoluol — entgegen den Pfeifferschen Regeln — farbstärkere Kombinationen geben kann. — Die B. der Verb. Chinon + 1 Brenzcatechin vollzieht sich unter stärkerer Kontraktion als die der Verb. Chinon + 2 Brenzcatechin, woraus sich ergibt, daß die starke Kontraktion nur bei Vereinigung des 1. Brenzcatechin Mols mit Chinon auftritt u. das 2. Mol. unter Abschwächung der Erscheinung mit seinem n. Vol. in den Komplex eintritt.

Versuche. Für die D.-Bestst. wurde das Volumenometer von Oberbeck mit einigen Abänderungen benutzt. — Die Verbb. werden nach Dimroth u. Bamberger (Liebigs Ann. **438**. 67; C. **1924**. II. 461) u. anderen synthetisiert. *Trinitrobenzol-α-naphthylamin* aus Eg., D. 1,59. — *Trinitrobenzol-β-naphthylamin* aus Bzl. oder Eg., D. 1,76. — *Trinitrobenzol-p-toluidin* aus Toluol, D. 1,43. — *Trinitrobenzolanthracen*, D. 1,37. — *Trinitrobenzolacenaphthen* aus A., D. 1,43. — *Trinitrobenzolnaphthalin* aus A., D. 1,33. — *Trinitrobenzolindol* aus A., D. 1,50. — *Trinitrobenzol-α-nitronaphthalin* aus A., D. 1,52. — *Trinitrobenzol-α-naphthol* aus CCl_4, D. 1,50. — *Trinitrobenzol-β-naph-*

thol aus CCl_4, D. 1,55. — *Trinitrotoluol-α-naphthylamin* aus Chlf., D. 1,51. — *Trinitrotoluol-β-naphthylamin* aus Eg. oder CCl_4, D. 1,52. — *Trinitrotoluol-p-toluidin* aus Toluol, D. 1,41. — *Trinitrotoluolanthracen*, $C_{21}H_{15}O_6N_3$ aus CCl_4 vom F. 162°, D. 1,39. — *Trinitrotoluolacenaphthen* aus A., F. 109°, D. 1,42. — *Trinitrotoluolnaphthalin* aus A. F. 96,5°, D. 1,50. — *Trinitrotoluolindol* aus A., F. 121°, D. 1,48. — *Trinitrotoluol-α-naphthol* aus CCl_4, D. 1,50. — *Trinitrotoluol-β-naphthol*, D. 1,38. — Zur Feststellung der Existenzmöglichkeit von Verbb. mit Trinitroxylol u. -mesitylen wurden als Vorverss. einige Schmelzproben angestellt. *Trinitroxylol-α-naphthylamin*, D. 1,45. —*Trinitroxylolindol* aus Lg., F. 126°, D. 1,40. — Verbb. von Trinitromesitylen mit Indol u. α-Naphthylamin ließen sich nicht gewinnen. — *m-Dinitrobenzolnaphthalin*, D. 1,29. — *Styphninsäuredibenzyl*, D. 1,60. — *Pikrinsäure-α-naphthylamin* aus A., D. 1,45. — *Pikrinsäure-β-naphthylamin* aus A., F. 196°, D. 1,53. — *Pikrinsäureanthracen*, D. 1,43. — *Pikrinsäureacenaphthen*, D. 1,51. — *Pikrinsäurenaphthalin*, D. 1,42. — *Pikrinsäureindol* aus A. oder Bzl., D. 1,53. — *Pikrinsäurestilben*, D. 1,61. — *Pikrinsäuredibenzyl*, D. 1,57. — *Pikrinsäure-o-bromanilin*, D. (rot) 2,10, D. (gelb) 1,93. — *Chinhydron*, D. 1,35. — *Chinon + 1 Brenzcatechin*, D. 1,47, *Chinon + 2 Brenzcatechin*, D. 1,44. (Liebigs Ann. **449**. 1—14. Würzburg, Univ.) W. Wolff.

Karl Lauch und **Walter Ruppert**, *Ein neues Verfahren zur Herstellung durchsichtiger, frei ausgespannter Metallhäutchen.* Vff. beschreiben eine neue, zur Herst. äußerst dünner Metallhäutchen geeignete Methode. Das betreffende Metall wird mittels Kathodenzerstäubung auf hochglanzpolierte NaCl-Krystallplatten niedergeschlagen u. dann der Krystall in W. weggelöst. Vff. beschreiben die Methode im einzelnen; sie bietet gegenüber der, mit elektrolyt. Abscheidung arbeitenden Müllerschen Methode Vorteile wie kürzere Dauer, einfachere Handhabung, Erzielung noch dünnerer Häutchen, bis zu 5 $\mu\mu$ Dicke. Bei dem Verf. wird gleichzeitig konzentr. um das dünne Häutchen eine ringförmige, zum Halten u. Einspannen der Folie dienende „Nutzschicht" erzeugt. Es gelingt, von *Ag, Au, Pt, Ni* u. *Cu* Folien von 40—50 $\mu\mu$ Dicke u. 3—4 cm Durchmesser zu erzeugen. Vff. beschreiben einige Anordnungen zum Einspannen u. Halten der Folien. Die Dicke wurde mittels einer opt. Methode bestimmt; das Gefüge der Häutchen ist noch feiner als dasjenige chem. Niederschläge. (Physikal. Ztschr. **27**. 452—54. Leipzig, Phys. Inst. d. Univ.) Frankenburger.

S. J. Wright, *Die Verformung von Metall-Einkrystallen.* Vf. erörtert die B. des keilförmigen Bruches, welcher bei dem Zerreißen von Metalleinkrystallen entsteht, u. die Größe des dabei gebildeten Keilwinkels. (Nature **117**. 891—92. London.) Lüder.

M. Georgieff und **E. Schmid**, *Über die Festigkeit und Plastizität von Wismutkrystallen.* Vff. stellen fest, daß die plast. Dehnung von Bi-Krystallen durch Gleitung entlang einer (111) Fläche in der [101] Richtung vor sich geht. Es sind dies die dichtest belegte Ebene u. Kante des Bi-Gitters. Das Zerreißen von Bi-Krystallen im ungedehnten Zustand ist an die Erreichung einer krit. Normalspannung senkrecht zur Spaltfläche (111) von 324 g/qmm geknüpft. Die Reißfestigkeit ist somit wesentlich Orientierungsfunktion. Zwischen —80 u. +20° ist diese Grenznormalspannung von der Temp. unabhängig. Der Beginn deutlicher plast. Dehnung (Streckgrenze) von Bi-Krystallen ist an die Erreichung einer bestimmten krit. Schubspannung in der Gleitfläche gebunden. Von 20—200° sinkt diese Grenzschubspannung linear von 221 g/qmm auf 101 g qmm um dann nahe bis zum F. konstant zu bleiben. Aus der Tatsache, daß für die als Hauptgleit- u. Spaltfläche des Bi-Krystalls auftretende (111) Fläche im ungedehnten Zustand eine nicht überschreitbare Grenznormal- u. Grenzschubspannung existiert, folgt, daß der Umstand, ob ein Bi-Krystall dehnbar oder spröd ist, von der Lage des Krystallgitters im Drahte abhängt. Aus den numer. Werten der krit. Spannung ergibt sich, daß bei Steigerung der Belastung für Winkel zwischen Gleitrichtung u. Längsrichtung $> 55° 42'$ Zerreißen ohne vorherige plast. Dehnung, für Winkel $< 55° 42'$ dagegen plast.

Dehnung eintreten müßte. Die Verss. sind hiermit in Übereinstimmung. (Ztschr. f. Physik **36**. 759—74. Hamburg/Frankfurt.) FRANKENBURGER.

W. G. Burgers, *Unvollkommene Krystallisation von gewöhnlichem Campher.* Als weiteres Beispiel für die unvollständige Krystallisation (vgl. A. MÜLLER, S. 527) führt Vf. den gewöhnlichen *d-Campher* an, bei dem diese Erscheinung noch viel ausgeprägter ist als bei der Behenolsäure. Die untersuchten Krystalle waren durch langsame Sublimation bei Zimmertemp. erhalten worden u. bestanden aus dünnen hexagonalen Platten. Mit dem Bragg-Spektrometer wurden jedoch immer nur 3 Reflexionen beobachtet, die an $\{11\bar{2}0\}$ fehlte bei allen Aufnahmen. Alle Aufnahmen zeigten nur relativ kleine Flecke, die mehr oder weniger konzentr. um den Mittelpunkt verteilt waren. Die den 3 anderen Ebenen entsprechenden Flecke wurden an den zu erwartenden Stellen gefunden,außerdem noch solche, die keine bestimmte Zuordnung zum Krystall zuließen. Lauephotogramme bestätigten ebenfalls, daß die als einheitlich angesehenen Krystalle nur Konglomerate von Krystallen waren. Für Pulveraufnahmen konnte kein richtiges Pulver erhalten werden. Die Unvollkommenheit der Krystallisation rührt wahrscheinlich von Temp.-Änderungen während des Krystallwachstums her. (Nature **118**. 116—17. Davy Faraday Research Lab.) JOSEPHY.

E. Wilke, *Beiträge zur Theorie der konzentrierten Lösungen.* (Vgl. WILKE u. KIENINGER, Ztschr. f. physik. Ch. **116**. 215; C. **1925**. II. 1587.) Vf. versucht, die Abhängigkeit der EK. einer H_2-Elektrode von der $[H^{\cdot}]$ der hoch konz. Lsgg. zu erklären, indem er statt der Gleichung $p\,v = RT$ auf die Ionen die van der Waalsche Gleichung anwendet u. die Größe a aus den interion. Kräften nach GHOSH (Ztschr. f. physik. Ch. **98**. 211; C. **1921**. III. 1052) berechnet. Für die Konzentrationsabhängigkeit der EK. von Chlorelektroden wird, da diese Abhängigkeit sich bei fortschreitender Konzentrierung mehrmals sprunghaft ändert, angenommen, daß die in der Lsg. gitterartig verteilten Cl-Ionen ihre Voll. sprunghaft von einem höheren zu einem niedereren Quantenzustand ändern u. daß die bei diesen Kontraktionen frei werdende Energie sich zur Energie des Elektrodenvorganges addiert, dadurch die EK. beeinflussend. — Die Löslichkeit der Salze wird mit Raumerfüllung durch ihre Ionen in Beziehung gebracht, ebenso wird der Zusammenhang zwischen dem osmot. Druck u. dem Quantenzustand des Ions, sowie zwischen den opt. u. aus der Beweglichkeit gefolgerten Ionenradien erörtert. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 401—28. Heidelberg, Univ.) BKM.

Susumu Miyamoto, *Über die Übertragung aktiver Zustände und den Mechanismus katalytischer Wirkung.* Vf. weist auf das Tatsachenmaterial hin, das die B. aktiver Moleküle u. Atome belegt; vor allem werden opt. Anregungsvorgänge erwähnt. In Zusammenhang hiermit bringt Vf. die Kenntnisse über die Notwendigkeit der Existenz aktivierter Molekeln, die aus der Diskussion chem. Reaktionsgeschwindigkeiten sich ergeben. Katalysatoren sollen dadurch gekennzeichnet sein, daß sie die Übertragungsvorgänge der Aktivierungsenergien auf die Reaktionspartner in günstigem Sinne beeinflussen. Auch indizierte Rkk., Nachleuchterscheinungen bei Fluorescenz, die Assimilation u. a. werden mit diesem Gedankengang verknüpft. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **4**. 257—61.) FRANKENBURGER.

G. R. Levi und **R. Haardt**, *Katalytische Wirkung der Metalle der Platingruppe und ihre Teilchengröße.* II. (I. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 91; C. **1926**. I. 2529.) Untersucht wurden 1. Palladiumschwarz von POULENS; 2. Palladiumschwarz aus $PdCl_2$ u. Hydrazinhydrat; 3. Palladiumschwarz aus PdC_2 u. Na-Formiat in der Kälte; 4. Palladiumschwamm; 5. Rhodiumschwarz; 6. Iridiumschwarz; 7. Rutheniumschwarz aus. N_2H_4; 8. Rutheniumschwarz aus $RuCl_3$ u. Al in der Kälte; 9. Osmiumschwarz aus Alkaliosmiat u. N_2H_4; 10. Osmium durch Red. von OsO_4 mit organ. Substanz. Die Verss. ergaben, daß die Metalle der Pt-Gruppe in der Form des „Schwarzes" eine Teilchengröße haben, welche mit der kolloidaler Metalle vergleichbar ist. Die kub. Metalle zeitigten bei der röntgenphotograph. Unters. folgende Teilchen:

größe: Pt 4,80—11,27 $\mu\mu$; Pd 4,98—11,10 $\mu\mu$; Rh 2,20 $\mu\mu$; Ir 1,60 $\mu\mu$, die hexagonalen Metalle Ru 1,92—2,27 bezw. 3,06—3,61 $\mu\mu$; Os 1,70 bezw. 2,70 $\mu\mu$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 215—23. Mailand.) GRIMME.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

A. Smits, *Einige Bemerkungen in bezug auf eine Äußerung in der Abhandlung von F. Haber, J. Jaenicke und F. Matthias. Über die angebliche Darstellung „künstlichen“ Goldes aus Quecksilber.* Vf. wendet sich gegen die Bemerkung in der Arbeit von HABER, JAENICKE u. MATTHIAS (S. 860), daß das vom Vf. zu den Transmutationsverss. (vgl. Nature **117**. 13; C. **1926**. I. 824) benutzte Pb unrein gewesen sein könne u. das gefundene Hg von Anfang an enthalten haben könne. Nicht nur das untersuchte Pb, sondern auch die zur Konstruktion der Lampe benutzten Materialien, der Quarz, Stahl u. Kohle, hatten sich vor der Benutzung sowohl spektroskop. als auch chem. als frei von Hg bewiesen. — Bei der Umwandlung des Pb ist nach Ansicht des Vfs. die Art der Entladung von ausschlaggebender Bedeutung, denn es ist dem Vf. mit einer etwas modifizierten Lampe nicht möglich gewesen, positive Ergebnisse bei seinen Umwandlungsverss. zu erzielen (vgl. S. 158); mit einer Lampe von möglichst genauer Konstruktion wie die ursprüngliche wurde wieder das Auftreten von Hg-Linien, doch nicht so stark wie früher u. nach viel längeren Perioden, beobachtet. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 269—72. Amsterdam, Univ.) JOSEPHY.

Vikt. Vojtěch, *Die äußere Atomstruktur und photochemische Reaktionen.* Zusammenfassender Vortrag. (Chemické Listy **20**. 304—13. Prag.) ANDRUSSOW.

Umberto Crudeli, *Über die Modelle des Heliumatoms.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **1**. 371; C. **1925**. II. 3.) Rutherford-Bohrsche Dreiecksysteme als Modelle des neutralen *He*-Atoms. Mathemat. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 666—72.) KRÜGER.

Franco Rasetti und **Enrico Fermi**, *Über das rotierende Elektron.* Diskussion der Theorie des rotierenden Elektrons im Anschluß an UHLENBECK u. GOUDSMIT (Naturwissenschaften **13**. 953; C. **1926**. I. 2650.) (Nuovo Cimento **3**. 226—35.) KRÜGER.

J. Karsanowsky, *Die Elektronenaffinität des Wasserstoffs.* Da es infolge der unklaren Vorstellung von dem Atommodell nicht möglich war, die Elektronenaffinität mit Hilfe der Bohrschen Theorie aus dem Energieunterschied zwischen dem Wasserstoffatom u. dem Wasserstoffanion zu berechnen, versucht es Vf. durch Ermittelung der Gitterenergie des Hydrides sein Ziel zu erreichen. Vf. versucht zunächst die Gitterenergie mit Hilfe des Born-Haberschen Kreisprozesses zu berechnen, das Ergebnis ist infolge der ungenauen Daten, die man von den Hydriden besitzt, nicht zu verwerten. Er bestimmt die Gitterenergien der Alkalihalogenide noch einmal u. untersucht daran, wie sich das Abstoßungspotential bei Ersatz eines Kations mit Achterschale durch ein solches mit Zweierschale, wie es das Li ist, ändert. Bei diesen Betrachtungen wurden die Molekularvoll. berücksichtigt; es ergab sich der bisher nur wenig belegte Satz, daß die Gitterenergie eines Alkalihydrids nahezu gleich der Gitterenergie eines Alkalihalogenids von gleichem Molekularvol. u. gleichem Gittertypus ist. Die Gewinnung der noch notwendigen Daten wird in seinen experimentellen Einzelheiten beschrieben, besonders die Best. der D. der Hydride. Aus diesen Daten werden die Gitterenergien von LiH, CaH_2, BaH_2 ermittelt u. in Anschluß an vorher erwähnte Überlegungen die Elektronenaffinität des Wasserstoffs zu —22 kcal berechnet. Eine theoret. Betrachtung liefert neue Stützen für diesen Wert, u. zwar aus den Ionengrößen u. den Hydratationswärmen, auch für den negativen Wert wird eine Erklärung gebracht. (Ztschr. f. Physik **38**. 12—21. Moskau, Karpow-Inst. f. Chemie.) HAASE.

A. Ferrari, *Vergleichung der Durchmesser von Ionen gleicher Elemente aber mit verschiedener Wertigkeit.* Exakte Messungen ergaben, daß die vierwertigen Mn- u. Pb-

Ionen merklich kleiner sind als die zweiwertigen. Es wurden bestimmt: Pb^{II} 3,80 Å; Pb^{IV} 3,10 Å; Mn^{II} 2,95 Å; Mn^{IV} 2,50 Å. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 275 bis 277. Mailand.) Grimme.

L. Vegard, *Resultate der Krystallanalyse.* Sehr ausführliche Beschreibung u. Besprechung der röntgenograph. Strukturbest. der Krystalle von *Anatas, Zirkon, Rutil, Cassiterit, Scheelit* ($CaWO_4$) u. *Powellit* ($CaMoO_4$). In der sehr ausführlichen Abhandlung ist die Besprechung der Strukur auf Grund der experimentellen Messungen, die Symmetrie der Raumgitter, die Abstände u. vermutlichen „Radien" der in ihnen enthaltenen Atome bezw. Ionen ausführlich beschrieben. (Philos. Magazine [7] **1**. 1151—93. Oslo, Univ. Physikal. Inst.) Frankenburger.

W. Lawrence Bragg, **C. G. Darwin** und **R. W. James**, *Die Intensität der Reflexion von X-Strahlen durch Krystalle.* Vff. fassen die bisherigen, aus den Arbeiten der mit diesen Problemen beschäftigten Forscher zu gewinnenden Kenntnisse über die Gesetzmäßigkeiten zusammen, welche die Intensität der an Krystallgittern gebeugten Röntgenstrahlung beherrschen. Die, noch nicht völlig geklärten Beziehungen lassen erkennen, daß die Intensität der abgebeugten Strahlung von verschiedenen Faktoren abhängt, nämlich 1. der Amplitude des von einem Einzelatom abgebeugten Strahls bestimmter Richtung, 2. dem Temp.-Einfluß, der infolge der Wärmebewegung der Atome auftritt u. 3. der gegenseitigen Interferenz der abgebeugten Einzelstrahlen, die je nach der Art des Krystallgitters u. der Anordnung der Einzelteilchen desselben in verschiedener Weise auftritt. Erst nach völliger Klärung der Faktoren 2. u. 3. können die Gesetzmäßigkeiten klar erkannt werden, welche für die Abbeugung der X-Strahlen am Einzelatom maßgebend sind, aus welchen Rückschlüsse auf die Elektronenkonfiguration dieser Atome zu ziehen wären. Es zeigt sich nun, daß die bisher röntgenograph. untersuchten Krystalle sich in Hinblick auf Faktor 3 verschieden verhalten, indem nämlich einerseits der Fall eines völlig homogenen, aus ununterbrochen sich fortsetzenden Raumgitterpartien bestehenden Krystalls äußerst selten, dagegen diejenige eines aus kleinen Krystallpartikeln bestehenden, mosaikartig aufgebauten Krystallgebildes sehr häufig ist. Wie Mathemat., insbesondere von Ewald ausgeführte Betrachtungen zeigen, geht im ersteren Fall eines „ideal vollkommenen" Krystalls der sogen. Strukturfaktor in der 1. Potenz, im letzteren Fall eines unvollkommenen Krystalls im Quadrat in die Formel für die Intensität der abgebeugten Strahlung ein; je nachdem, ob der experimentelle Befund mehr für diese oder jene Formulierung spricht, können Folgerungen bzgl. des Aufbaus der untersuchten Krystalle gezogen werden. *Steinsalz, Flußspat* u. *Baryt* gehören offenbar zu dem unvollkommenen Typ, während *Calcit* eine Mittelstellung einnimmt. (Philos. Magazine [7] **1**. 897—922. Manchester, Edinburgh, Univ.) Frankenburger.

R. Schlapp, *Die Reflexion von X-Strahlen an Krystallen.* Vorwiegend mathemat. Abhandlung, in der das Hauptphänomen der Reflexion der Röntgenstrahlen an vollkommenen Krystallen auf Grund der elektromagnet. Theorie des Lichtes in kontinuierlichen Medien behandelt ist. Die Ergebnisse geben Aufschluß über den Einfluß von Polarisierung, Krystallstruktur u. Temp. auf die Intensität der Reflexion, wobei es sich ergibt, daß diese Werte gleich den Quadratwurzeln der Werte sind, die aus einer einfacheren Theorie sich ergeben, bei der gegenseitig unabhängige Abbeugung der Strahlung an den einzelnen Gitterebenen angenommen wird, ein Resultat, das mit Ewalds neuerem Befund (Physikal. Ztschr. **26**. 29; C. **1924**. II. 2818) übereinstimmt. (Philos. Magazine [7] **1**. 1009—25. Edinburgh, Univ.) Frankenburger.

Otto Berg, *Über neue Beobachtungen bei der Reflexion von Röntgenstrahlen am Krystallgitter.* Nach Versuchen mit **H. Beuthe**, **R. Klein** u. **H. Th. Meyer**. (Vgl. S. 176.) Vff. beobachten auf dem Grunde des kontinuierlichen Röntgenspektrums helle Linien, die nicht durch Emission oder Absorption, sondern durch das auflösende Krystallgitter erzeugt werden. Aus Unterss. der Verschiebung dieser Linien bei Drehung

des Krystalls ergibt sich, daß in „bestimmten ausgezeichneten" Ebenen verlaufende Strahlen bei der Reflexion geschwächt austreten. Allen ausgezeichneten Ebenen entsprechen mehrere, gleichzeitig reflektierende Netzebenen, die durch die mehrfache Reflexion Teilung des reflektierten Strahls in mehrere Strahlenbündel bewirken. Rechnungen mit Hilfe des reziproken Gitters stehen in Einklang mit den Beobachtungen. Feststellbare Aufhellungen ergeben nur niedrig indizierte Netzebenen. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **5**. 89—118.) LESZYNSKI.

P. Freedman, *Gleichungen für die Thermionenemission.* Vf. gibt die für die Thermionenemission bisher aufgestellten Gleichungen wieder u. bestimmt die Konstanten näher. (Nature **118**. 193—94. London, Stamford Hill.) JOSEPHY.

Luigi Rolla und **Giorgio Piccardi**, *Ionisationspotentiale einiger Elemente aus der Gruppe der seltenen Erden.* Die Ionisationspotentiale *V* von *La, Ce, Pr, Nd, Sm* werden nach der Flammenmethode (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **2**. 29; C. **1926**. I. 12) bestimmt, wobei die reinen Oxyde in einem Gassauerstoffgebläse (Flammentemp. 2300°) verflüchtigt werden. Als Mittel zahlreicher, gut übereinstimmender Messungen ergibt sich:

	La	Ce	Pr	Nd	Sm
V	5,49	6,91	5,76	6,31	6,55

(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 410—13.) KRÜGER.

Giorgio Piccardi, *Elektronenaffinität des Jodatoms.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Gleichgewicht $J + \ominus \rightleftarrows J'$ wird nach der Flammenmethode untersucht, in dem der Gassauerstofflamme mit Jodmethyl beladener O_2 zugeführt u. die Stromabnahme festgestellt wird. Vf. findet die Gleichgewichtskonstante *K* zu $1{,}25 \cdot 10^7$, woraus sich für die Elektronenaffinität *U* des neutralen J-Atoms 3,58 V = 82 000 cal., für die rote Grenze des kontinuierlichen Spektrums $\lambda = 3450$ Å berechnet, in guter Übereinstimmung mit GERLACH u. GROMAN (Ztschr. f. Physik **18**. 239; C. **1924**. I. 1631). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 413—16. Florenz, Univ.) KRÜGER.

Giorgio Piccardi, *Über das Ionisationspotential des Silbers.* (Vgl. vorst. Ref.) Unter denselben Bedingungen wird für das Ionisationspotential des *Ag* 7,37—7,67 V gefunden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 489—90. Florenz, Univ.) KRÜGER.

Helmuth Kulenkampff, *Über die Ionisierung von Luft durch Röntgen- und Kathodenstrahlen.* Vf. prüft nach, ob die Ionisierungswrkg. der Röntgenstrahlen, die als sekundäre Wrkg. der bei ihrer Absorption erzeugten Photoelektronen zu betrachten ist, dieselbe ist wie diejenige von Kathodenstrahlen gleicher Energie, d. h. solcher, deren Geschwindigkeit mit der Frequenz der Röntgenstrahlung durch die lichtelektr. Gleichung $^1/_2\, m\, v^2 = h\, \nu$ verknüpft ist. Die ionisierende Wrkg. von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlängen ist vom Vf. bereits gemessen worden (vgl. Ann. der Physik [4] **79**. 97; C. **1926**. I. 3004); diejenige von Kathodenstrahlen ist bisher noch nicht direkt bestimmt worden, kann aber aus der experimentell bekannten Ionisierung pro cm Strahllänge berechnet werden, wenn außerdem die mittlere Weglänge der Elektronen in Luft gegeben ist. Sieht man nach LENARD den Absorptionsvorgang der Kathodenstrahlen als eine plötzliche Red. der Strahlgeschwindigkeit auf einen nahe an Null liegenden Wert an, so wird die Reichweite der Kathodenstrahlen im wesentlichen durch den Absorptionskoeffizienten bestimmt. Die hiernach berechneten Werte für die Ionisierungswrkg. stehen jedoch sowohl in der Größenordnung, als auch hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Geschwindigkeit im völligen Widerspruch mit den an Röntgenstrahlen erhaltenen. Vf. zeigt demgegenüber, daß man zu guter Übereinstimmung gelangt, wenn man annimmt, daß die Absorption eine Wrkg. der Diffusion der Kathodenstrahlelektronen ist u. deren Weglänge durch die allmählich erfolgenden Geschwindigkeitsverluste (Reichweite) begrenzt ist. (Ann. der Physik [4] **80**. 261—78. München, Techn. Hochschule.) FRANKENBURGER.

Herbert Mayer, *Über den Einfluß von Chlor auf die Beweglichkeit der Ionen in reinem Sauerstoff.* Um den Einfluß stark elektronegativer Gase auf die Beweglichkeit der positiven u. negativen Ionen kennen zu lernen, u. um so eine klarere Vorstellung von der Größe der zwischen Ionen u. neutralen Molekeln wirkenden elektr. Kräfte zu gewinnen, mißt Vf. die Ionenbeweglichkeiten in reinem u. sorgfältig getrocknetem O_2 u. bestimmt dann den Einfluß kleiner wachsender Beimengungen von Cl_2. Vf. benutzt die Franck-Pohl-Modifikation der Rutherfordschen Wechselstrommethode mit einem Wechselfeld von Quadratwellenform. Als Mittelwerte für die Beweglichkeiten in reinem O_2 ergeben sich: $k_{pos.} = 1{,}38$ u. $k_{neg.} = 2{,}05$ cm/sec Volt/cm. Kleine Mengen von Cl_2 setzen $k_{neg.}$ stark herab, ohne $k_{pos.}$ zu beeinflussen. Bei einer Cl_2-Konz. von etwa 1% werden $k_{neg.}$ u. $k_{pos.}$ gleich, bei etwa 3% beginnt auch $k_{pos.}$ zu fallen, bleibt aber bei weiterem Cl_2-Zusatz immer größer als $k_{neg.}$ Für $k_{pos.} : k_{neg.}$ ergibt sich als Mittelwert 1,11. Eine Messung in reinem Cl_2 bei einem Druck von 80 mm führt nur zu einer ungefähren Berechnung der Beweglichkeiten, da die Isolation durch das reine Cl_2 angegriffen wird. $k_{pos.} : k_{neg.}$ war annähernd gleich 1,22. Die Ergebnisse sprechen entschieden für die Clustertheorie, die eine einleuchtende Erklärung der Beobachtungen zu liefern vermag. (Physikal. Ztschr. **27**. 513—18. Czernowitz, Inst. f. Experimentalphysik.) Leszynski.

W. Dällenbach, *Zur Frage der Stabilität von Gasentladungen.* II. (I. vgl. Physikal. Ztschr. **27**. 101; C. **1926**. I. 305.) Vf. verallgemeinert die in seiner früheren Arbeit (l. c.) gegebenen notwendigen u. hinreichenden Bedingungen für die Stabilität einer Gasentladung gegenüber kleinen Schwingungen, die elektrodynam. Ansätze gründen sich an Stelle der stat. Charakteristik der Entladung auf die Simonsche Lichtbogentheorie, welche die Trägheit der Stromleitung im Gas berücksichtigt; letztere geht als „Zeitkonstante der dämpfenden Wirkung" in die Formeln ein. Verss. von Penning (Physikal. Ztschr. **27**. 187; C. **1926**. I. 3209) lassen sich demgemäß so deuten, daß in einem dichten Edelgasgemisch (Ne + 25% He von insgesamt 13 mm Hg-Druck). die stabilisierende Wrkg. durch die Träger (Ionen) völlig zu vernachlässigen ist. Dies dürfte für Entladungen in unedlen Gasen, besonders bei niedrigen Drucken (< 0,1 mm Hg) nicht mehr im gleichen Maße der Fall sein, da dort die Weglängen, nach denen positive Ionen bezw. Elektronen unelast. Zusammenstöße erleiden, nicht mehr größenordnungsweise voneinander abweichen. (Physikal. Ztschr. **27**. 448—52.) Frankenb.

F. Struwe, *Nachtrag zur Arbeit: Über die kritischen Spannungen von Emanation.* (Vgl. S. 699.) Kritik der Berechnung der Ionisierungsspannung von von Glockler (Philos. Magazine [6] **50**. 997; C. **1926**. I. 2167). Vf. weist vor allem darauf hin, daß wegen der großen Unsicherheit für den Wert des Atomradius von Em. eine Bestätigung des Resultats durch das Evesche Gesetz nicht möglich ist. Vf. hält daher seinen Wert von $Vy = 8$ Volt für die Ionisierungsspannung von Em. aufrecht. (Ztschr. f. Physik **37**. 859—60.) Steiner.

A. W. Barton, *Die Ausbeute von Radium C aus Radium B beim β-Strahlenrückstoß.* Es werden die günstigsten Bedingungen für die Ausbeute beim β-Strahlenrückstoß der Umwandlung von Ra B in Ra C untersucht. Hierzu bedarf es einer „reinen" Oberfläche von Ra B; diese wurde durch Destillation des Ra B im Vakuum von einem Pt-Draht auf eine Messingscheibe hergestellt. Als Maximum wurde unter derartigen Bedingungen eine Ausbeute von 6% erhalten. Bei einem 1000-mal stärkeren Ra B-Präparat betrugen die Ausbeuten stets nur 2%. Als Ursache der kleinen Ausbeuten gibt Vf. an, daß die Geschwindigkeit der den Rückstoß verursachenden Elektronen von solcher Größe ist, daß mehr als die Hälfte der Rückstoßatome nicht genügend Energie haben, um sich selbst von der reinen Oberfläche frei zu machen. Den erheblich abweichenden Wert der Ausbeute (50%) von Muszkat (Philos. Magazine [6] **39**. 690; C. **1920**. III. 469) glaubt Vf. durch Versuchsfehler veranlaßt. (Philos. Magazine [7] **1**. 835—45.) Steiner.

R. A. Millikan und **I. S. Bowen**, *Hochfrequenzstrahlung kosmischen Ursprungs. I. Ballonbeobachtungen in extremen Höhen.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **79**. 572; C. **1926**. I. 2430.) Bei Ballonaufstiegen bis zu Höhen von 11,2 bezw. 15,5 km Höhe wird die gesamte Elektroskopentladung durch Beobachtungen in 5 km Höhe beim Auf- u. Abstieg gemessen. Es ergeben sich nur $25^0/_0$ des nach HESS u. KOLHÖRSTER zu erwartenden Wertes. Es ist daher als sicher anzusehen, daß eine kosm. Strahlung mit dem von diesen Forschern angegebenen Absorptionskoeffizienten nicht existiert. (Physical Review [2] **27**. 353—61.) LESZYNSKI.

Victor F. Hess, *Bemerkungen zur Abhandlung von R. A. Millikan und J. S. Bowen: „Hochfrequenzstrahlen kosmischen Ursprunges". I. Pilotballonbeobachtungen in großen Höhen.*) (Vgl. vorst. Ref.) Die Abweichungen der von KOLHÖRSTER gefundenen Ionisationswerte von denen von MILLIKAN u. BOWEN sind nicht so groß, wie letztere angeben. Den Werten KOLHÖRSTERs gebührt wegen der im anderen Fall zugegebenen, mangelhaften Temp.-Kompensation der Vorzug, so daß die Schlüsse auf größere Härte der kosm. Strahlung hinfällig werden. Auch verliert die Erreichung einer größeren Höhe ihre Bedeutung, da MILLIKAN u. BOWEN, eben wegen der mangelhaften Temp.-Kompensation, nur imstande waren, einen Mittelwert für die Fahrt von 5—15 km u. zurück zu bilden. Beim Vergleich der Absorptionskoeffizienten bespricht MILLIKAN nur ältere, inzwischen überholte Berechnungen KOLHÖRSTERs. (Physikal. Ztschr. **27**. 405—06. Graz, Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

R. A. Millikan und **R. M. Otis**, *Hochfrequenzstrahlen kosmischen Ursprungs. II. Mountain Peak- und Flugzeugbeobachtungen.* (I. vgl. vorvorst. Ref.) Vff. benutzen ein Wulf-Elektrometer, das Temp.- u. Druckeinflüsse zu eliminieren gestatten. Das Instrument wird vor u. nach jeder Versuchsreihe geeicht. Flugzeugbeobachtungen bis zu einer Höhe von 5200 m zeigen in Übereinstimmung mit KOLHÖRSTER u. HESS erst einen Abfall der Ionenbildung bis zu einem Minimum, dann fortgesetzten Anstieg mit wachsender Höhe. Quantitativ stehen sie mit den Messungen von MILLIKAN u. BOWEN in Übereinstimmung, zeigen also bei den größten Höhen einen kleineren Anstieg der Ionenbildung, als von KOLHÖRSTER u. HESS angegeben. Die Strahlung ist unabhängig von der Tageszeit u. vom Stand der Gestirne. Absorptionsmessungen auf dem Pikes Peak stehen mit den Mount Whitney- u. den Flugzeugbeobachtungen in Übereinstimmung. Bei Annahme homogener Strahlung kommt man zu Härten, die denen der γ-Strahlen des RaC oder ThD entsprechen. Ist die Strahlung nicht homogen, so kann die überwiegende Mehrheit nicht härter als die γ-Strahlen, also nicht kosmischen Ursprungs sein. Kosm. Strahlung mit Konstanten, wie sie KOLHÖRSTER angibt, ist nicht vorhanden. Wenn überhaupt eine kosm. Strahlung existiert, muß sie auf der Oberfläche weniger intensiv sein, oder aber sie muß weit durchdringender sein, als je angenommen wurde. (Physical Review [2] **27**. 645—58. Norman Bridge Labor of Physica, Cal., Inst. of Techn.) LESZYNSKI.

G. P. Thomson, *Die Streuung positiver Strahlen durch Wasserstoff.* Vf. unternimmt Messungen der Größe der Streuung positiver H-Strahlen (Kanalstrahlen) in gasförmigem H_2 um hieraus Aufschlüsse über das Kraftgesetz zu gewinnen, das zwischen H-Kernen u. Elektronen wirksam ist u. die Größe der Abbeugung maßgebend beeinflußt. In Vervollkommnung seiner früheren Verss. (Proc. Royal Soc. London Serie A **102**. 197; C. **1924**. I. 534) benutzt Vf. eine nach Prinzip der Astonschen Kanalstrahlenapparatur konstruierte Anordnung, bei der die Strahlen durch einen engen Schlitz treten u. durch Verschieben eines zweiten Schlitzes ein „Beugungsspektrum" der in bekannter Weise mittels elektr. u. magnet. Felder fokussierten Strahlen auf der photograph. Platte entworfen wird. Eine Sonderunters. zeigt, daß die Schwärzungs-Expositionszeitkurve für die photograph. Wrkg. der positiven Strahlen mit der gewöhnlichen Lichtes ident. ist Die untersuchten Beugungswinkel sind von der Größenordnung von $^1/_2{}^0$. Die Resultate weichen bedeutend von denjenigen ab, die bei Gültigkeit

des Coloumbschen Kraftgesetzes zu erwarten wären, indem nämlich die Streuung für größere Winkel beträchtlich stärker ist; ebenso ist die Änderung der Abbeugung mit wechselnder Strahlengeschwindigkeit von der bei Gültigkeit des Coulombschen Gesetzes zu erwartenden verschieden. Die Gesetzmäßigkeit ,die sich aus den Verss. ergibt, besitzt die Form $N — \vartheta^{-2}\, d\,\vartheta$, wobei N die Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen bedeutet, im Winkelbereich $\vartheta + d\,\vartheta$ durch einen Zusammenstoß abgebeugt zu werden. Eine derartige Beziehung würde gelten, wenn Kraftzentren vorhanden sind, deren Feldstärke umgekehrt proportional der 3. Potenz der Entfernung abnimmt. (Philos. Magazine [7] **1**. 961—77. Aberdeen.) Frankenburger.

E. Guth, *Zur anomalen Zerstreuung von α-Strahlen.* Vf. führt Argumente für die Berechtigung der Annahme an, daß die Abhängigkeit der Zerstreuung von α-Strahlen von der Geschwindigkeit u. dem Streuwinkel bei „großen“ Winkeln qualitativ für alle Elemente denselben anormalen Verlauf besitzt. Für den Mechanismus der Atomzertrümmerung ergeben sich zwei Möglichkeiten: 1. Die Stoßbedingungen gehören dem „übernormalen“ Zerstreuungsgebiet an oder begrenzen dieses gegen die gestrecktesten Streuwinkel hin. 2. Die Stoßbedingungen gehören dem „unternormalen“ Zerstreuungsbereich an. Im ersten Fall wäre der Wirkungsquerschnitt der Kerne für den Bindungsvorgang eine Kreisfläche, im zweiten wäre er ringförmig. Für die Deutung der Aufeinanderfolge: normale Streuung, unternormale Streuung, übernormale Streuung, ist das Zusammenwirken mehrerer verschiedenartiger Ursachen anzunehmen (vgl. Smekal, S. 863). (Physikal. Ztschr. **27**. 507—09. Wien, II. Physik. Inst. d. Univ.) L.

W. Ehrenberg und **H. Mark**, *Über den Brechungsexponenten von Röntgenstrahlen.* Die bereits bekannte Frequenzabhängigkeit des Brechungsexponenten der Röntgenstrahlen wurde von den Vff. in der Nähe der Absorptionskante näher untersucht. Es sollte festgestellt werden, ob die Plank-Lorentzsche Formel noch ausreicht, die Verhältnisse richtig wiederzugeben, wenn die Frequenzen sowohl einige X-Einheiten höher u. einige X-Einheiten niedriger als die Kante liegen. Als Versuchsmaterial diente ein guter Zinkblendekrystall. Die Vers.-Anordnung wurde eingehend beschrieben, die Fehlermöglichkeit, sowie deren Verhinderung wird diskutiert. Es ergibt sich aus den angestellten Verss., daß der Brechungsexponent der Zinkblende für Röntgenstrahlen in der Umgebung der Absorptionskante des Zinks ein anomales Verh. aufweist. Die Einzelheiten dieser Anomalie lassen sich mit der Ewaldschen Theorie nicht in Einklang bringen, sondern sie weisen vielmehr auf die Gültigkeit eines anderen Gesetzes hin. (Ztschr. f. Physik **38**. 129—36. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie.) Haase.

Guido Beck, *Comptoneffekt und Quantenmechanik.* Vf. zeigt, daß die Compton-Debyeschen Formeln über die Röntgenstrahlstreuung direkt aus der gewöhnlichen Quantenmechanik gefolgert werden können. Eine experimentelle Bestätigung dieser Formeln sei somit auch kein Beweis für die diesen Formeln zugrunde gelegte Vorstellung von extremen Lichtquanten. (Ztschr. f. Physik **38**. 144—48. Bern, Univ., Physikal. Inst.) Haase.

F. Holweck, *Diskussionen und neue Versuche über die weichen X-Strahlen.* Vf. bemerkt zu der neuen Veröffentlichung von Dauvillier über weiche X-Strahlung (S. 700), daß dort jetzt die, vom Vf. bereits in einer früheren Abhandlung (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 779; C. **1926**. I. 3300) geäußerte Ansicht vertreten wird, daß kein charakterist. Linienspektrum der O- u. N-Serien des W, sondern nur bei 280 V eine, der K-Serie des C zuzuordnende Diskontinuität auftritt. Vf. weist auf noch zu lösende Probleme hin, vor allem die Frage nach der Intensität des kontinuierlichen Untergrunds der Spektren leichter u. schwerer Atome sowie nach der Art, in der die K-Strahlung des C angeregt wird, der in dem die Röhre verschließenden Celluloidblättchen enthalten ist. Gegen Einwände von Dauvillier, die Abschirmung dieses Blättchens durch Al-Folie sei wegen der Porosität der letzteren unzureichend

u. die Verwendung von Au-Folie, die nicht porös sei, vorzuziehen, betont Vf., daß beide Folien in gleichem Maß porös sind; auch weichen seine Versuchsergebnisse bzgl. der hemmenden Wrkg. der Au-Folie auf das Erscheinen der Diskontinuität bei 280 V von denen Dauvilliers ab. — Vf. untersucht mehrere Verbb. des N_2 nach der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 779; C. **1926**. I. 3300) angegebenen Methode. NH_3 zeigt eine einzelne Diskontinuität bei 397 V entsprechend N_2O. Die Absorptionsbande des *NO* hat eine, dem N_2 entsprechende Feinstruktur: 397, 400 u. 405 Volt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1337—39.) Frankenburger.

J. Schrör, *Beitrag zur Messung von Röntgennormalen.* Vf. berichtet über röntgenspektroskop. Präzissionsmessungen von Linien der *K*- u. *L*-Serie verschiedener Elemente, die mittels eines Schneidenspektrographen ausgeführt wurden. Es wurden bestimmt die Wellenlängen der K_α- u. K_β-Linien des *Cr, Mn, Cu, Zn, Se* (reine Metalle), des *Y* (vermischt mit Erbiumsulfat), des *Nb, Mo, Ru* u. *Rh* (reine Metalle), ferner die *L*-Serien des *U* (reines Metall), *Th* (als Th-Oxyd), *Pb, Tl, Pt, W, Ta* (reine Metalle) u. des *Cassiopeium, Aldebaranium, Er, Ho, Dysprosium, Terbium, Gadolinium* u. *Samarium* (als Sulfate). Die Werte stimmen gut mit den im Siegbahnschen Institut gemessenen überein, soweit die *K*-Serie in Betracht kommt; in der *L*-Serie ergibt sich gegenüber den Siegbahnschen Werten eine konstante Differenz von durchschnittlich 0,54 X.-E. (Ann. der Physik [4] **80**. 297—304. Bonn, Univ.) Frankenburger.

Erik Bäcklin, *Röntgenspektren und chemische Bindung.* Vf. diskutiert die Arbeiten über die Einw. der chem. Bindung auf die Röntgenspektren der leichteren Elemente. Bei den $K\,\alpha_1\,\alpha_2$-Linien ist zu berücksichtigen, daß bei den Verbb. meist der Abstand zwischen der $K\,\alpha_1$-Linie der Verb. u. einer komplexen Linie gemessen wird, die sich aus der $K\,\alpha_2$-Linie der Verb. u. der $K\,\alpha_1$-Linie des Elements zusammensetzt. Aus den bisher an den Funkenlinien $K\,\alpha_3$ u. $K\,\alpha_4$ ausgeführten Messungen geht hervor, daß sie einer Verschiebung unterworfen sind, die nicht kleiner als die der $K\,\alpha_1\,\alpha_2$-Linien ist. Über das Verh. der $K\,\beta_1$-Linien kann noch nichts bestimmtes ausgesagt werden. Es ist möglich, daß bei einer Verb. wie z. B. KCl aus Röntgenmessungen der Energieänderungen der beiden Atome energetisch auf den Zusammenhang zwischen der Deformation der Elektronenhülle u. der Bildungswärme der Verb. Schlüsse gezogen werden. können (Ztschr. f. Physik **38**. 215—26. Upsala, Phys. Inst.) Leszynski.

F. Hund, *Zur Deutung einiger Erscheinungen in den Molekelspektren.* Vf. wendet die bei der Deutung von Atomspektren bewährten Modellvorstellungen auf Molekülspektren an. Hierbei handelt es sich vorwiegend um die Feinstruktur der Bandenspektren der Molekeln, soweit sich diese nicht im Zusammenhang mit intramolekularen Schwingungen u. Rotation der Molekeln deuten lassen, sondern als opt. Ausdruck der in den Molekeln erfolgenden Elektronensprünge zu betrachten sind. Vf. benutzt die aus der Unters. der Atomspektren gewonnenen Regeln über das Verhalten gebundener Elektronen. Vf. entwirft eine, an die quantenmäßige Termdarst. der Atomspektren sich anschließende Systematik der Termdarst. der Molekülspektren u. behandelt die auf Grund modellmäßiger Vorstellungen zu erwartenden gegenseitigen Beeinflussungen der Elektronenbahnen u. räumliche Orientierung der Kerne in den Molekeln; insbesondere wird die Frage nach Art u. Größe der Termaufspaltung diskutiert. Besonders werden die Molekelspektren gegenüber den Atomspektren infolge der auf die einzelnen Elektronen durch das molekulare Kraftfeld ausgeübten Starkeffekte kompliziert. Diesen theoret. Erörterungen werden empir. bekannte Feinstrukturen der Molekeln bezw. Radikale *CuH, CH, BO*, CO^+, *CN*, N_2^+, N_2, *CO* u. *NO* gegenübergestellt u. der Umstand, daß die Feinstrukturen von Molekeln u. Atomen mit gleicher Zahl äußerer Elektronen sich oftmals ähnlich sind, dem Verständnis nähergerückt. Auch einige andere Züge der Feinstruktur werden gedeutet, während verschiedene, empir. bekannte Erscheinungen noch ungeklärt bleiben. (Ztschr. f. Physik **36**. 657—74. Göttingen, Inst. f. theoret. Physik.) Frankenburger.

R. J. Lang, *Serienspektren der ersten langen Periode.* Die Dublettgesetze werden auf die Linien im Funkenspektrum von Sc, Ti, V u. Cr angewandt. Die Wellenlängen, Intensitäten u. Frequenzen der Dubletts sind in einer Tabelle angegeben u. werden mit denen von K u. Ca verglichen. (Nature **118**. 119. Edmonton [Can.], Univ. of Alberta.) Josephy.

F. Paschen, *Serienenden und molekulare Felder.* Die letzten Linien des *He*-Bogenspektrums zeigen in der Glimmschicht einer zylindr. Kathode bei Drucken von 2 mm aufwärts eine auffallende Verstärkung u. Verbreiterung. An diese verbreiterten Linien schließt sich ein kontinuierliches Spektrum an, das weit über die Seriengrenze hinausreicht. Das Verh. der Linien wird als Starkeffekt durch den Einfluß elektr. Felder gedeutet. Da die bei Anwesenheit von elektr. Feldern von der Größenordnung 50 Volt/cm in der positiven Säule stets auftretende verbotene Linie $2\,s - 3\,d$ (3809,09 Å) im Glimmlicht nur sehr schwach auftritt, so führt Vf. die gefundene Erscheinung auf molekulare Felder der Ionen zurück, die nur auf die hohen Quantenbahnen einwirken. Wie eine Überschlagsrechnung zeigt, gibt die Annahme eine befriedigende Erklärung, daß das Einfangen der Elektronen durch die Ionen, das das kontinuierliche Spektrum liefert, auch durch die Störung von seiten der Felder der Nachbarionen die verbreiterten u. verstärkten Linien erzeugt. Dieser Prozeß ist bei höheren Drucken durch die große Zahl der Ionen sehr gesteigert. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1926**. 135—41.) Steiner.

Karl Bechert und **M. A. Catalán**, *Über einige allgemeinere Regelmäßigkeiten der optischen Spektren.* (Ztschr. f. Physik **37**. 658—66. — C. **1926**. II. 864.) Steiner.

R. A. Millikan und **I. S. Bowen**, *Neues Licht auf Zweielektronensprünge.* Kürzere Zusammenfassung der C. **1926**. I. 11 referierten Arbeit von Bowen u. Millikan. (Proc. National Acad. Sc. Washington **11**. 329—34. 1925.) Behrle.

M. C. Johnson, *Die Intensitätsverteilung in einer von positiven Strahlen emittierten Spektrallinie.* Vf. gelingt es, durch eine geeignete Vers.-Anordnung trotz der geringen Intensität das Leuchten in Kanalstrahlen von H_2 mit einem Spektralapparat sehr hoher Auflösung (Stufengitter von 20 Platten) zu untersuchen. Die Intensitätsverteilung in den Linien H_α u. H_β des Balmerspektrums wird näher verfolgt. Die Linien H_α u. H_β sind bei transversaler Beobachtung verbreitert; zur Deutung dieser Verbreiterung vergleicht sie Vf. mit den in gewöhnlichen Entladungsröhren hergestellten Linien der Balmerserie (kondensierte u. unkondensierte Entladungen). Vergleich u. Diskussion führt Vf. zu der Auffassung, daß die Verbreiterung im Kanalstrahlenleuchten durch Dopplereffekt der bewegten Ionen verursacht ist, die bei einer geringen Divergenz des Strahlenbündels bereits eine genügende Bewegungskomponente senkrecht zur Rohrachse besitzen, um die Verbreiterung verständlich zu machen. (Proc. Physical Soc. London **38**. 324—34.) Steiner.

Enrico Fermi, *Über die Intensität der verbotenen Linien in starken magnetischen Feldern.* Theoret. Betrachtungen vom Standpunkt des Bohrschen Korrespondenzprinzips unter Beschränkung auf die sogenannte Terme 1. Stufe. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 478—83.) Krüger.

E. Wilhelmy, *Zeemaneffekt am Bogen- und Funkenspektrum von Molybdän.* Vf. macht Zeemanaufnahmen des Bogen- u. Funkenspektrums von Mo in der 2. Ordnung eines großen Rowlandgitters von 2500—6000 Å bei einer Feldstärke von 34000 Gauß. Sämtliche von Catalán gefundenen Multipletts (Anales soc. espanola Fis. Quim. **21**. 213; C. **1923**. III. 605) lassen sich, soweit sie gefunden wurden, bestätigen; zwei von Kiess angegebene Gruppen (Scient. Pap. No. 474) werden berichtigt. Im Funkenspektrum werden neue Terme aufgefunden, die sich mit den Vorstellungen über die Beziehungen zwischen dem Spektrum des neutralen u. des einfach ionisierten Atoms in Übereinstimmung befinden. (Ann. der Physik [4] **80**. 305—28. Bonn, Physikal. Inst. d. Univ.) Frankenburger.

A. Terenin, *Wirkung eines elektrischen Feldes auf das optisch erregte Spektrum des Quecksilbers.* Die Unempfindlichkeit der Linie $1\,S - 2\,p_2$ (2537 Å) des Hg gegen elektr. Felder ist bekannt; sie zeigt, daß elektr. Felder von 100 000 Volt/cm, die in den bisherigen Verss. benutzt wurden, gegen das Atomfeld, in dem sich das Leuchtelektron bewegt, fast ganz zu vernachlässigen sind. Es ist zu erwarten, daß in den höher angeregten Zuständen ein Einfluß bemerkbar wird, da bei der weiteren Entfernung des Leuchtelektrons vom Rumpf das äußere Feld eher mit dem Atomfeld in der Bahn des Leuchtelektrons vergleichbar wird. Vf. untersucht daher das Verh. von opt. erregtem Hg in einem elektr. Feld von 50 000 Volt/cm u. findet ein Auslöschen der Linien $2\,p_j - 3\,(d_j, D)$ u. $2\,P - 3\,(d_j, D)$. Da die Wrkg. des Feldes im allgemeinen in einer Verschiebung nach längeren Wellen besteht, kommt die Auslöschung dadurch zustande, daß Emissionslinie des erregenden Bogens u. Absorptionslinie des Hg-Dampfes im elektr. Felde gegeneinander verschoben sind u. so keine Absorption u. Anregung mehr stattfindet. Da die Linien $1\,S - 2\,p_2$ u. $2\,p_j - 2\,(s, S)$ nicht beeinflußt werden, folgt, daß das elektr. Feld im wesentlichen auf die $3\,(d_j, D)$-Zustände einwirkt. (Ztschr. f. Physik **37**. 676—80.) STEINER.

G. Cario und **J. Franck**, *Über die Auslöschung der Resonanzfluorescenz des Quecksilbers durch Gaszusatz.* Es wird die auslöschende Wrkg. von N_2-Zusatz auf die Resonanzfluorescenz der Linie 2537 bei 18° u. 750° untersucht. Der Hg-Druck wurde konstant auf 0,001 mm Hg gehalten, der N_2-Druck variierte von 0 bis 50 mm Hg. Während bei Zimmertemp. die Resonanzfluorescenz bei 30 mm N_2-Druck auf die Hälfte abgesunken ist (vgl. STUART, Ztschr. f. Physik **32**. 262; C. **1925**. II. 637), findet bei 750° überhaupt keine Auslöschung statt. Die Auslöschung in einem Gemisch von N_2 u. H_2 verhält sich bei 18° additiv, bei 750° dagegen nicht; die Auslöschung durch reinen H_2 ist bei 18° u. 750° dieselbe. Zur Erklärung dieses Befundes geben Vff. die folgende Überlegung. Die durch die Einstrahlung im $2^3\,P_1$-Zustand befindlichen Hg-Atome werden durch Stoß 2. Art in den um 0,2 V. niedrigeren metastabilen $2^3\,P_0$-Zustand überführt, was das Absinken der Resonanzfluorescenz bei 18° erklärt. Andererseits können die Hg-Atome durch Stoß 1. Art aus dem metastabilen $2^3\,P_0$-Zustand wieder in den $2^3\,P_1$-Zustand zurückgeführt werden, aus dem sie durch Ausstrahlung von 2537 in den Grundzustand übergehen; da diese Stöße mit steigender Temp. zunehmen, ist so das Nichtauslöschen der Resonanzfluorescenz bei 750° verständlich. Da nun der $2^3\,P_0$-Zustand gegen H_2 sehr empfindlich ist, wie vor allem die Unters. von MEYER (vgl. nachst. Ref.) zeigt, wirkt H_2 bei 750° bei Ggw. von N_2 stärker auslöschend, da er nicht nur die $2^3\,P_1$-Zustände, sondern auch die $2^3\,P_0$-Zustände angreift. Da N_2 bei dieser Temp. selbst nicht auslöscht, kann keine Additivität vorliegen. (Ztschr. f. Physik **37**. 619—24. Göttingen, II. Physikal. Inst.) STEINER.

Erich Meyer, *Über Dissoziation von Wasserstoffmolekülen durch Quecksilberatome im metastabilen Anregungszustande $2^3\,P_0$.* Aus den Unterss. von DORGELO (Physica **5**. 429) über die Lebensdauer des metastabilen $2^3\,P_0$-Zustandes von Hg u. seine Empfindlichkeit gegen H_2 ist zu entnehmen, daß Hg-Atome im $2^3\,P_0$-Zustand wahrscheinlich auch H_2 dissoziieren können. Vf. untersucht daher den Einfluß von Hg-Atomen im $2^3\,P_0$-Zustand auf die Wasserstoffzersetzung. Diese Atome werden erhalten durch Stickstoffzusatz zu bestrahltem Hg-Dampf, der die Hg-Atome durch Stöße 2. Art aus dem $2^3\,P_1$- in den $2^3\,P_0$-Zustand überführt. Um die Wirksamkeit der $2^3\,P_0$-Zustände mit der der $2^3\,P_1$-Zustände für die Dissoziation zu vergleichen, verfolgte Vf. die Veränderung, welche die Reaktionsgeschwindigkeit des H_2-Zerfalls in Ggw. von angeregtem Hg-Dampf durch N_2-Zusatz erfährt. Vf. findet, daß die Hg-Atome im $2^3\,P_0$-Zustand ihre Energie durch Stoß 2. Art zur Dissoziation an H_2 abzugeben vermögen, die Wirksamkeit dieser Stöße ist von der gleichen Größenordnung, wie die der von CARIO u. FRANCK (Ztschr. f. Physik **11**. 161; C. **1923**. I.

1114) untersuchten Stöße zwischen H_2 u. Hg-Atomen im $2^3 P_1$-Zustand. (Ztschr. f. Physik **37**. 639—57. Göttingen, II. Physikal. Inst.) STEINER.

L. L. Lockrow, *Kritische Potentiale und Spektra von Sauerstoff.* Vf. bestimmt zunächst die krit. Potentiale für die Anregung der Linien u. Bandenspektra von O in einem Entladungsrohr von niederer Spannung. Von den Linien des Bogenspektrums OI erscheint λ 4368 Å als erste bei 16,7 Volt, dann mit steigender Voltzahl die Triplets 3947, 6156, 5330, 4968 u. 5436 Å; dieses stufenweise Erscheinen ist aber nur durch die Intensität, nicht durch die anregende Voltzahl bestimmt, da die Linien bei längerer Exposition auch bei 16,7 Volt erscheinen. Das Funkenspektrum O II entwickelt sich zwischen 45 u. 50 Volt; bei 100 Volt sind die meisten der bekannten Funkenlinien vor allem zwischen 4705 u. 4180 Å vorhanden. Für das Molekül werden drei Energieniveaus aufgefunden bei 16,1, 19,2 u. 21 Volt. Der Wert von 16,1 Volt entspricht der Ionisation des Moleküls. Bei einer Anregung von 19,2 Volt erscheint die erste negative Bandengruppe von O_2, die sich von 4870 bis 2300 Å erstreckt. Die zweite negative Bandengruppe, die zwischen 6853 u. 4955 liegt, tritt bei 21 Volt auf. Bei 19,5 Volt wird Dissoziation des Mol. u. gleichzeitige Ionisation eines Atoms beobachtet; hieraus erhält man in Verbindung mit dem Ionisierungspotential von 13,5 Volt für O für die Dissoziationsenergie des Moleküls den Wert von 6 Volt (138 000 cal pro Mol). Ein bei 9 Volt gelegenes krit. Potential gehört dem neutralen Mol. an. (Astrophys. Journ. **63**. 205—17.) STEINER.

H. B. Dorgelo und **J. H. Abbink**, *Das Argonspektrum im äußersten Ultraviolett.* (Vgl. S. 703.) Mit Hilfe des Vakuumspektrographen haben Vff. das *Argonspektrum* im äußersten Ultraviolett untersucht. Die in der positiven Säule u. im Glimmlicht gefundenen Linien sind mit ihren Intensitäten u. Anregungsspannungen in einer Tabelle angegeben. Zwischen den 2 *p*- u. 3 *p*-Termen muß noch eine Gruppe von *d*- (u. *s*-) Termen liegen. Die Übergänge zwischen diesen *d*- (*s*-) Termen u. den 2 *p*-Termen müssen mit einer Gruppe Linien im Ultraroten korrespondieren, die noch nicht bekannt sind. (Naturwissenschaften **14**. 755—56. Eindhoven.) JOSEPHY.

David M. Dennison, *Bemerkung zur Arbeit von C. Schaefer und B. Philipps: Das Absorptionsspektrum der Kohlensäure und die Gestalt der CO_2-Molekel.* Vf. bestätigt einige der Befunde von SCHAEFER u. PHILIPPS (S. 703) u. macht auf einige Schwierigkeiten in der theoret. Deutung der Verss. aufmerksam. Vf. rechnet ferner einige Folgerungen aus dem Modell der CO_2 in bezug auf die bei diesem Modell möglichen Schwingungen u. der damit verbundenen Strahlenemission aus. (Ztschr. f. Physik **38**. 137 bis 140. Kopenhagen.) see errata p. 3440 HAASE.

A. Sommerfeld und **A. Unsöld**, *Über das Spektrum des Wasserstoffs. Berichtigungen und Zusätze zu der gleichnamigen Arbeit.* (Vgl. Ztschr. f. Physik **36**. 259; C. **1926**. I. 3301.) Durch Berechnung nach der Schrödingerschen Wellenmechanik werden einzelne Angaben über die Intensität der Feinstruktur komponenten verändert. Es ergibt sich, daß das Intensitätsverhältnis der kurzwelligen zur langwelligen Komponente mit wachsendem n des Laufterms zunimmt. Durch die Metastabilität des 2*s*-Terms wird nur das Dublett $2\,s—3\,p_{1,2}$ verstärkt, die Linien $2\,p_1—3\,d_2$ u. $2\,p_1—3\,s$ behalten ihre n. Intensität. — Der Paschen-Back-Effekt von H fordert geradezu die Goudsmit-Uhlenbecksche Hypothese des Kreiselelektrons, da es hier unmöglich ist, die magnet. Anomalie einem Atomrumpf zuzuschieben. (Ztschr. f. Physik **38**. 237—41. München.) LESZYNSKI.

Theodore Lyman, *Die Umkehrung der Wasserstoffserie im äußersten Ultraviolett.* Zur Umkehr der Wasserstofflinien im äußersten Ultraviolett ist vor allem ein kontinuierliches Spektrum in diesem Gebiet erforderlich. Zur Erzeugung dieses kontinuierlichen Untergrundes wird ein Kondensator von etwa $^1/_2$ Mikrofarad direkt geladen u. dann durch eine capillare Vakuumröhre, hinter der eine $^1/_2$ cm Funkenstrecke angeordnet ist, entladen. Die Capillare ist aus gewöhnlichem Glas u. hat ca. 1 mm Durch-

messer. Das kontinuierliche Spektrum scheint seine Entstehung den durch die Entladung gebildeten Zers.-Prodd. des Glases zu verdanken. Wird die Entladungsröhre mit H_2 von etwa 1 mm Druck gefüllt, so erscheinen bei der Kondensatorentladung die ersten vier Glieder der Serie, 1215,6; 1025,8; 972,5; 949,7 auf der photograph. Platte scharf umgekehrt. Reiner H_2 ist dazu nicht nötig, die Umkehrung erfolgte auch im He-H_2-Gemisch, u. Spuren von H_2 reichen dazu aus. Die freie Weglänge für die Absorption ist ca. 3 cm. (Science **64**. 89—90. Nature **118**. 156—57. Harvard Univ.) JOS.

M. Hanot, *Verbreiterung der Linien der Balmerserie infolge von Absorption.* Vf. weist darauf hin, daß in gefärbten Flammen eine Verbreiterung der Emissionslinien durch die Absorption der Flamme für ihre eigene Strahlung stattfindet u. sucht nachzuweisen, ob ein analoger Effekt für die vom kondensierten Funken in H_2 emittierten Balmerlinien nachweisbar ist. Dies wird studiert, indem die Maximalintensität u. Breite der H_β u. H_γ-Linien eines Funkens untersucht werden, dessen Strahlung durch einen zweiten, ident. Funken hindurchdringt. Abgesehen von den, infolge der Verschieblichkeit der Funkenstrecke erheblichen Fehlern der Methode läßt sich doch mit Sicherheit sagen, daß der 2. Funken bestimmt die Strahlung des ersten absorbiert u. diese Absorption 30—100% für den Zentralteil der einzelnen Linien beträgt. Die Verbreiterung infolge dieser Absorption beträgt 8—12% der Linienbreite. Ähnliche Effekte lassen sich auch mittels eines einzelnen, mit besonders starkem Strom erzeugten Funkens erzielen, in dem ebenfalls mehr leuchtende, die Absorption veranlassende Teilchen enthalten sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1329—31.) FR.

Peter Pringsheim, *Über die Bandenfluorescenz des Kaliums und Natriums.* Aufnahmen der Bandenfluorescenzspektren in den Dämpfen von *K*, *Na* u. K-Na-Gemischen bei Erregung mit weißem Licht zeigen die bereits in der Absorption u. im Lichtbogen beobachtete Bandengruppe. Das Arbeiten mit den Fluorescenzspektren hat den Vorteil, daß man es mit definierteren Verhältnissen zu tun hat als in den früheren Verss.: Man benötigt nur kleine Metallmengen, die leicht zu reinigen bezw. zu entgasen sind, u. es ist nur ein kleines Gasvolumen erforderlich, das leicht auf einheitlicher Temp. zu halten ist. Demgegenüber steht der Nachteil, daß die schwachen Intensitäten sich nicht durch beliebige Veränderungen der Expositionszeit kompensieren lassen, da das Glas der Gefäße bei allen untersuchten Glassorten nach ein bis zwei Stdn. sich stark zu bräunen beginnt, wobei das Alkali aus dem Innern des Gefäßes verschwindet. Und zwar verläuft dieser Prozeß, der durch geringe Temp.-Erhöhung stark beschleunigt wird, um so schneller, je sorgfätiger das Metall gereinigt war. Um zu entscheiden, ob es sich bei der neuen Bandengruppe um ein eigentliches K-Na-Spektrum handelt, oder um Teile des Na-Spektrums, die aus unbekannten Gründen durch die Anwesenheit des K begünstigt werden, wurden im K-Na-Gemisch durch Einstrahlung der Hg-Linien 5770 u. 5791 Å Resonanzspektra hervorgerufen. Es ergaben sich je eine Resonanzserie mit 3 antistokesschen u. 19 Gliedern positiver Ordnung, deren Schrittweite sich von der Frequenzdifferenz in den grünen u. roten Resonanzspektren des Na merklich unterscheidet, so daß man wohl eine andere Molekelart vor sich hat als bei den roten u. grünen Na-Banden. — Vf. kann zeigen, daß die Banden des Na nicht von organ. Verbb. herrühren können, da sie auch auftreten, wenn das Na durch Erhitzen von Na-Azid im Vakuum gewonnen u. durch die Glaswände hindurch elektrolysiert wurde, also bestimmt frei von Verunreinigungen ist, die vom Aufbewahren unter organ. Fll. herrühren. Die Banden scheinen daher wirklich mehratomigen Moll. der Alkalimetalle selbst zuzuschreiben sein zu. (Ztschr. f. Physik **38**. 161—75. Berlin, Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

F. H. Newman, *Erzeugung von verstärkten Linien durch unterbrochene Bogenentladungen in Natrium- und Kaliumdampf.* Im allgemeinen treten verstärkte Linien in Funkenentladungen auf, aber sie werden auch in Bogenentladungen in der Nähe der Pole (wegen des hohen Potentialgradienten) beobachtet; es scheint die Anwesenheit

starker elektr. Felder für das Auftreten verstärkter Linien bestimmend zu sein. Bei Unterss. mit der K-Na-Amalgamlampe (Philos. Magazine [6] **44**. 944 [1922]) beobachtete Vf., daß eine längere Zeiten brennende Lampe nach Unterbrechen u. sofortigem Schließen des Stromes wieder selbsttätig zündete, wahrscheinlich wegen der Anwesenheit noch vorhandener Elektronen u. metastabiler Atome. Das sofort nach dem Schließen emittierte Spektrum erwies sich nun als wesentlich verschieden von dem des ständig brennenden Bogens. Zur weiteren Unters. wurde ein derartiger Bogen mit 80 Volt u. 1 Ampere betrieben u. in regelmäßigen Abständen (5—10 sec) unterbrochen. Das aus dem axialen Teil des Rohres emittierte Licht (die Elektroden sind seitlich angebracht) wurde im Spektrographen photographiert. Während ein Spektrum des ständig brennenden Bogens das 1. Dublett (λ 5290, 5896 Å) der Hauptserie von Na mit sehr großer Intensität u. die beiden Nebenserien, besonders die diffuse, aufweist, sind im Spektrum des unterbrochenen Bogens die Hauptserien von Na u. K sehr schwach u. die Nebenserien bei Na fast gar nicht, bei K etwas stärker vorhanden; vorherrschend sind dagegen die Funkenspektra beider Metalle. Der Druck beträgt bei diesen Aufnahmen 10^{-3} mm Hg. Bei höherem Druck erhält man ein Spektrum, das in seinem Aussehen zwischen den beiden oben beschriebenen steht u. außerdem einen kontinuierlichen Grund besitzt, der sich bis zu λ 2100 Å erstreckt. Während bei dem ständig brennenden Bogen die Spannung auf 15 Volt sinkt, beträgt sie bei dem unterbrchenen 80 Volt, der Potentialgradient u. damit die Energie der Elektronen ist in der Nähe der Elektroden sehr groß. Das Auftreten der Funkenspektra auch außerhalb der Nachbarschaft der Elektroden erklärt Vf. durch Stöße 2. Art zwischen angeregten Atomen u. Elektronen, durch die große Elektronenenergie an den Elektroden in das Gas hineintransportiert wird. (Philos. Magazine [7] **1**. 721 bis 726.) Steiner.

K. K. Tandan, *Über einige experimentelle Beweise für die Veränderlichkeit der Wellenlänge des Natriumlichtes.* Rajendra N. Bhar fand im Michelsonschen Interferrometervers. eine Veränderung der Sichtbarkeit u. eine gleichzeitige Verschiebung der Fransen, also eine Änderung der Wellenlänge, wenn man die Salzlsg. in die Flamme tropfen läßt. Vf. untersucht diese Verschiebung mit dem Beugungsgitter. Es wird eine Verschiebung in Richtung der größeren Wellenlängen nicht kleiner als 3 Å festgestellt, die bei Eintropfen der Salzlsg. plötzlich entsteht, nach dem Eintropfen erst allmählich verschwindet. (Physikal. Ztschr. **27**. 527—28. Colvin, Taluqdors School.) Lesz.

Goverdhan Lal Datta, *Der Polarisationsgrad der Resonanzfluorescenz von Natriumdampf bei Anregung mit der D_2-Linie.* Es wird die Resonanzfluorescenz von Na-Dampf mit der D_2-Linie angeregt; der Polarisationsgrad beträgt bei 10^{-6} mm Hg $33^0/_0$. Die Abweichungen von der Heisenbergschen Theorie, die den Wert von $60^0/_0$ verlangen würde, werden auf die Störungen benachbarter Atome zurückgeführt. Für den Wirkungsradius ergibt sich unter dieser Annahme die Größenordnung von 10^{-4} cm. Im Magnetfeld parallel zur Richtung des elektr. Vektors ist der Polarisationsgrad $56^0/_0$; der Wirkungsradius nimmt ab. K-Dampf, der dem Na-Dampf zugemischt wurde, ergab eine ähnliche Depolarisation wie der Na-Dampf. Zusatz von Ar bis zu 0,5 mm Hg hatte dagegen keinerlei Einfluß. (Ztschr. f. Physik **37**. 625—38.) St.

Sven Werner, *Das Funkenspektrum von Lithium.* (Vgl. Nature **116**. 574; C. **1926**. I. 1108.) Vf. hat eine Anzahl neuer Linien im *Lithiumfunkenspektrum* gefunden, die es ermöglichen, ein Serienschema der Terme aufzustellen, die den Termen des Singuletspektrums von He (Parhelium) analog sind. Vf. nennt dieses System das p-System des Li, während das andere dem Orthoheliumspektrum analoge System als o-System des Li-Funkenspektrums bezeichnet wird. Die Wellenlängen der zu dem Li II p-Spektrum gehörenden Linien, die berechneten Terme u. die effektiven Quantenzahlen sind in Tabellen zusammengestellt. Vf. bestätigt die von Mohler u. auch von Schüler gemachte Beobachtung, daß die beiden starken Linien λ 2934 u. 3715 Å nicht zum

gewöhnlichen Li-Funkenspektrum gehören. Die beiden beobachteten ziemlich starken Linien 4607,4 u. 2337,0 Å scheinen denselben Charakter zu haben. (Nature **118**. 154 bis 155. Kopenhagen, Inst. f. theoret. Physik.) JOSEPHY.

F. H. Newman, *Das Spektrum von Cäsiumdampf bei niederen Spannungen.* Ähnlich wie bei Na u. K gelingt es Vf. (vgl. Philos. Magazine [6] **50**. 796; C. **1926**. I. 2432) mit Hilfe der Elektronenstoßmethode allmählich das ganze Spektrum des Cs anzuregen, indem die Spannung schrittweise gesteigert wird. Das von den angeregten Atomen ausgestrahlte Licht wird in einem Quarzspektrographen photographiert. Bei 1,6 Volt erscheint das Dublett $1\,s - 1\,p_{1,\,2}$ (λ 8943 u. 8521 Å) der Hauptserie, bei 2,7 Volt das Dublett $1\,s - 2\,p_{1,\,2}$ (λ 4593 u. 4555 Å), bei 3,2 Volt die Linie $1\,s - 3\,p$ (λ 3889 Å) u. die Linie $1\,p_1 - 3\,s$ (λ 7944 Å), bei der Ionisierungsspannung von 3,9 Volt schließlich das ganze Bogenspektrum. Das Cs wurde auf 120° erhitzt (Dampfdruck 0,01 mm Hg), durch Abpumpen wurde der Gasdruck auf ca. 0,001 mm Hg gehalten. (Philos. Magazine [7] **1**. 705—11.) STEINER.

Emilio Adinolfi, *Über das Absorptionsspektrum der Permanganate des Kaliums und Calciums.* Die Absorptionsspektren von $KMnO_4$ u. $Ca(MnO_4)_2$ in wss. Lsg. zeigen Rotation u. Oscillation. Die typ. Bande des Gasspektrums ist charakterist. verstärkt. Das Trägheitsmoment der Gruppe MnO_4 hat die Größenordnung 10^{-42} mit einem Drehungsstrahl von 10^{-10}. Die Verkleinerung dieser Werte gegenüber der Gasphase ist der Einw. der Oberflächenspannung zuzuschreiben. Messungen in alkoh. Lsg. vergrößern das Trägheitsmoment infolge Verringerung der Oberflächenspannung. Dasselbe bewirkt auch Erniedrigung der Temp. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 196—201.) GRIMME.

Bunsaku Arakatsu, *Selbstumkehrlinien des Bleis in Explosionsspektren und Serienbeziehungen darin.* Vf. benutzt die bereits von ANDERSON empfohlene Methode der Explosion von Drähten durch die Wrkg. eines durch Kondensatoren verstärkten Stromes. Als Material benutzt er *Pb*-Draht, von dem er ein sehr kurzes Stück zwischen zwei dicken Elektroden, die sich in einem Kolben befinden, ausspannt u. bei verschiedenen Drucken u. verschiedenen Spannungen zur Explosion bringt. Die photograph. Aufnahme der auftretenden Linien erfolgt mit einem Glas- u. einem Quarzspektrographen. Vf. konnte beobachten, daß bei geringeren Drucken die Schärfe der Linien eine größere ist, als bei höheren Drucken, wo Verbreiterungen, ähnlich wie bei dem Starkeffekt auftreten. Vf. erklärt diese Erscheinung damit, daß er sagt, im Vakuum können sich die entstehenden Gasionen schnell verteilen ohne einander zu beeinflussen, anders bei gewöhnlichem Druck, hier kann eine Beeinflussung nach Art des Starkeffektes auftreten. Es konnten ferner verschiedene Selbstumkehrlinien der verschiedenen Serien gefunden werden, in Kürze werden auch die Beziehungen zueinander festgestellt. (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto Serie A. **9**. 451—59. Kyoto, Imperial Univ.) HAASE.

Takeo Hori, *Über die Explosionsspektren des Hg, Cu und Fe.* Vf. untersucht die Explosionsspektren des *Hg*, *Cu* u. des *Fe*, mit Hilfe eines gewöhnlichen Spektrographen, der die Linien photograph. aufzunehmen gestattet. Die Metalle wurden durch einen kurzen, starken Stromstoß, der mit Hilfe von Kondensatoren erzeugt wurde, zur explosionsartig schnellen Verdampfung gebracht u. das dabei auftretende Leuchten untersucht. Das Hg befand sich in einer kleinen Kapillare, von der nur ein kleiner Teil zur Explosion gebracht wurde. Die anderen Metalle waren in sehr dünner Drahtform vorhanden, von denen auch nur sehr kurze Enden zur Explosion gebracht wurden, da sich herausgestellt hatte, daß die Intensität des Leuchtens mit Verkürzung des Drahtes zunahm. Die Verss. wurden sowohl bei gewöhnlichen Atmosphärendruck ausgeführt, wie auch unter vermindertem Druck. Die Ergebnisse sind in langen Tabellen zusammengestellt. Unter den zahlreichen Linien befanden

sich auch einige Absorptionslinien, die den angeregten Atomen zukamen. (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto Serie A. **9**. 379—403. Kyoto, Univ.) Haase.

W. M. Hicks, *Die Analyse des Kupferspektrums.* Vf. bringt eine sehr eingehende, die Termdarstellung u. deren atomstrukturelle Deutung behandelnde Schilderung des Linienspektrums des Cu. Der Abhandlung sind 7 schemat. Zeichnungen für die spektroskop. Terme bezw. Energieniveaus der Cu-Strahlung beigegeben. (Philos. Magazine [7] **2**. 194—236.) Frankenburger.

A. L. Narayan und **K. R. Rao**, *Notiz über λ 4722 von Wismut und über die Natur der Reststrahlen („raies ultimes").* Die Linie λ 4722 von Bi wird im allgemeinen als „raie ultime" u. Resonanzlinie aufgefaßt; sie muß dann auch als Absorptionslinie beobachtet werden. Vff. untersuchen die Absorption von λ 4722 in Bi-Dampf mit Hilfe einer Lummer-Gehrcke-Platte. Als Lichtquelle dient eine Bi-Vakuum-Bogenlampe, der Bi-Dampf hat eine Temp. von 1000—1200° C. Selbst bei 1200° C ist weder bei der Hauptlinie noch bei den Satelliten von λ 4722 irgendeine Absorption zu beobachten, was gegen die Auffassung von λ 4722 als Resonanzlinie spricht. Um die Natur der Linie weiter zu klären, schließen Vff. noch Fluorescenzverss. in Bi-Dampf an. Bei Erregung von Bi-Dampf (550—650°) mit Licht der Wellenlängen von 6000—3500 Å erscheint im Gelb-Orange ein Bandenspektrum, das auch bei rein therm. Anregung zwischen 1200 u. 1300° erhalten wird. Bei Anregung mit dem Bi-Bogen (λ 4722 u. 3068) erscheint ein bläuliches Fluorescenzleuchten, das bei Auslöschen des ultravioletten Teils des Spektrums völlig verschwindet. Vff. schließen daher, daß λ 3068 der kleinsten Anregung entspricht u. bei Emission in den Grundzustand des Atoms führt, während 4722 in einen angeregten Zustand führt. (Proc. Physical Soc. London **38**. 321—23.) Steiner.

Victor Henri und **S. A. Schoú**, *Das ultraviolette Absorptionsspektrum des Formaldehyds. Neuer Spektrentyp der Y-förmigen Moleküle.* Vff. berechnen zwei Trägheitsmomente für das Rotationsspektrum des HCHO. Eine Tabelle zeigt die Übereinstimmung zwischen berechneten u. beobachteten Werten. Das eine Trägheitsmoment entspricht der Rotation des Mol. um die Achse, die durch C u. O geht, das zweite einer Rotation um eine dazu senkrechte Achse. Aus den Momenten läßt sich der Abstand der Atome im Mol. berechnen; der Abstand der beiden H ist 1,3 Å, der zwischen C u. O 0,9 Å. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1612—14. Nature **118**. 225.) Ke.

I. Lifschitz und **E. Rosenbohm**, *Messungen im Absorptionsspektrum des p-Benzochinondampfes.* Nach Beschreibung der Reindarst. des Ausgangsmaterials wird die benutzte Vakuumapparatur, die Vorsichtsmaßregeln für konstanten Druck, der Quarzspektrograph u. sein Auflösungsvermögen, der eine recht hohe Auflösung zeigte, besprochen. Es werden die Linienwerte von etwa 300 Linien im Gebiet von 4000 bis 5000 Å gemessen u. in Tabellen mitgeteilt; die Werte sollen bis auf 0,5 Å genau sein. Im langwelligen Gebiet sind die Linien des Absorptionsspektrums außerordentlich zahlreich im Gegensatz zum kurzwelligen Gebiete, wo keine exakten Linien zu finden waren, sondern nur abschattierte Banden. Eine Aufspaltung dieser Absorptionsstreifen ist bisher nicht gelungen. Aus dem Spektrum ist sein symmetr. Aufbau zu erkennen. Lsgg. von Chinon verhalten sich genau wie der Dampf. Unterss. des Ultrarotspektrums wurden nicht ausgeführt. Verss., die Spektren substituierter Chinone aufzunehmen, sind fast durchweg mißlungen; die Spektren ergaben keine scharfen Linien, sondern nur verwaschene Banden. (Ztschr. f. Physik **38**. 61—71. Groningen, Rijks Univ.) Haase.

Wilhelm Kraemer, *Über die Spektralphotographie lichtschwacher Leuchterscheinungen.* Untersucht werden die Leuchterscheinungen, die von Teslaschwingungen u. im Elektrisator mit innerer Stanniolbelegung in gesätt. Dämpfen von *Anilin*, *Dimethylanilin*, *1-Naphthylamin*, *o-Phenetidin*, *Tetralin* u. *Naphthalin* erzeugt werden. Die beobachteten Linien beziehungsweise Banden sind in Tabellen zusammen-

gestellt; die Emissionen werden auf bestimmte Atome oder Atomgruppen zurückgeführt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **24**. 220 bis 23.) KELLERMANN.

K. Gleu, *Die Lichtemission beim Zerfall von Chlorazid.* Läßt man N_3Cl aus einer Capillaren in ein weiteres auf 400° erhitztes Rohr strömen, so zerfällt das Gas bei einem Druck von 2 mm unter rotem Leuchten in Stickstoff u. Chlor. Im Rot tritt dabei ein noch nicht beobachtetes System von vier Bandengruppen auf, das wahrscheinlich einer Molekel aus N- u. Cl-Atomen zuzuschreiben ist. Gleichzeitig wird kurzwelliges Ultraviolett emittiert, wodurch das Rk.-Rohr zu starker blauer bis violetter Fluorescenz angeregt wird. Dieses ultraviolette Spektrum, das bei dem in analoger Weise hervorgebrachten ClO_2-Zerfallsleuchten nicht auftritt, ist identisch mit dem kontinuierlichen Chlorspektrum (Hauptmaxima bei 3060 u. 2570 Å). Zusatz von H_2 oder noch besser von N_3H zum N_3Cl erzeugt intensives rein weißes Leuchten. Das Spektrum dieses Leuchtens ist im Sichtbaren identisch mit dem sogenannten α-Band des Ammoniaks, während das intensiv emittierte Ultraviolett eine charakterist. Erweiterung des Ammoniakspektrums darstellt. Außer der bekannten Hauptbande (Maxima bei 3360 u. 3370 Å) wurde eine analog gebaute langwelligere Bande gefunden (Maxima bei 3742 u. 3752 Å). Das gegenseitige Verhältnis dieser beiden Banden entspricht dem der beiden C-H-Banden bei 4315 u. 3890 Å. An das kurzwellige Ende der beiden Banden schließt sich je eine Bande von ähnlicher Intensität an. Diese beiden völlig anders gebauten Banden haben unter sich gleiche Struktur; die verhältnismäßig geringe Zahl ziemlich weit getrennter Linien endigt an der kurzwelligen Seite in scharfen Kanten bezw. bei 3240 u. 3610 Å. Als Träger kommt eine Molekel aus N- u. H-Atomen in Frage. Eine weitere gefundene Bande mit zwei Hauptkanten bei 3022 u. 3040 Å konnte nicht sicher eingeordnet werden. N_2-Banden wurden nicht beobachtet. (Ztschr. f. Physik **38**. 176—201. Anorg. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ. Frankfurt a. M.) LESZ.

Franco Rasetti, *Über die Polarisation des infolge Elektronenstoßes emittierten Lichtes.* Entw. einer Theorie, die die bei *Hg* beobachtete Polarisation (vgl. ELLETT, FOOTE u. MOHLER, Physical Review **27**. 31; C. **1926**. I. 2290) dem Sinn u. der Größenordnung nach zu berechnen gestattet u. das negative Resultat bei *Na* erklärt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 484—89.) KRÜGER.

G. Kögel, *Zu den Primärwirkungen der photochemischen Absorption.* (*Optisch-photochemische Transformation der Strahlung.*) Vf. sucht die Frage zu entscheiden, ob die Wrkg. des Lichtes intraatomist. ist, d. h. sich rein physikal. innerhalb der Atome bezw. Moleküle abspielt, oder ob die Wrkg. interatomist. ist, d. h. eine Rk. zwischen zwei Atomen vollbringt. Zum Versuch wird *o-Nitrobenzaldehyd* gewählt, das im Licht quantitativ in *o-Nitrosobenzoesäure* übergeht. Die Lichtempfindlichkeit der NO_2-Gruppe erscheint noch bei vielen anderen Substanzen, primär liegt sie beim N u. betätigt sich immer, wenn die Bedingungen für die photochem. Rk. gegeben sind. Es gelingt, den O_2 auf seinem Wege von der Nitrogruppe zur Aldehydgruppe mit p-Phenylendiamin, Pyrogallol u. dgl. abzufangen. Unter solchen Umständen zeigt sich die o-Nitrogruppe des sonst lichtunempfindlichen *o-Nitrozimtsäurealdehyds* hochempfindlich. Der Einfluß der NO_2-Gruppe ist in solchen Fällen so groß, daß die Wrkg. der Substituenten fast verschwindet. Es wird geschlossen, daß die therm., photoinaktive Absorption u. die photochem. wirksame Absorption ident. sind. Die lichtempfindliche Gruppe wird durch die Anwesenheit des Acceptors für die Lichtwrkg. günstig beeinflußt, ohne daß dadurch die Annahme einer anderen, spezif. verschiedenen Absorption begründet wird. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **24**. 216—18.) KELLERMANN.

J. Cathala, *Die Rolle des Wasserdampfes bei der Photosynthese des Chlorwasserstoffs.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. **23**. 78; C **1926**. I. 2173.) Vf. schließt an die Verss. von COEHN u. Mitarbeitern (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 458. 696; C. **1923**. I. 1612.

1924. I. 12) u. BODENSTEIN u. DUX (Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 297 [1913]) theoret. Betrachtungen über den Mechanismus an, mittels dessen Wasserdampf die Photosynthese von HCl beschleunigt Nach einer Diskussion der von COEHN u. TRAMM gegebenen Kurve für Zusammenhang zwischen Wasserdampftension u. Bildungsgeschwindigkeit der HCl ersetzt er diese Kurve durch eine andere, welche die Anzahl der pro 1 absorbiertes Quantum in 1 sec. entstehenden Molekülzahlen in logarithm. Maßstab als Funktion der ebenfalls im logarithm. Maßstab aufgetragenen Wasserdampfdrucke darstellt. Aus der Gestalt der Kurve zieht er den Schluß, daß die von NORRISH (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2316; C. **1926**. I. 1367) gegebene Erklärung, daß nämlich die Wirksamkeit des Wasserdampfes auf der B. einer Adsorptionsschicht an der Glaswand beruht, die ihrerseits mit den Chlormolekeln Komplexe bildet, die sich dann im Licht unter B. von Cl-Atomen zersetzen, hinfällig ist; er gibt auch weiter Stützen für die Unhaltbarkeit dieser Anschauung an, indem er sich vor allem gegen die Verss. von NORRISH wendet, denen zufolge die durch Zugabe von Spuren von NH_3 bewirkte Induktionsperiode der Rk. umgekehrt proportional der vorhandenen Glasoberfläche sein soll. Aus der Analogie der photochem. Umsetzungen von Cl_2 mit H_2, SO_2 u. CO zieht Vf. den Schluß, daß die primäre photochem. Aktivierung des Cl_2 von der Menge des anwesenden Wasserdampfes unabhängig ist u. diesem nur eine wesentliche Rolle im Verlauf der Kettenreaktionen zukommt, die sich an die Entstehung der Cl-Atome schließen. Der von COEHN in diesem Sinn gekennzeichnete Mechanismus (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 458; C. **1923**. I. 1924) erscheint ihm als nicht möglich, da auf Grund kinet. Berechnungen die für diesen Mechanismus wesentlichen Zusammenstöße zwischen H_2O-Moll. u. Cl-Atomen viel zu selten erfolgen. Die Theorie des Vf. nimmt an, daß die vorhandenen H_2O-Moll. von elektr. Feldern umgeben sind, innerhalb derer bestimmte Rkk. zu erfolgen vermögen, die in Abwesenheit des H_2O-Dampfes unterbleiben; als wesentliche Rkk. dieser Art nimmt er den Prozeß: $Cl_3 + H_2 = 2HCl + Cl + 41$ Cal. an. Dem Einwand von NORRISH gegen diese Annahme, daß nämlich die „Wirkungssphären“ der H_2O-Moll. sich bei Zugrundelegung der Wasserdampfdrucke, bei denen der Einfluß des W. konstant wird ($\sim 1 \cdot 10^{-2}$ mm) unwahrscheinlich groß ergeben (Durchmesser $= 10^{-4}$ cm) begegnet Vf. durch die Erwägung, daß diese Werte der Wasserdampfdrucke deshalb zu klein sind, weil infolge der Ggw. von O_2 sich zusätzlich H_2O bei den Verss. gebildet hat; legt man demzufolge Drucke von $\sim 10^{-1}$ mm der Rechnung zugrunde, so ergeben sich für die Ausdehnung der Wirkungssphären vernünftigere Werte, die in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge ($8 \cdot 10^{-6}$ cm) liegen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 612—20. College de France.) F.

Max Trautz und **Bernhard Scheifele**, *Einige Erfahrungen an der Photolyse des Jodwasserstoffgases im Licht der Quarzlampe.* Vff. messen die Zerfallgeschwindigkeit von HJ mit u. ohne Zusätze im nicht zerlegten Licht der Quarz-Hg-Lampe. Die Messung erfolgt mit dem Manometer, da das J_2 bei Zimmertemp. nur geringen Dampfdruck hat; die Effekte bei höherer Temp. werden gemessen, nachdem das Reaktionsgefäß schnell auf Zimmertemp. abgekühlt wurde. Zwischen Hg-Manometer u. Reaktionsgefäß befand sich eine N_2-Schicht. HJ wurde durch Überleiten von elektrolyt. gewonnenem H_2 u. J_2 über einen Pt-Kontakt bei 300—400° dargestellt. N_2 wurde aus Lsgg. von J_2 u. einem Azid erhalten, oder aus einem Stahlzylinder nach Reinigung mit $Na_2S_2O_4$ u. Überleiten über glühendes Cu entnommen. Die letzten Reste an H_2O u. J_2 im HJ wurden durch Überleiten über auf —30° gekühltes festes KJ entfernt. Das Reaktionsgefäß befand sich in einem Luftthermostaten. Variiert wurden Konz. des HJ, die Lichtabsorption von Filtern aus H_2 u. J_2-Dampf, die Strahlungsintensität, die Lichtart, die Temp., der Lichtweg durch Anbringung eines Pd-Spiegels, die Zus. des Gasinhalts. Die Berechnung der Messungen wird erläutert. Als mögliche Versuchsfehler werden erörtert: Adsorption des HJ im Quarzgefäß, Abweichung des Gases vom idealen Gaszustand, Einfluß der Schmiermittel in den Hähnen, Volumen-

änderung des Quarzgefäßes, ungleichmäßige Verteilung der Temp., Schwankungen in der Belastung der Hg-Lampe u. Verdunkelung durch ausgeschiedenes J_2. Es wurde Vorsorge getroffen, daß alle Fehlerquellen möglichst klein blieben. — Im Quarzgefäß zeigt sich die Andeutung eines Buddeeffektes, der sich im Glasgefäß nicht zu beobachten läßt. Die Zers. des HJ verläuft nach der 1. Ordnung. Die Strahlung wird durch Luft- u. H_2-Filter nicht, durch J_2-Dampffilter wenig beeinträchtigt. Ne-Licht ist wirkungslos. Rückbildung von HJ findet wahrscheinlich nicht statt; ebensowenig Zerfall im Dunkeln bei den Versuchstempp. Die Zerfallsgeschwindigkeit hängt nicht merklich ab von der Temp. u. von Beimengungen von N_2, sie ist unabhängig vom Lichtweg; sie fällt stark bei geringerer Strahlungsintensität, bei Vorschaltung von Glas; durch Beimengung von H_2 u. J_2-Dampf wird sie auch kleiner. Bei Benutzung der Ne-Lampe oder einer 1000-kerzigen Wotanlampe ist die Zerfallsgeschwindigkeit Null; auch bei gleichzeitiger Wrkg. neben der Hg-Lampe bewirken sie keine Veränderung. Die wirksamste Lichtart liegt zwischen 300 u. 220 $\mu\mu$. Da eine Rückbildung von H nichtstattfindet, läßt sich das Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit vielleicht mit negativer Katalyse oder Aktivierungsschädigung durch das abgeschiedene J_2 erklären. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **24**. 177—216.) KELL.

A. Arsenjewa, *Über die lichtelektrische Leitfähigkeit im Steinsalz.* Die Leitfähigkeit von mit Röntgenstrahlen vorbehandeltem NaCl wird bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht sehr vergrößert. Das Auftreten des Halleffektes zeigt, daß es sich um Elektronenleitung handelt, der Einfluß des Lichtes besteht in einem Photoeffekt an den durch die Röntgenstrahlen entstandenen Na-Teilchen. Für den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit u. absorbierter Energie sind zwei Möglichkeiten diskutiert worden: 1. die Leitfähigkeit ist proportional der absorbierten Lichtenergie, also unabhängig von der Wellenlänge; 2. die Leitfähigkeit ist proportional der Zahl der absorbierten Quanten; das Verhältnis Leitfähigkeit/absorbierte Energie steigt proportional der Wellenlänge des Lichtes. Vf. findet die Leitfähigkeit des mit Röntgenstrahlen vorbehandelten Steinsalzes im Gebiet von 580—420 mμ proportional der absorbierten Lichtenergie u. unabhängig von der Wellenlänge. Zur Erklärung nimmt Vf. an, daß das Quantengesetz nur für die primären Elektronen gültig ist, u. daß die mit größerer Geschwindigkeit herausgeschleuderten Elektronen einer sekundären Ionisation fähig sind. (Ztschr. f. Physik **37**. 701—04.) STEINER.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

B. B. Banerji, *Elektrodenkapazität und Widerstand von Elektrolyten für einen weiten Frequenzbereich.* An Zellen von *Ag* in $AgNO_3$-Lsg., *Ni* u. $NiSO_4$-Lsg., *Cd* in $CdSO_4$-Lsg., *Pt* in H_2SO_4 wird die Änderung der Polarisationskapazität y u. des Widerstandes mit der Frequenz n bei gleicher Stromstärke in einem weiten Frequenzbereich untersucht. Die Formeln von WARBURG (Ann. der Physik **303**. 493 [1899]) u. HAWORTH (Trans. Faraday Soc. **16**. 365; C. **1921**. III. 1220) $y = k \cdot n^b$ sind nur in einem beschränkten Gebiet gültig; Vf. findet aus seinen Ergebnissen die allgemeinere Beziehung $y = (\alpha + \beta\, x)/(x + \gamma)$ ($x = n^2/10^5$, α, β, γ = Konstante). Diese läßt sich theoret. durch die Annahme deuten, daß die Erscheinungen an den Elektrodenoberflächen auf die Wrkg. zweier Kondensatoren zurückgeführt werden können; der eine ist ein Begleiteffekt der Helmholtzschen Doppelschicht, die Ggw. des anderen eine Folge der Überführungsphänomene. Die aus der Kapazität der Doppelschicht berechnete Dicke derselben stimmt mit den nach anderen Methoden gefundenen Werten gut überein. (Trans. Faraday Soc. **22**. 111—33. London, Univ.) KRÜGER.

Franz Fischer und **Walter Krönig**, *Über das kathodische Verhalten von Kohlenstoff.* Der in wss. Lsg. an Kohlekathoden entwickelte H_2 ist nicht in der Lage, die Kohle zu CH_4 zu reduzieren. (Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 207—12. 1925. Sep.) FRIED.

Ch. Fery und **Ch. Chéneveau**, *Eine Sekundärreaktion im Bleiakkumulator* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 603—12. — C. **1926**. I. 1117.) FRANKENB.

Otto Redlich, *Nachtrag zu meiner Arbeit „Zur Theorie der elektrolytischen Leitfähigkeit“.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **26**. 199; C. **1925**. I. 2147.) Vf. berichtigt einen Rechenfehler u. stellt fest, daß aus andersartigen Überlegungen eine Entscheidung über die für die Ionendichte einzuführende Funktion möglich ist. (Physikal. Ztschr. **27**. 528. Wien, Phys. Inst. Techn. Hochsch.) LESZYNSKI.

N. Nasarow, *Über den Mechanismus der elektrischen Leitung in Metallen.* Vf. untersucht die Folgerungen der Theorie der metall. Leitfähigkeit, welche Übergang der Valenzelektronen von Atom zu Atom annimmt. Auf Grund von Ansichten über die modellmäßige Form der Atome u. deren gegenseitige Beeinflussung, besonders durch Starkeffekte, gibt Vf. ein Bild über den Mechanismus dieser Leitungsvorgänge; eine annähernde Berechnung ergibt eine Abstufung für das Leitvermögen verschiedener Metalle, die nahezu der experimentellen Reihenfolge entspricht. Vf. zeigt weiter, in welcher Weise die Wärmebewegungen u. Fremdstoffe die Arbeitsfähigkeit dieses Mechanismus vermindern. (Physikal. Ztschr. **27**. 455—58. Taschkent, Phys. Inst. der Mittelasiat. Staatsuniv.) FRANKENBURGER.

W. Geiß und **J. A. M. v. Liempt**, *Leitfähigkeitsänderungen bei Kaltbearbeitung und ihre mögliche Deutung.* Vff. haben elektr. Messungen an W-Drähten ausgeführt, um den Einfluß der Gitterparameteränderung auf die Leitfähigkeit zu bestimmen. Die Widerstandsänderung wird durch Deformation der Valenzelektronenbahnen erklärt. (Ztschr. f. Metallkunde **18**. 216—18. Eindhoven [Holland].) LÜDER.

Ludwig Ebert, *Zur Abschätzung der Zwitterionenmenge in Ampholytlösungen.* Die Verteilung des gel. amphoteren Elektrolyten HA zwischen der undissoziierten Form, den Ionen $H_2A^{\cdot}$ u. A' u. dem Zwitterion $^{\cdot}HA'$ kann berechnet werden, sobald man die Dissoziationskonstanten des HA, als Base (K_A^B; $HA \rightleftharpoons H_2A^{\cdot} + OH'$) u. als Säure ($K_A^S$; $HA \rightleftharpoons H^{\cdot} + A'$) kennt (vgl. BJERRUM, Ztschr. f. physik. Ch. **104**. 147; C. **1923**. III. 1589). Die Größenordnung dieser Konstanten kann aber aus dem Vergleich mit ähnlichen, aber nicht amphoteren Verbb. geschätzt werden, so K_A^B des Glykokolls aus der K_A^B von Glykokollestern (für den *Glykokollsäureäthylester* findet Vf. experimentell $K_A^B = 10^{-7,1}$). — Einen anderen Weg bietet die scheinbare Dissoziationswärme: Liegt der Ampholyt hauptsächlich als HA vor u. findet bei Verd. keine elektrolyt. Dissoziation statt, so muß die scheinbare die Größenordnung der wirklichen Dissoziationswärmen haben; besteht dagegen der Ampholyt vornehmlich aus $^{\cdot}HA'$ u. erfolgt bei Verd. die Hydrolyse des Zwitterions, so wird die gemessene Wärme eine den Hydrolysewärmen entsprechende Größe haben. So bekommt man z. B. für Anthranilsäure $[HA]/[^{\cdot}HA'] =$ ca. 1 in W. — Schließlich kann das Verhältnis $[HA]/[^{\cdot}HA']$ auf Grund der chem. Konst. abgeschätzt werden. So ist zu erwarten, daß aliphat. Aminocarbonsäuren in W. prakt. nur als $^{\cdot}HA'$, in A. zum Teil als HA, aromat. Aminocarbonsäuren in A. prakt. nur als HA auftreten. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 385—400.) BIKERMAN.

Ludwig Ebert, *Über die Deutung der dielektrischen Polarisation wässeriger Lösungen.* (Vgl. Naturwissenschaften **13**. 681; C. **1925**. II. 2124.) Nimmt man die Molekularpolarisation *P* der Lsg. additiv zusammengesetzt aus der des W. u. der des gel. Stoffes an u. setzt die Molekularpolarisation des Gelösten in der Lsg. gleich der im festen Zustande, so erhält man für *P* des W. in der Lsg. einen geringeren Wert, als *P* des reinen W. Unter Voraussetzung, daß der Fehlbetrag durch die auf Hydratation verbrauchten Moll. verursacht wird, berechnet Vf. die Hydratation von KCl, $BaCl_2$ usw. — Nimmt man dagegen an, daß auch die *P* vom Gel. durch das Auflösen verändert wird (wie es der Fall ist in Lsgg. von Nichtelektrolyten), u. zwar viel stärker,

als die P vom W., u. daß diese Änderung von der Orientierung der gel. Moll. herrührt, so können Mindestwerte für den Dipolanteil der P des gel. Stoffs geschätzt werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **122**. 28—38. Leiden.) BIKERMAN.

J. Errera, *Die Polarisation eines Mediums und seine Molekularstruktur. Elektrische Momente der Dihalogenderivate von Benzol.* (Vgl. S. 1119.) Vf. bestimmte die Molekularpolarisation $\left(\frac{DE. - 1}{DE. + 2} \cdot \frac{M}{d}\right.$, wenn M das Mol.-Gew., d die D. bedeutet$\left.\right)$ von *Dichlor-, Dibrom-* u. *Dijodbenzolen* in fl. Zustande (P), in verd. Bzl.-Lsg. (P_∞), u. in festem Zustande (P_{fest}). Die Größe $(P_\infty - P)/P_\infty$ ist nach DEBYE ein Maß für die Assoziation der Fl. in reinem Zustande, die Größe $P_\infty - P_{fest}$ ist der von Dipolen herrührende Anteil der Polarisation. Ergebnisse:

	P_∞	P	$(P_\infty - P)/P_\infty$	P_{fest}	$\mu \cdot 10^{-18}$
o-$C_6H_4Cl_2$	124	84,07	0,32	40,2	2
m- „	70	64,2	0,08	39	1,21
p- „	38,2	38,2	0,0	38	0
o-$C_6H_4Br_2$	95	82,2	0,13	46,3	1,52
p- „	43,56	43,56	0,0	—	—
o-$C_6H_4J_2$	86,7	79,26	0,08	49,9	1,32
m- „	—	69,4	—	47,8	1,01

μ ist das Dipolmoment. — Vfs. Folgerungen: 1. Die elektr. Momente nehmen von J- zu Cl-Derivv. zu, entsprechend der steigenden Elektronegativität des Radikales. 2. Das Moment von $o- > m- > p-$; die Abwesenheit des Moments bei p-Verbb. widerspricht der „polaren" Benzoltheorie usw. Bei Vergleichung mit der DE. von cis-trans-Isomeren (vgl. Journ. de Physique et le Radium [6] **6**. 390; C. **1926**. I. 2528) ergibt sich, daß o-Isomere den cis-, die trans-Isomeren den p- entsprechen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1623—25.) BIKERMAN.

L. Mensing und **W. Pauli jr.**, *Über die Dielektrizitätskonstante von Dipolgasen nach der Quantenmechanik.* (Vgl. MENSING, S. 983.) Vff. wenden die Ergebnisse der Quantenmechanik auf die Berechnung der Temp.-Abhängigkeit der DEE. an. Die Abhandlung beschränkt sich auf den Fall zweiatomiger Dipolgase, deren Molekel keinen resultierenden Elektronen-Drehimpuls besitzt, wenn also das elektr. Dipolmoment der Molekel der Verbindungslinie der beiden Kerne parallel ist. Es ist dies der Fall, der z. B. bei den Halogenwasserstoffen realisiert ist. Vff. legen das einfache Modell des Rotators zugrunde. Es ergibt sich, daß man im Grenzfall höher Tempp. wieder genau zu dem Zahlenfaktor $^1/_3$ kommt, zu dem der klass. Ansatz DEBYES führte. Nur die Molekeln im untersten Zustand (Drehimpuls-Quantenzahl $j = 0$) geben einen Beitrag zum temperaturabhängigen Anteil der DE. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß auch hier die Quantenmechanik sich hinsichtlich statist. Mittelwerte enger der klass. Mechanik anschließt als die bisherige Quantentheorie. (Physikal. Ztschr. **27**. 509—12.) LESZYNSKI.

Gualtiero Niccolai, *Das Hall-Phänomen im Pyrit.* An einem natürlichen Würfel von *Pyrit* wird die Hallsche Konstante k bei magnet. Feldstärken H von 9150—14 400 Gauss bestimmt. k fällt in diesem Bereich von —21,7 auf —42,0. (Nuovo Cimento **3**. 213—17. Pisa, Univ.) KRÜGER.

H. T. Tizard und **D. R. Pye**, *Verbrennung von Gasen durch plötzliche Kompression.* Vf. beschreiben eine Apparatur, mittels welcher sie die durch Kompression hervorgerufene Verbrennung von brennbaren Gasen mit O_2 studieren. Im Anschluß an eine frühere Veröffentlichung finden sie die Tatsache bestätigt (Philos. Magazine [6] **44**. 79; C. **1923**. I. 1385), daß bei der Kompressionstemp. die Gase so rasch reagieren, daß die entwickelte Reaktionswärme schneller entsteht, als sie durch Wärmeleitung durch die Gefäßwände abtransportiert wird. Mittels Beobachtungen der bei

verschiedenen Tempp. zwischen der minimalen Verbrennungstemp. u. tatsächlich beobachteten Kompressionstemp. bestehenden Differenz läßt sich der Temp.-Koeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Vf. schildern eingehend Verss., die sie über die Verbrennung von *Pentan, Hexan, Heptan* u. *Octan* angestellt haben. (Philos. Magazine [7] **1**. 1094—1105.) FRANKENBURGER.

H. Etherington, *Beziehungen zwischen latenter Schmelzwärme und Schmelzpunkt der Metalle.* Analog der Troutonschen Regel werden die Quotienten aus absol. Schmelztemp. durch Schmelzwärme (T/L) für Al, Sb, Be, Bi, Cd, Cs, Cu, Ga, Au, Fe, Pb, Li, Mg, Hg, Pd, Pt, K, Rb, Ag, Na, Tl, Sn, Zn u. zum Vergleich auch diejenigen für Cl, Br, J, H, O, N berechnet, wobei angenommen wird, daß die Elemente in der fl. Phase einatomig sind, was wahrscheinlich nur für die Metalle zutrifft. Die Quotienten T/L sind nicht konstant, variieren aber in nur engen Grenzen (etwa 0,21—0,60). Trägt man die T/L-Werte als Ordinate, die At.-Geww. als Abscisse auf, so ergibt sich ein Diagramm von der bekannten Form der Atomvolumenkurve mit den Alkalien in den Scheitelpunkten. — Einige Beziehungen zum Raoultschen Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung werden diskutiert. (Chemistry and Ind. **45**. 430—31.) KANGRO.

E. Pierret, *Über die Gefrierpunktsmessungen mit hydratwasserhaltigem Natriumsulfat.* Vf. beschreibt eine Anzahl von Mol.-Gew.-Bestst. mittels der Gefrierpunktserniedrigungsmethode mit hydratwasserhaltigem $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ als Lösungsm. Die Messungen ergeben brauchbare Resultate, wenn man folgende Gesichtspunkte berücksichtigt: Das verwendete Glaubersalz muß von hohem Reinheitsgrad sein u. sowohl sein eigener Wassergehalt, als auch der des zugefügten Salzes genau bekannt sein. Am einfachsten ist es, anhydr. Salze zu den Bestst. zu verwenden; ist dies nicht möglich, so muß der Wassergehalt rechner. genau berücksichtigt werden. Die besten Resultate erhält man bei Mol.-Gew.-Bestst. der Na-Salze u. der Nichtelektrolyte, die mit dem Glaubersalz in keine chem. Wechselwrkg. treten. Aber auch in letzterem Falle ist die Kryoskopie mit geschmolzenem $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ anwendbar, nur kann man dann nicht wie bei Gefrierpunktserniedrigungsbestst. mit W. als Lösungsm. die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Dissoziation anwenden; vielmehr ist es nötig, die auftretenden chem. Rkk. u. die hierbei entstehenden Prodd. zu kennen u. sich auf die Messung geringer Erniedrigungen zu beschränken. Löslichkeitsmessungen sind oft von großem Vorteil für die Methode. Für kleinere Mol.-Geww. (<200) lassen sich die Werte bis auf ± 1 bestimmen, für größere (>1000) auf etwa ± 10. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 590—602. Nancy, Inst. de Physique.) FRANKENBURGER.

H. v. Wartenberg und **B. Lerner-Steinberg**, *Isotherme Calorimetrie.* Gleichzeitig mit der zu untersuchenden endothermen Rk. wird im Calorimeter die exotherm. Verdünnung von NH_4NO_3 bewerkstelligt, so daß die Temp. des Calorimeters konstant bleibt, die Messung des Wasserwertes unnötig wird u. der Wärmeumtausch mit der Umgebung stark reduziert wird. Die gesuchte Wärmetönung wird aus der verbrauchten NH_4NO_3-Menge gefolgert. — Die Ausgangslsg. von NH_4NO_3 war 64,00%ig (2,5 Mol. H_2O auf 1 Mol. Salz); es werden die D.D. der Lsgg. von 63,4 bis 64,5% NH_4NO_3 gegeben u. die Korrekturen, die man anbringen muß, wenn die Ausgangslsg. nicht genau 64%ig. war. Die Hauptverss. wurden bei 18,2° gemacht; es werden Korrekturen für andere Tempp. angeführt. Bei einer Temperaturkonstanz der Umgebung von 0,1° können Wärmetönungen im offenen Calorimeter auf 0,1% genau gemessen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **122**. 113—20.) BIKERMAN.

B. Lerner-Steinberg, *Die Verdünnungswärme des Ammoniumnitrats.* (Vgl. vorst. Ref.) Für NH_4NO_3 wurden durch elektr. Stromwärme kompensierte (adiabat.) Wärmetönungen x bei Verd. eines 64,00%ig. Lsg. bis zu y Mol. W. auf 1 Mol. NH_4NO_3 gemessen. Bei 18,2° ist $x = -2085{,}5 - 5{,}689\, y + 0{,}02247\, y^2 - 3{,}292 \cdot 10^{-5}\, y^3$, bei 25,0° $x = -1941 - 5{,}0324\, y + 0{,}01871\, y^2 - 2{,}322 \cdot 10^{-5}\, y^3$ cal/Mol. Wie ersichtlich, ist die Temperaturabhängigkeit von x sehr groß, weshalb Messungen bei konstanter

Temp. unumgänglich sind, wenn man Präcisionsmessungen ausführen will. (Ztschr. f. physik. Ch. **122**. 121—25. Danzig, Techn. Hochsch.) BIKERMAN.

V. Rothmund, *Dampfdruck und Basenaustausch bei Zeolithen und Permutiten.* Die Eigenschaften ändern sich stetig mit fortschreitender Entwässerung. Die W.-Abgabe u. -Aufnahme verläuft stetig. W., Gase u. organ. Stoffe können in fester Lsg. aufgenommen werden. Trotz der Ähnlichkeit mit der Adsorption hält Vf. die Erscheinung nicht dafür. Das Röntgenbild zeigt bei Änderung des W.-Gehaltes wenig Veränderung. Schilderung der Vorgänge beim Basenaustausch. Es liegt ein wahres Gleichgewicht zwischen Silicat u. Salzlsg. vor. Das Anion geht nicht ins Silicat hinein u. ist ohne Einfluß. Der Basenaustausch läßt sich nur mit solchen Rkk. vergleichen, bei denen ebenfalls feste Lsgg. vorkommen. An Stelle des Massenwirkungsgesetzes gilt folgende Beziehung: $\frac{c_1^{\frac{1}{\nu_1}}}{c_2^{\frac{1}{\nu_2}}} = \varphi\left(\frac{x}{n-x}\right)$. Worin c_1 u. c_2 die Konzz. in der Lsg., ν_1 u. ν_2 die Wertigkeiten der beiden Ionen, $\varphi\left(\frac{x}{n-x}\right)$ eine Funktion des Verhältnisses der Mengen des einen Metalls x zu derjenigen des anderen $n-x$ im Silicat bedeutet. Für $\nu_1 = \nu_2$ hängt der Gleichgewichtszustand nur von dem Verhältnis der Konzz. in der Lsg. ab u. wird sich deshalb bei Verdünnung nicht ändern. φ läßt sich empir. durch eine Potenz darstellen, die rechte Seite der hier angeführten Gleichung würde dann lauten: $\left(\frac{x}{n-x}\right)^p$, worin p einen für jedes System verschiedenen Exponenten bedeutet, der zwischen 1,32 u. 2,8 liegt. Angabe von prakt. Anwendungen. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 367—71. Prag.) SALMANG.

A_8. Kolloidchemie. Capillarchemie.

P. A. Thiessen, *Ursprung der Ladung der Teilchen in Goldhydrosolen.* Vf. erklärt die negative Ladung der Teilchen wss. *Au*-Sole durch oberflächlich adsorbierte OH-Ionen; die Annahme eines Goldaquokomplexes (vgl. KAUTSKY u. PAULI, Kolloidchem. Beihefte **17**. 294; C. **1924**. I. 2671 u. ADOLF u. PAULI, Kolloid-Ztschr. **34**. 29; C. **1924**. I. 285) ist rein hypothet. u. überflüssig. Für die Auffassung des Vf. spricht auch die Beobachtung von SCHAFMEISTER (Inauguraldissertation, Göttingen 1926), daß feine Au-Folie sich in W. negativ auflädt u. Zusatz von Elektrolyten die Ladung analog wie bei der Koagulation verringert. (Österr. Chem.-Ztg. **29**. 133—34. Göttingen, Univ.) KRÜGER.

A. Rabinerson, *Beiträge zur Kenntnis der Wechselwirkung zwischen kolloiden Lösungen.* 1. Mitt. *Über den Zusammenhang zwischen gegenseitiger Flockung, Schutzwirkung und Sensibilisierung bei der Wechselwirkung zweier Sole.* V. untersucht die Wechselwrkg. zweier Sole im elektrolytfreien Medium u. bei Ggw. verschiedener Mengen *NaCl* an folgenden Paaren: *Fe_2O_3-Sol* u. *Berlinerblausol*; *Nachtblausol* u. *Albuminsol*, Carey-Leasches *Ag-Sol* u. Fe_2O_3-Sol; Fe_2O_3-Sol u. Nachtblausol; Fe_2O_3-Sol u. *Dextrinsol*; Berlinerblausol u. *Serumalbuminsol*; Ag-Sol u. Albumin- bezw. *Globulinsol*, Ag-Sol u. *Mastixsol*; Fe_2O_3-Sol u. Albuminsol, wobei die Zus. des Kolloidgemischs von 0—100% jeder Komponente variiert wurde. Die Ergebnisse werden für jedes Solpaar durch eine Reihe von Kurven dargestellt, deren jede einer bestimmten NaCl-Konz. entspricht u. deren Ordinate den Flockungsgrad, die Abscisse die Mengenverhältnisse der Komponenten in % des Gesamtgehaltes der Fl. an Kolloiden angibt. — In elektrolytfreiem Medium kommt die vollständige gegenseitige Flockung von Fe_2O_3-Sol + Berlinerblausol, Fe_2O_3-Sol + Nachtblausol u. Fe_2O_3-Sol + Ag-Sol bei streng bestimmten Mengenverhältnissen zustande (33,3% $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ bezw. 26,5% Ag, 50% Nachtblau); bei genügendem Überschuß einer der Komponenten hört die Flockung

völlig auf. Bei Ggw. steigender Mengen NaCl werden die zu beiden Seiten des Flockungsoptimums absteigenden Kurvenäste gedehnt u. gehoben u. gehen schließlich in eine zur Abscisse parallele Gerade über. Die Mengenverhältnisse beim Flockungsoptimum sind für alle Elektrolytkonzz. dieselben. Vergleich mit den Flockungskurven der einzelnen Sole durch NaCl zeigt, daß bei Elektrolytkonzz., die zwischen den Koagulationswerten der beiden Komponenten liegen, das empfindlichere Sol von dem im Überschuß vorhandenen beständigeren geschützt wird, daß jedoch der Koagulationswert des Gemisches dem des überwiegenden beständigeren Sols nie gleich kommt, da dieses durch das empfindlichere rensibilisiert wird. Fe_2O_3- u. Dextrinsol, Berlinerblau- u. Albuminsol beeinflussen sich bei Abwesenheit von NaCl gegenseitig nicht; unvollständige Flockung tritt erst bei einer NaCl-Konz. wenig unterhalb des Trübungswertes von reinem Fe_2O_3- bezw. $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$-Sol auf; d. h. die Sensibilisation ist sehr gering. Die Flockungskurve geht nicht in eine Gerade über. Bei Ag- u. Albumin-, Globulin- oder Mastixsol findet Koagulation erst bei Salzkonzz., die das reine Ag-Sol ganz oder teilweise flocken, statt; die Flockungskurve besteht aus einem Ast: typ. Schutzwrkg. Die Wechselwrkg. von Fe_2O_3- u. Albuminsol wird durch 2 Kurven dargestellt; die Fällungszone bei kleinen Eiweißgehalten, die der gegenseitigen Flockung des hydrophoben u. hydrophilen Kolloids entspricht, kommt erst in NaCl-Lsgg. etwas unterhalb des Koagulationswertes von reinem Fe_2O_3-Sol zum Vorschein. Die scharfe Zone völliger Flockung bei hohen Eiweißgehalten tritt im elektrolytfreien Medium auf u. verschwindet bei steigender NaCl-Konz. infolge Peptisation. Auch in Gemischen von saurem Nachtblausol u. Albuminsol wurden 2 Flockungszonen beobachtet. (Kolloid-Ztschr. **39**. 112—23. Leningrad, Bakteriolog. Inst. „PASTEUR".) KR.

H. Freundlich und **Shukichi Mitsukuri**, *Über die Koagulation von Alkaliblausolen durch Elektrolyte.* Lsgg. von *Alkaliblau 6 B* (negative Sole von wenig ausgesprochenem hydrophobem Charakter) werden durch *Tannin* gegen Salze mit einwertigen Kationen (LiCl, NaCl, KCl, NaBr, NaJ) in einem mit der Tanninkonz. steigendem Maße sensibilisiert. Bei Salzen mit zweiwertigen Kationen ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $CaBr_2$, CaJ_2) tritt zunächst Sensibilisation ein, die bei höheren Tanninkonzz. wieder abnimmt u. bei $MgCl_2$ sogar in Schutzwrkg. übergeht. Bei $La(NO_3)_3$ ist Sensibilisation kaum merkbar, bei $AlCl_3$ findet von vornherein eine mit der Tanninkonz. anwachsende Schutzwrkg. statt. Im schwach sauren Gebiet beeinflussen Änderungen der p_H die sensibilisierende u. schützende Wrkg. des Tannins nur wenig. — Die sensibilisierende Wrkg. des Tannins beruht nicht auf Entladung der Alkaliblauteilchen, da deren kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit prakt. unverändert bleibt, sondern auf Dehydratation, indem wahrscheinlich die Tanninmoll. sich polar mit den Digalloylgruppen nach außen an die Oberfläche der Teilchen anlagern u. diese weniger hydrophil machen; die B. einer schützenden Hülle bei höheren Konzz. ist allerdings mit dieser Erklärung schwer zu vereinen. Die Abhängigkeit der Schutzwrkg. von der Wertigkeit erklärt sich dadurch, daß einwertige Kationen bei ihrer hohen zur Koagulation erforderlichen Konz. durch Tannin viel weniger verdrängt werden können, als die in kleineren Konzz. vorhandenen zwei- u. dreiwertigen Kationen. So schützt Tannin, wegen der starken Adsorbierbarkeit des Strychnins, Alkaliblausol auch nicht gegen *Strychninnitrat.* Die B. der Schutzhülle erfordert anscheinend eine gewisse Zeit, während bei der Sensibilisationswrkg. ein Zeiteinfluß nicht merklich ist. Mit steigender Temp. nehmen die Koagulationswerte im Gebiet der Sensibilisierung u. der Schutzwrkg. ab. (Kolloid-Ztschr. **39**. 123—27. Kaiser Wilhelm-Inst. für physikal. Chemie u. Elektrochemie.) KRÜGER.

Taro Tsuji, *Die experimentelle Formel des Schwellenwertes der Koagulationskonzentration der Elektrolyte für die Fällung des Mastixsols.* Der Schwellenwert von *NaCl* u. *KCl* für die Koagulation von *Mastix*sol ist von der Kolloidkonz. unabhängig. Die Ergebnisse der Flockungsverss. mit NaCl bei verschiedener p_H (Acetat- u. Phosphat-

puffer) lassen sich durch die Formel $K = h\, i^{1,5}/(i_0^{1,5} - i^{1,5})$ darstellen, wobei die Konstante K für das Mastixsol $= 10^{-6,3}$ ist, i_0 den maximalen Schwellenwert der Koagulazionskonz. derjenigen Elektrolyte bedeutet, deren Schwellenwert von der Kolloidkonz. unabhängig ist, u. i u. h die Konzz. des Salzes bezw. der $H^{\cdot}$ sind, welche man für die Fällung des Kolloids kombinieren muß. Die Formel stimmt auch für die Daten von MICHAELIS u. HIRABAYASHI (Kolloid-Ztschr. **30**. 209; C. **1922**. III. 414). (Kolloid-Ztschr. **39**. 110—12. Sapporo [Japan], Hokkaido-Univ.) KRÜGER.

Boris Iliin, *Hysteresis bei Sedimentation.* I. Man zentrifugierte eine wss. Suspension ohne u. beim Zusatz von Fällungs- bezw. Peptisationsmitteln, bestimmte die Niederschlagshöhe (h), ließ eine Zeit lang stehen, schlämmte den Nd. auf, zentrifugierte wieder, bestimmte wieder die Niederschlagshöhe usw. Die Änderung von h mit der Zeit ist ein Maß für das Altern der Suspension. Ohne Fremdzusätze altern die Suspensionen bezw. kolloide Lsgg. von *Stärke* u. *Blutalbumin* nicht (d. h. h ist bei gleicher Zentrifugierungsdauer stets die gleiche); h der Stärke nimmt mit der Zeit beim Zusatz von Kupferoxydammoniak oder 0,5-n. NaOH zu, die des Albumins bei Ggw. von A. ab. (Ztschr. f. physik. Ch. **122**. 137—48. Moskau, Inst. f. Physik u. Biophysik.) BIKERM.

R. O. Herzog, *Über die Quellung der Cellulose.* Die Quellung der Cellulose mit Elektrolyten bedingt den Übergang des homöopolaren Radikalgitters unter Erhaltung der Krystalldimension in ein heteropolares Ionengitter. Aus der Literatur über die Einw. von 1. Alkali, 2. SCHWEIZERs Reagens, 3. HNO_3 u. 4. konz. Alkali- u. Erdalkalisalzen u. aus eigenen Verss. kommt Vf. zu folgendem Schluß: Bei der Quellung entstehen Verbb. zwischen den Cellulosebausteinen u. dem Elektrolyt, die im Sinne WERNERs als Komplexverbb. angesehen werden können. Sie ist bei der Elektrolytkonz. am größten, in der die äquivalenten Elektrolytmengen an die Cellulosebausteine gebunden sind. Bei 1. u. 2. hat man es mit Ionenhydraten, bei 4. mit Molhydraten zu tun. Dieser Übergang in ein Ionengitter verursacht neben der chem. Wasserbindung die Anziehung von W. wegen dessen Dipolwrkg. u. von freien Ionen mit ihrer W-Hülle. Für die Best. der Quellungswärme fehlen noch die geeigneten Unterlagen. Die Aufnahme von Quellungswasser verursacht eine Volumenausdehnung des Krystallitaggregates. Diese ist in den verschiedenen Richtungen verschieden oder gleichmäßig je nach der geometr. Ordnung oder Unordnung der einzelnen Krystallite, u. bei der deren gegenseitige Verb. aufgehoben wird. Kontraktion der Faser findet nur in Lsgg. statt, bei denen das Verschwinden des Röntgendiagrammes eintritt. Verss. zeigen, daß die bei der Mercerisation auftretende Spannung etwa 2—4 kg/qmm beträgt. Mkr. Beobachtungen, ebenso das Verschwinden des Röntgendiagramms, zeigen ein Erweichen der Krystallite, die auch die Ursache der Kontraktion zu sein scheint. GORDON (vgl. nachst. Ref.) findet die Größe des Zuges, der die Kontraktion eben verhindert, für ein Parallelpiped nach Formel $F = S\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{e}\right) = 2$ kg/qmm. Vf. bespricht dann die Veränderungen der elast. Eigenschaften durch die Quellung, die Einw. der Mercerisation auf die Reißfestigkeit u. Dehnung von Ramie u. Störungen, die durch Zustandsänderungen kolloider Systeme auftreten. (Kolloid-Ztschr. **39**. 98—107. Berlin-Dahlem.) BRAUNS.

Walter Gordon, *Zur Theorie der Kontraktion bei der Mercerisation.* Vf. stellt sich den in einer Lauge liegenden Baumwollfaden als einen unter Zug stehenden Zylinder vor u. findet auf Grund mathemat. Überlegungen für den Zug F beim Zylinder 1,7 kg, beim Parallelepiped 2 kg, beim Kegel 0,63 kg u. beim Ellipsoid 1,6 kg pro qmm, also Werte, die, mit Ausnahme des Kegels, dessen Oberflächenform für diesen Fall sehr unwahrscheinlich ist, mit den beobachteten Größen gut übereinstimmt. (Kolloid-Ztschr. **39**. 107—10. Berlin-Dahlem.) BRAUNS.

A. Highfield, *Die kolloiden Eigenschaften von Nitrocellulosesolen in Lösungsmittelgemischen.* Vf. untersucht das Lösungsvermögen verschiedener Gemische von

A.-W.-Ä., *Aceton-A.-W.* u. *Nitrobenzol-Ä.-A.* für *Nitrocellulosen* von verschiedenem N-Gehalt. Wird der W.-Gehalt des Lösungsm. auf der Abscisse, die Viscosität des Nitrocellulosesols auf der Ordinate aufgetragen, so entsteht bei gleicher Nitrocellulosekonz. für jedes Verhältnis n. von Ä. zu A. eine U-förmige Kurve; das Minimum der Viscosität entspricht dem für das Lösungsvermögen günstigsten W.-Gehalt; seine Lage hängt von *n* ab. Für 4%ig. Lsgg. von Nitrocellulose (12,2% N) in Aceton-W. liegt das Minimum bei ca. 8% W., durch A. wird die Viscosität der Aceton-W.-Sole stets erhöht. Die Gemische von Nitrobenzol-Ä.-A. sowie eine Reihe anderer Systeme (Anilin-A.-Nitrobenzol, Nitranilin-A., Ä.-Methylalkohol-W., Propylalkohol-Ä., Butylalkohol-Ä., Aceton-Bzl., Aceton-Ä.-W. u. a.) zeigen im wesentlichen dasselbe Verh.; die Kurvenform hängt etwas von den Viscositäten der Komponenten ab. Mit abnehmendem N-Gehalt der Nitrocellulose verschiebt sich das Minimum der Viscosität nach höherem W.- bezw. A.-Gehalt des Lösungsmittelgemisches. Physikal. Faktoren (Wärmebehandlung, Soltemp.- u. Konz.) u. Ggw. von etwas Säure oder Alkali verändern die Viscosität, aber nicht den allgemeinen Kurvencharakter. — Vf. nimmt an, daß das Verhältnis der in der Nitrocellulosemolekel vorhandenen polaren u. nichtpolaren Gruppen ein bestimmtes Verhältnis zwischen polaren u. nichtpolaren Gruppen im Lösungsm. erfordert; die Sole minimaler Viscosität entsprechen den günstigsten Bedingungen. — Best. der Löslichkeit von *Trinitrophenol* in Ä.-A.-W.-Gemischen, zeigt, daß die reinen, polaren Fll. (A. u. W.) bezw. der schwach polare Ä. viel schlechtere Lösungsmm. sind, als geeignete Gemische. (Trans. Faraday Soc. **22**. 57—75. Woolwich, Roy. Arsenal.) KRÜGER.

Harold James Poole, *Die Elastizität von Celluloseacetatgelen in Beziehung zu ihrer physikalischen Struktur und ihren chemischen Gleichgewichten.* Vf. untersucht die elast. Eigenschaften der Gele von *Celluloseacetat* (55,4% Acetyl) in (etwas W.-haltigem) Benzylalkohol u. schließt aus seinen Ergebnissen, daß die Gele eine Schwamm- oder Fibrillenstruktur besitzen, u. daß zwischen der festen Phase u. dem Lösungsm. in den Capillarräumen ein dynam. Solvatationsgleichgewicht besteht. — Die Belastungs-Deformationskurven (reversible Deformation) sind analog denjenigen von Gelatinegelen gegen die Belastungsachse konkav. Der Elastizitätsmodul — d (Zug)/d (Dehnung) — nimmt mit steigender Deformation zu. Die gesamte Dehnung ist eine Funktion von Zug u. Belastungsdauer, die reversible Deformation nur eine Funktion des Zuges, wenn die Belastungsdauer ein Minimum von ca. 1 Min. überschreitet. Beim Ziehen tritt ein deutliches „Kriechen“ auf. Die E-t-Kurven (E = Dehnung, t = Zeit) steigen erst schnell (annähernd exponentiell) dann immer langsamer; der geradlinige Teil der $d\,E/d\,T$-t-Kurven ist kürzer, das folgende gekrümmte Stück länger, als bei Gelatinegelen; Vf. schließt daraus, daß die Struktur der Celluloseacetatgele unregelmäßiger ist als die der Gelatinegele. Es wird vorgeschlagen, das experimentell bestimmbare Prod. $K_2\,\eta$ (η = Viscosität der Fl. in den Zwischenräumen des Gels) der früher abgeleiteten Gleichung: $K_2\,\eta = -K_1\,d\,E/d\,(d\,E/d\,T)$ (K_1 eine der Elastizität proportionale Konstante) zu benutzen, um den „inneren Widerstand“ der Gallerten in absol. Maß auszudrücken; $K_2\,\eta$ hängt von der Form u. Größe des Gelskeletts u. der Viscosität der fl. Phase ab u. ändert sich mit der Konz. u. der Zus. des Lösungsm. in analoger Weise wie die Viscosität der Ausgangssole. Der absol. Wert des inneren Widerstandes ist viel höher als der durch Extrapolation der log Viscosität-Temp.-Kurve der Sole erhaltene. Wird der log des Scherungsmoduls oder des Youngschen Moduls gegen den log der Konz. aufgetragen, so sind die Kurven bei frischen Gelen schwach S-förmig, mit zunehmendem Altern mehr u. mehr gerade; bei etwa 10% bleibt eine merkliche Senkung; bei höheren Konzz. ist der Anstieg der Kurven, unabhängig von der Temp., konstant = ca. 2. In 10%ig. Gelen ist der Effekt des Alterns am geringsten, u. die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt am schnellsten. Gele, die bei 10° komprimiert, dann unter Fortdauer der Kompression eine zeitlang auf 25° erwärmt wurden, dehnen sich

bei Wiederabkühlung auf 10° u. Aufheben des Druckes bis nahe auf ihre ursprüngliche Länge aus; die bei der 1. Gelatinierung gebildete Struktur ist demnach im Gegensatz zu Gelatinegallerten in der Hauptsache permanent u. die Elastizität vom Solvatationsgrad abhängig; das Fließen bei stärkerem Zug ist geringer als bei Gelatine. Die Elastizität erreicht einen von der therm. Vorgeschichte unabhängigen Gleichgewichtswert, viel schneller bei vorangegangener Abkühlung als bei vorangegangener Erwärmung; die Dauer der Einstellung des Gleichgewichts hängt von der Temp. u. Konz. ab. Zusatz von W. zum Benzylalkohol erniedrigt, Zusatz von Xylol erhöht die Elastizität, ersteres erhöht, letzteres erniedrigt die Solvatation; in beiden Systemen fällt der log des Youngschen Moduls annähernd proportional der Temp. — Zur Best. der E-t-Kurven dient eine Wage mit automat. Registriervorr., die E wenige Sekunden nach der Belastung mit einer Genauigkeit von $\pm 2\,\mu$ zu messen gestattet. (Trans. Faraday Soc. **22**. 82—101. Woolwich, Roy. Arsenal.) Krüger.

E. Kleinmann, *Über die zeitliche Ausbildung der Oberflächenspannung von Kochsalzlösungen.* Vf. untersucht experimentell die zeitlichen Änderungen der Oberflächenspannung frischer Oberflächen von NaCl-Lsg. Die Versuchsanordnung schließt sich im wesentlichen der von Ferd. Schmidt u. Steyer (S. 360) bei der Messung der Oberflächenspannung von W. verwendeten an. Die Oberflächenspannungen von völlig frischen, durch Zersprühen der Lsg. bereiteten Oberflächen sinken in sehr kurzer Zeit auf erheblich niedrigere Werte. Die hierbei beobachtete „Abklingungsdauer" wird bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit vom elektr. Dissoziationsgrad (Produkt aus wirklichem Dissoziationsgrad u. Summe der Ionenbeweglichkeiten) bzgl. der Temp.-Abhängigkeit vom Temp.-Koeffizienten der Ionenbeweglichkeiten beherrscht; die für den sich ergebenden „Scheitelwert" der Spannungen maßgebenden Gesetzmäßigkeiten sind noch unklar. Vermutlich handelt es sich um eine Überlagerung der an Oberflächen von reinem W. auftretenden Variationen der Oberflächenspannung mit den durch Ionenwanderung bewirkten Änderungen dieser Eigenschaft bei Lsgg. Die geringe Dauer der bis zur Ausbildung des stat. Wertes der Oberflächenspannung verstreichenden Zeit spricht für die B. elektr. Doppelschichten bei diesen Vorgängen. (Ann. der Physik [4] **80**. 245—60. Heidelberg, Radiolog. Inst.) Frankenburger.

R. Sissingh und **J. Th. Groosmuller**, *Optische Bestimmung der Dicke einer Oberflächenschicht auf Glas aus Reflexionsbetrachtungen.* Unterss. über den Einfluß der Oberflächenschichten auf die Reflexion führen zu einer Erweiterung der Drudeschen Formeln. Diese Erweiterung gestattet die Ableitung von Eigenschaften der Oberflächenschichten. Bei einem neu polierten Flintglasprisma wurde beispielsweise eine Übergangsschicht festgestellt, deren Dicke nur einige Atomschichten beträgt, u. die wahrscheinlich aus Luft besteht, die zu 200 at komprimiert ist. (Physikal. Ztschr. **27**. 518—22. Physik. Inst. Amsterdam.) Leszynski.

Kshitish Chandra Sen, *Die Adsorption von Ionen in Verbindung mit ihrem Koagulationsvermögen.* (Vgl. S. 173.) Die Abweichungen vom Schulze-Hardyschen Gesetz beruhen darauf, daß die Ladungsneutralisation der Kolloidoberfläche sich nicht allein durch elektr. Adsorption des entgegengeladenen Ions vollzieht, sondern daß die gleichzeitig zwischen der Oberfläche u. den entgegengesetzt geladenen Ionen wirkende chem. Kraft C diesen manchmal abnorm hohe koagulierende Kraft gibt. Aus der Theorie von Mukherjee (Faraday Soc. Discussion on Colloids [1920]) folgt, daß für reine elektr. Adsorption ein Ion mit höherer Valenz eine größere Adsorptionsfähigkeit unter dem Fällungswert besitzt als ein solches mit niedriger Valenz. Der Vergleich zwischen Koagulationsvermögen u. Adsorption soll nur bei solchen Ionen erfolgen, bei denen entweder die Wertigkeit verschieden u. C klein, oder bei denen die Wertigkeit verschieden u. C groß aber nahezu gleich ist. Vf. zeigt an Hand eigener u. fremder experimenteller Arbeiten, daß unter solchen Verhältnissen Ionen mit höherem Koagulationsvermögen u. größerer Wrkg. auf die elektr. Endosmose stärker adsorbiert

werden als die weniger wirksamen, wenn man die Adsorptionswerte in Äquivalenten ausdrückt. Die z. T. widersprechenden in der Literatur mitgeteilten Beobachtungen sind dadurch zu erklären, daß die Konz. der Sole, bei Best. des Fällungswertes verschiedener Ionen u. die Menge des Adsorbens nicht gleich u. die Adsorption bei den erheblich verschiedenen Fällungskonzz. der Ionen gemessen wurde. Vff. stellt den allgemeinen Satz auf: „Je größer das Adsorptionsvermögen eines Ions, desto größer ist seine Wrkg. auf Endosmose, Kataphorese u. Koagulation eines entgegengesetzt geladenen Sols". (Kolloid-Ztschr. **39**. 140—52. Allahabad [Indien].) Krüger.

F. G. Tryhorn und **W. F. Wyatt**, *Adsorption.* II.—III. Mitt. II. *Die Adsorption der gesättigten Dämpfe einiger reiner Flüssigkeiten durch Kokosnußkohle.* (I. vgl. Trans. Faraday Soc. **21**. 399; C. **1926**. I. 3310.) Es wird die Adsorptionsgeschwindigkeit von *Methylalkohol, A.*, n-*Propylalkohol*, n-*Butylalkohol, W., Bzl., Aceton, Chlf., Methylacetat, Äthylacetat, Äthyljodid, Äthylbromid*, CS_2 u. *Ä.* durch *Kokosnußkohle* aus mit dem betreffenden Dampf gesätt. Luft bei 20° gemessen. Die Geschwindigkeit ist zunächst hoch u. proportional $p/\sqrt{M}$ (p = Dampfdruck, M = Mol.-Gew.), fällt aber ziemlich schnell ab u. wird prakt. Null. Die Zeit bis zur Erreichung des Adsorptionsmaximums ist für die einzelnen Stoffe sehr verschieden. Wird die Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Zeit aufgetragen, so entstehen außer bei Ä., CS_2, W. u. Äthylbromid diskontinuierliche Kurven. Vff. schreiben die Knickpunkte der plötzlichen B. von Flüssigkeitsfilmen auf der Kohlenoberfläche zu.

III. *Stadien in der Adsorption aus Dampfgemischen von Alkohol und Benzol und Benzol durch Kokosnußkohle.* Vff. untersuchen den zeitlichen Verlauf der Adsorption aus Gemischen der gesätt. Dämpfe von *Bzl.* u. *Aceton* bezw. Bzl u. *A.* durch *Kokosnußkohle* bei 20°. Die Adsorption erfolgt in 3 Abschnitten: im 1., einige Stdn. dauernden Stadium werden beide Komponenten in konstantem molekularen Verhältnis adsorbiert, im 2. (2—3 Tage) bleibt die Gesamtzahl der adsorbierten Moll. prakt. konstant, aber A. oder Aceton werden in einem von der Zus. der Mischung abhängigen Maße durch Bzl. ersetzt, im 3. Abschnitt ist das Verhältnis der Adsorption der Komponenten wieder konstant. Unterschiede im Adsorptionsvermögen verschiedener Kohlesorten kommen hauptsächlich im 2. Abschnitt zum Ausdruck. Vff. erklären ihre Ergebnisse folgendermaßen: Zunächst ist die Adsorptionsgeschwindigkeit beider Komponenten $p/\sqrt{M}$. Der 2. Abschnitt beginnt, wenn unter der Wrkg. von Oberflächenkräften auf der Kohle Fl. kondensiert wird; die adsorbierte Fl. ändert dann ihre Zus. so lange, bis Gleichgewicht mit der Hauptmenge der Fl. erreicht ist; die Unterschiede der Zus. beider Fll. im Gleichgewicht (Endpunkt des 2. Abschnitts) ist ein Maß für das selektive Adsorptionsvermögen der Kohle. Aus Gemischen mit bis 20,5 Mol.-% A. bezw. 33,3 Mol.% Aceton werden A. bezw. Aceton, später wird Bzl. positiv adsorbiert. Der 3. Abschnitt beruht auf isothermer Dest. in die capillaren Zwischenräume der Kohlenkörner. (Trans. Faraday Soc. **22**. 134—38. 139—45. Sheffield, Univ.) Krüger.

H. Rowe, *Die Adsorption von Gasen durch aktivierte Holzkohle bei sehr geringen Drucken.* II. *Bei —183°.* (I. vgl. Philos. Magazine [7] **1**. 109; C. **1926**. I. 2179.) Im Anschluß an entsprechende, bei 20° durchgeführte Verss. (l. c.) unternimmt Vf. Bestst. der bei —183° von Holzkohle bei niederen Drucken adsorbierten Gasmengen; die Versuchsmethode ist, abgesehen von einer anderen Methode des Zulassens der Gase in das Adsorptionsgefäß, die gleiche wie die früher angewendete. Es werden Verss. mit N_2, H_2 u. CO angestellt. Die Adsorptionsisothermen gehorchen für Drucke unterhalb eines gewissen Schwellenwertes einem Gesetze $\alpha = K \cdot P$; letzterer liegt für die Gase mit tiefem Kp. relativ hoch, für diejenigen mit höherem Kp., die stärker adsorbiert werden, tiefer. Sein Wert für N_2 ist $2 \cdot 10^{-3}$ mm, für CO $1,5 \cdot 10^{-3}$ mm. H_2 zeigt anormales Verh., indem seine Isotherme selbst bei hohen Drucken geradlinig verläuft. Im übrigen

wird der Verlauf der Isothermen, ähnlich wie bei höheren Tempp. oberhalb des erwähnten Schwellenwertes besser durch einen Ausdruck $\log \alpha/P = A_0 - A_{1\alpha}$ dargestellt als durch $\alpha = K \cdot P^{\frac{1}{n}}$. Der Zusammenhang zwischen α u. P ist solange ein linearer, bis die aktive Oberfläche der Kohle mit einer monomolekularen Adsorptionsschicht bedeckt ist. (Philos. Magazine [7] **1**. 1042—54. Exeter, Univ.) FRANKENB.

E. Wedekind, *Über Sorptionserscheinungen und den Übergang von Sorptionsverbindungen in chemische Verbindungen.* (Vgl. WEDEKIND u. WILKE, Kolloid-Ztschr. **35**. 23; C. **1924**. II. 1669.) Nach Bemerkungen über die Adsorption im allgemeinen stellt Vf. Beispiele zusammen, in denen sich reversible Sorption als Vorstufe irreversibler chem. Bindung fassen läßt. $Al(OH)_3$ Sorte A u. C (Willstätter) zeigen in ihren Verh. gegenüber H_3PO_4 beträchtliche Unterschiede; bei längerer Einw. von $^1/_{80}$-n. H_3PO_4 auf $Fe(OH)_3$ sind trotz anscheind n. Verlaufs der Sorptionskurve nur wenige $^0/_0$ der Sorption reversibel. Techn. hydrat. Fe_2O_3 u. Al_2O_3 hatten kein Sorptionsvermögen für H_3PO_4. *Oxalsäure* wird von *Zirkonoxydhydrat* weitgehend sorbiert, ohne daß es zur Salzbildung kommt, während *Thoriumoxydhydrat* ohne faßbares Sorptionsstadium das Oxalat liefert. Vf. verweist auf die Analogie mit der Solvatbildung, die gewissen Rkk. in der organ. Chemie vorangeht. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 738—41. Hann.-Münden, Forstliche Hochschule.) KRÜGER.

B. Anorganische Chemie.

F. Foerster und **R. Vogel**, *Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze. III. Das Verhalten der schwefligen Säure zur Thioschwefelsäure.* (II. vgl. FOERSTER u. KUBEL, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **139**. 261; C. **1924**. II. 2640.) Die Ergebnisse der Arbeit werden folgendermaßen zusammengefaßt: In Thiosulfatlsgg. stellen sich beim Ansäuern folgende Gleichgewichte ein:

$$\text{(1a)}\quad S_2O_3'' + H^{\cdot} \rightleftarrows HS_2O_3'$$

$$\text{(1b)}\quad HS_2O_3' \rightleftarrows HSO_3' + S$$

$$\text{(1)}\quad S_2O_3'' + H^{\cdot} \rightleftarrows HSO_3' + S$$

Daß Gleichgewicht (1) eintritt, wird bewiesen a) durch den Nachweis, daß nicht nur Thiosulfat beim Ansäuern S u. schweflige Säure gibt, sondern daß auch Bisulfit, also HSO_3', S löst u. dabei Thiosulfat unter Steigerung der Acidität der Lsg. entsteht; b) durch den Nachweis, daß Konz.-Änderungen an den am Gleichgewicht teilnehmenden Stoffen dieses in der zu erwartenden Richtung verschieben. c) durch den Nachweis, daß in Thiosulfatlsgg., die mit schwachen Säuren (Essigsäure, Ameisensäure) versetzt sind, die nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwartende Gleichgewichtskonstante $c_{S_2O_3''} \cdot c_{H^{\cdot}} / c_{HSO_3'} = K$ sich zu etwa $1{,}3 \times 10^{-2}$ für 11^0 bestimmen ließ. — Aus den wasserfreien Thiosulfaten u. fl. SO_2 werden die gelben, festen Verbb. $K_2S_2O_3 \cdot SO_2$ u. $Rb_2S_2O_3 \cdot SO_2$ bei niederer Temp. dargestellt. Diese Salze geben mit wenig W. eine klare gelbe Lsg. Vff. schließen daraus, daß auch die beim Einleiten von SO_2 in Thiosulfatlsgg. entstehenden gelben Lsgg. komplexe Anionen enthalten, in denen SO_2 durch S_2O_3'' koordinativ gebunden ist. Freier kolloidaler S ist in diesen gelben Lsgg. nicht enthalten. In solchen Lsgg. besteht das Gleichgewicht (2) $S_2O_3'' + SO_2 \rightleftarrows [S_2O_3(SO_2)]''$. Da zwischen den Bestandteilen des Gleichgewichts auch das Gleichgewicht (3) $H^{\cdot} + HSO_3' \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows SO_2 + H_2O$ besteht, kann schon bei genügender Ansäuerung von Thiosulfatlsgg. auch Gleichgewicht (2) unter Gelbfärbung der Lsg. eintreten. — Da durch Eintritt von Gleichgewicht (2) die Konz. von S_2O_3'' vermindert wird, kann in Gleichgwicht (1) auch durch hinreichende Steigerung der Konz. der schwefligen Säure die S-Abscheidung verhindert werden. Dies wird erreicht, wenn das Konz.-Verhältnis von schwefliger Säure zu Thiosulfat etwas größer als 1 ist. Es muß nach

(2) um so größer sein, je geringer die S_2O_3''-Konz. ist. — Die in die Gleichgewichte (1) u. (2) getretenen Lsgg. unterliegen langsamer Veränderung, indem sie Polythionate bilden. Je nach der Konz. der $H^{\cdot}$ bezw. HSO_3' kann hierbei nach den Bruttogleichungen:

$$(4)\quad 5\,S_2O_3'' + 6\,H^{\cdot} \longrightarrow 2\,S_5O_6'' + 3\,H_2O \quad \text{oder}$$

$$(5)\quad S_2O_3'' + 4\,HSO_3' + 2\,H^{\cdot} \longrightarrow 2\,S_3O_6'' + 3\,H_2O$$

Pentathionat oder Trithionat oder beide entstehen. Da Pentathionat rasch mit HSO_3' nach (6) $S_5O_6'' + HSO_3' \longrightarrow S_4O_6'' + S_2O_3'' + H^{\cdot}$, Tetrathionat, wenn auch langsamer, nach (7) $S_4O_6'' + HSO_3' \longrightarrow S_3O_6'' + S_2O_3'' + H^{\cdot}$ weiter abgebaut wird, erscheinen die Anionen aller drei Polythionsäuren bei der Umwandlung der zu Gleichgewichten (1) u. (2) zusammengetretenen Stoffe. Je nach den in diesen herrschenden Konzz. von $H^{\cdot}$, S_2O_3'' u. HSO_3' verschwindet S_2O_3'' mehr oder weniger schnell u. mehr oder weniger vorwiegend neben HSO_3'. Je geringer diese Konzz. sind, um so haltbarer erscheint auch in saurer Lsg. das S_2O_3''. Da S_3O_6'' nach

$$(8)\quad S_3O_6'' + H_2O \longrightarrow SO_4'' + S_2O_3'' + 2\,H^{\cdot}$$

zerfällt u. S_2O_3'' u. $H^{\cdot}$ wieder nach (1) reagieren, so geht schließlich jede angesäuerte Thiosulfatlsg. in Sulfat, S u. schweflige Säure über. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 161—91. Dresden, Techn. Hochsch.) JOSEPHY.

R. Nasini, *Ist Orthoborsäure mit Wasserdampf flüchtig? Bemerkungen zu einer kürzlichen Veröffentlichung von R. Anschütz.* (Vgl. ANSCHÜTZ u. RIEPENKRÜGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 1734; C. **1925**. II. 2252.) Vf. folgert aus eigenen Verss. u. aus dem Schrifttum, daß Orthoborsäure mit Wasserdampf bei verringertem Druck bereits unter 60° destillierbar ist; oberhalb 60° verflüchtigt sie sich schon bei gewöhnlichem Druck. Es ist anzunehmen, daß in der Dampfphase komplexe Verbb. mit vielen Mol. W. existieren. Dies schließt jedoch nicht aus, daß auch die Ansicht von ANSCHÜTZ, daß bei hoher Temp. der Wasserdampf Meta- u. Pyroborsäure mit sich führt, Geltung hat. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 247—50. Pisa.) GRIMME.

Peter P. Budnikow und **Eugen Schilow**, *Über die Darstellung des Siliciumtetrachlorids.* Beim Überleiten von $COCl_2$ über Kieselpulver bei 900—1000° bildet sich stets $SiCl_4$. Die Ausbeute hängt ab: 1. von der Korngröße des SiO_2: gefälltes SiO_2 gibt eine Ausbeute bis zu 62%, feiner Sand setzt sich fast gar nicht um; 2. von der Anwesenheit von Katalysatoren: bei Ggw. von Zuckerkohle betrug die Ausbeute in einer Stde. bei 1000° 50—62% an $SiCl_4$, ohne Kohle 23—31%. Bei Erniedrigung der Temp. verringert sich die Ausbeute rasch. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 765. Technolog. Inst. Charkow.) KANGRO.

G. Florence und **E. Couture**, *Über einige Komplexverbindungen des Chroms mit den Aminosäuren.* Im Anschluß an Angaben über die Auflösung von Cr_2O_3 in Glykokoll u. Entstehung gut krystallisierender schwerl. Verbb. (HUGOUNENQ u. MOREL, C. r. d. l'Acad. des sciences **154**. 119 [1912]) untersuchen Vff. entsprechende Verbb. zwischen Cr u. Asparagin u. schließen sich hierbei der Wernerschen Nomenklatur der Cr-NH_3-Verbb. an. Der von HUGOUNENQ u. MOREL beschriebene violette Körper gehört anscheinend zur Purpureo-Reihe u. hat die Konst. (I), der rote Körper gehört anscheinend zur Rhodoso-Reihe u. hat die Konst. **II**. Die Darstellungs-

I $\left[Cr\begin{matrix}(H_2O)_2\\(C_2H_5NO_2)_4\end{matrix}\right]$ II $\left[OH\left\langle\begin{matrix}Cr-\\OH\\Cr-\end{matrix}\right\rangle OH\begin{matrix}(C_2H_5NO_2)_3\\(C_2H_5NO_2)_3\end{matrix}\right]$ III $\left[\begin{matrix}Cl\\CrH_2O\\(C_2H_5NO_2)_4\end{matrix}\right]2\,H_2O$

IV $\left[OH\left\langle\begin{matrix}Cr-\\OH\\Cr-\end{matrix}\right\rangle OH\begin{matrix}(C_4H_8N_2O_3)_3\\(C_4H_8N_2O_3)_3\end{matrix}\right]$ V $\left[OH\left\langle\begin{matrix}Cr-\\OH\\Cr-\end{matrix}\right\rangle OH\begin{matrix}(C_4H_8N_2O_3)_3\\(C_4H_8N_2O_3)_3\end{matrix}\right]2\,H_2O$

methode von JORGENSEN für Purpureo-Chrom-Chlorid (Red. von violettem Cr_2O_3 durch H_2 bei Rotglut, Einbringen des gebildeten Chromchlorids in eine konz. Lsg. von NH_4Cl in NH_3) u. Oxydation der blauen Lsgg. durch Luft) wird von Vff.

sinngemäß für Glykokollverbb. modifiziert, indem dieses an Stelle von NH_3 verwendet wird; die durch Zufügen von A. erhaltene Verb. gehört zur Roseo-Purpureo-Reihe von WERNER (**III**). Entsprechende *Cr-Asparaginverbb.* werden auf folgende Methoden herzustellen versucht: 1. Behandeln von frischgefälltem Cr_2O_3 mit sd. Asparagin; es entsteht eine rote Lsg., die nach Filtration beim Erkalten rote, nadelförmige Krystallrosetten ausscheidet. 2. Nach PFEIFFER (Chromäthylendiaminderivv. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **24**. 279 [1900]) Darst. einer Cr-Pyridinverb. durch Auflösung von frisch gefälltem Cr_2O_3 in Pyridin, die durch Zugabe von etwas Zn-Pulver sehr beschleunigt werden kann. Beim langsamen Zugeben der gebildeten grünen Cr-Pyridinverb. ($CrPy_3Cl_3$) zu einer sd. Lsg. von Asparagin in NH_3-Wasser löst sich erstere auf; es bildet sich eine rote Fl., das Pyridin entweicht mit den Wasserdämpfen. Nach völligem Verschwinden der grünen Verb. u. h. Filtrieren läßt die erkaltende Lsg. voluminöse Krystalle fallen, die nach Umkrystallisieren in kochendem W. rosettenartige Krystallaggregate bilden, die mit den nach Methode 2. erhaltenen ident. sind; sie entsprechen einem Körper der Wernerschen Rhodoso-Chrom-Reihe, dem bereits die rote Glykokoll-Cr-Verb. angehört; er besitzt demnach die Konst. **IV**. Bei langem Kochen mit W. hydratisiert sich dieser Körper u. läßt beim Erkalten feinnadlige violette Krystalle der Zus. **V** ausfallen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 643—46. Lyon, Biolog.-chem. Lab.) FRANKENBURGER.

Gustav F. Hüttig und **Paul Lürmann**, *Zur Kenntnis des Prozesses der Pyrit-Abröstung.* Der beim Abrösten von Pyrit unverwertbar zurückbleibende Rest von S (etwa 3—6%) des Gesamtschwefels) ist nicht mechan. am Entweichen behindert, sondern erscheint unverhältnismäßig fester an das Fe gebunden, wie sich aus der mit abnehmender S-Menge bei konstantem Druck steigenden Zersetzungstemp. schließen läßt. Nach einer an anderen heterogenen Rkk. aufgestellten Theorie eines der Vff. (Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. **18**. Nr. 1; C. **1924**. II. 2225) handelt es sich um eine feste Lsg. des S im Fe_2O_3, wobei die letzten Anteile S im Gitter des Fe_2O_3 frei beweglich sind. Zur Bestätigung dieser Ansicht werden die Gleichgewichte zwischen Pyrit, O_2, SO_2 u. SO_3 bei verschiedenen O_2-Konzz. bei 700° (orientierende Verss. auch bei 800 u. 900°) untersucht, wobei die Gleichgewichtseinstellung sowohl vom Pyrit, wie vom reinen Fe_2O_3 vorgenommen wird. Die Verss. zeigen, daß der O_2-Druck, der mit einer bestimmten Zus. des Bodenkörpers im Gleichgewicht ist, mit abnehmendem S-Gehalt kontinuierlich ansteigt, was einer kontinuierlich fester werdenden Bindung des S im Fe_2O_3 (oder einer kontinuierlich steigenden Zersetzungstemp.) entspricht u. auf die Existenz von homogenen Phasen mit kontinuierlich gegen Null veränderbarem S-Gehalt hinweist. Die Versuchsergebnisse lassen sich nach einer vom Vf. früher gegebenen Gleichung gut darstellen. Die homogenen Phasen (festen Lsgg.) neigen beim Abkühlen auf Zimmertemp. zur Entmischung. Da diese Vorgänge kaum reversibel verlaufen werden, so ist eine neuerliche S-Abgabe bei Wiedererhitzen wahrscheinlich. — Ein Laboratoriumsapparat zur Erzeugung eines kontinuierlichen Gasstromes wird beschrieben. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 759—65. Phys.-chem. Abt. chem. Lab. Jena.) KANGRO.

A. Seyewetz und **H. Tatu**, *Über die Darstellung und die Eigenschaften des Blei-Ammoniumchlorides.* Vff. beschreiben die Darst. der Verb. $PbCl_4 \cdot 2NH_4Cl$ aus 1 Mol. $PbCl_2$, das in der 4-fachen theoret. Menge von Salzsäure von 21° Bé., suspendiert ist, 2 Molen NH_4Cl u. langsam zufließender Salpetersäure von 48° Bé., welche an Stelle des sonst verwendeten, jedoch kostspieligen Ammonpersulfats dazu dient, naszierendes Cl_2 aus der HCl zu bereiten u. das Pb in die 4-wertige Form überzuführen. An Stelle von $PbCl_2$ kann auch $PbSO_4$ verwendet werden. Das gebildete Salz ist lebhaft gelb gefärbt u. zers. sich langsam beim Vers., es völlig von W. zu befreien; jedoch gelingt es, das Präparat durch Waschen mit A. u. Ä. weitgehend zu trocknen. — Auf 70—80° erwärmt wird die Verb. lebhaft rosa, beim Erkalten wieder gelb; erst bei etwa 140°

beginnt Zers. unter Abspaltung von Cl_2. In Ggw. von viel W. zers. sich das Plumbi-Ammoniumchlorid nach dem Schema: $PbCl_4 + 2H_2O \longrightarrow PbO_2 + 4HCl$, wobei PbO_2 in kolloidaler Lsg. auftritt; in Ggw. von wenig W. bildet sich $PbCl_2$ u. eine Chlor-Sauerstoffverb., die ihrer Zus. nach noch nicht bestimmt ist u. anscheinend durch Einw. von naszierendem O_2 auf HCl herrührt. $PbCl_4 + H_2O \longrightarrow PbCl_2 + 2HCl + O$. Ersterer dieser beiden Prozesse tritt quantitativ u. als einziger in Lsgg. von Konzz. $<0{,}08\%$ auf, in Lsgg. zwischen 0,08 u. 1% tritt gleichzeitig mit PbO_2 die an ihrem charakterist. Geruch erkenntliche Cl_2-O_2-Verb. auf, für Konzz. zwischen 1 u. 4% beobachtet man anfangs B. von PbO_2; dieses löst sich aber wieder auf (vermutlich infolge zunehmender HCl-B.). Über 4—22% (Sättigung) tritt keine PbO_2-B. mehr auf; es erfolgt nur noch $PbCl_2$-B. Da beide obige Rkk. reversibel sind, kann man die Lsgg. durch HCl-Zusatz stabilisieren; Vff. geben die hierzu nötigen Mengen an. Zusatz von H_3PO_4 verhindert nicht die B. von $PbCl_2$ in den konzentrierten, dagegen diejenige von PbO_2 in den verdünnten Lsgg.; ist ihre Menge hierzu genügend, so verhindert sie das Ausflocken von PbO_2. Essigsäure verhält sich entsprechend, muß aber zur Erzielung gleicher Wrkgg. auf die 150—200-fache Konz. wie die H_3PO_4 gebracht werden. Das Plumbiammoniumchlorid ist in der Kälte unl. in A., in der Wärme chloriert u. oxydiert es ihn; das gleiche gilt für Aceton; es ist in Ä., Bzn. u. Eg. unl. u. löst sich auch nicht in chlorhaltigen Lösungsmm. wie Chlf., CCl_4, $C_2H_4Cl_2$ u. $C_2H_2Cl_4$. Die Entw. von „naszierendem" Cl_2 durch das Plumbiammoniumchlorid bei Erwärmung über 120° läßt es zur *Chlorierung* organ., vorwiegend aromat. Substanzen als geeignet erscheinen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 647—51.) Frankenburger.

A. C. Vournazos, *Einige heterogene Bleikomplexe. Die Jodorhodanide.* Zur Herst. von *Bleikaliumjodiden* wendet Vf. die Acetonmethode (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150**. 155; C. **1926**. I. 2078) an u. erhält die Verb. $K_2[PbJ_4]\,2\,H_2O$, weiße Nadeln. Die an Aceton entstehenden homogenen Systeme sind Mischungen, aber keine Komplexverbb. — *Jodobleikaliumrhodanid*, $K_4[PbJ_2(SCN)_4]\,2\,H_2O$, durch direkte Einw. von KSCN auf PbJ_2, ll. in Aceton, farblose Nadeln, spaltet an feuchter Luft PbJ_2 ab, ebenso bei Einw. von W. Trockner H_2S scheidet aus der Acetonlsg. Bleijodosulfid ab. — *Jodobleiammoniumrhodanid*, $(NH_4)_8[PbJ_2(SCN)_8]\,2\,H_2O$, Darst. analog dem K-Salz, weiße Nadeln, durch Feuchtigkeit leicht zersetzlich. *Jodobleinatriumrhodanid*, $Na_4[PbJ_2(SCN)_4]\,2\,H_2O$, spitze Nadeln, nach Ausfällen mit Amylalkohol aus der Acetonlsg. weißgelbes, krystallin. Pulver. — *Jodobleianilinrhodanat*, $[PbJ_2C_6H_5NH_2\cdot HSCN]$, aus Bleinatriumdijodid u. Anilinrhodanat in Aceton. Durch Zusatz von überschüssigem Bzl. gelblicher amorpher Nd., durch längeres Sieden der Acetonlsg. unter Dampfverdichtung erhält man das Prod. in krystallin. Form, eigelbe, verwachsene Prismen, an der Luft beständig, in W. unl., wl. in Aceton. — *Jodobleiguanidinrhodanat*, $[PbJ_2CH_5N_3HSCN]$, durch Einw. von Guanidinrhodanat auf Bleidinatriumjodid in Aceton, u. Mk. kleine gelbe Nadeln, beständig an der Luft, wl. in Aceton, in W. u. A. langsame Zers. Die beiden letzten Verbb. sind in Aceton nicht dissoziierbar, beide haben die Koordinationszahl 3. Man kann diese Verbb. auch als Körper der Gruppe der *Plumbamine* ansehen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 241—46. Athen, Techn. Hochsch.) Josephy.

Robert Hazard, *Die Thiocarbonate von Metallen und alkalischen Erden.* Beim Versetzen einer Lsg. von Na_2CS_3 mit einer Lsg. von *Pb-Acetat* entsteht zunächst ein schwarzer Nd. von PbS, bei weiterer Zugabe ein brauner, der aus einem Gemisch von PbS u. $PbCS_3$ besteht. Bei noch weiterer Zugabe von Pb-Acetat erhält man einen roten Nd. von $PbCS_3$; er zerfällt beim trockenen Erhitzen in PbS u. CS_2. $FeCl_3$ gibt einen braunen, $CuSO_4$ einen dunkelbraunen, $BaCl_2$ einen gelben, $AgNO_3$ einen schokoladenbraunen u. $SnCl_4$ einen braunen Nd. (Rev. gén. des Matières plastiques **2**. 357—61.) Brauns.

L. Losana, *Über die Allotropie des Quecksilberjodids.* Vf. untersucht die Gleichgewichte *HgJ_2-$HgCl_2$*, HgJ_2-*$HgBr_2$*, $HgCl_2$-$HgBr_2$, HgJ_2-$HgCl_2$-$HgBr_2$, HgJ_2-*CdJ_2*, HgJ_2-*PbJ_2*, HgJ_2-CdJ_2-PbJ_2 u. den Einfluß der anderen Halogenide auf den Umwandlungspunkt des roten u. gelben HgJ_2, wobei er sich teils der therm. Analyse, teils der dilatometr. Methode (Dilatometerflüssigkeit Petroleum) bedient. Die Ergebnisse sind ausführlich graph. u. tabellar. zusammengestellt. — Im System HgJ_2-$HgCl_2$ bezw. HgJ_2-$HgBr_2$ werden die Angaben von Padoa u. Tibaldi (Gazz. chim. ital. **34**. I. 92; C. **1904**. I. 994) u. Reinders (Ztschr. f. physik. Ch. **32**. 494 [1900]) im allgemeinen bestätigt; im ersteren ergibt sich die Mischungslücke etwas größer (32—69 Gew.-$^0/_0$ $HgCl_2$). Die Umwandlung der roten in die gelbe Modifikation wird schon durch kleine $HgBr_2$-Mengen erheblich erniedrigt; bei Mischungen mit mehr als 42$^0/_0$ $HgBr_2$ ist die rhomb. Modifikation bei Zimmertemp. beständig. Im System $HgCl_2$-$HgBr_2$ ergibt sich Mischbarkeit im festen Zustande; es scheint eine sehr instabile Verb. $HgCl_2 \cdot HgBr_2$ zu existieren. Für den Umwandlungspunkt des reinen HgJ_2 wird 131,34^0 (therm.) u. 131,22^0 (dilatometr.) gefunden, zerstreutes Tageslicht ist von deutlichem Einfluß. Im ternären System HgJ_2-$HgBr_2$-$HgCl_2$ wird der Umwandlungspunkt stärker erniedrigt als den Ergebnissen in den binären Gemischen entspricht. Im System HgJ_2-CdJ_2 werden die Angaben von Sandonnini (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma **21**. I. 508; C. **1912**. I. 1180) bestätigt. Vf. findet für den F. von reinem PbJ_2 393^0. Im System HgJ_2-PbJ_2 ergibt die therm. Analyse bis ca. 17$^0/_0$ PbJ_2 feste Lsgg. von PbJ_2 in gelbem HgJ_2, oberhalb 73$^0/_0$ PbJ_2 feste Lsgg. von HgJ_2 in PbJ_2; beim Abkühlen tritt teilweise Entmischung ein. PbJ_2 erniedrigt den Umwandlungspunkt nur wenig; der Umwandlungspunkt fällt bis ca. 16$^0/_0$ PbJ_2 u. steigt dann wieder. Im ternären System HgJ_2-PbJ_2-CdJ_2, das bis zu 30$^0/_0$ PbJ_2 bezw. CdJ_2 untersucht wurde, sinkt der Umwandlungspunkt nur wenig u. nicht stärker, als dem Verh. der binären Gemische entspricht. — Vf. prüft ferner den Einfluß der Zusätze auf die Geschwindigkeit der Einstellung des inneren Gleichgewichts von HgJ_2 (vgl. Smits, Theorie der Allotropie). Wird HgJ_2 auf 200—260^0 erhitzt, durch fl. Luft schnell abgekühlt u. dann auf + 13^0 erwärmt, so tritt die Umwandlung in die rote Modifikation um so schneller ein, je höher die Erhitzungstemp. war; die Umwandlungsgeschwindigkeit steigt bis zu einem gewissen Gehalt an anderen Halogeniden u. scheint dann einem Grenzwert zuzustreben. (Gazz. chim. ital. **56**. 301—31. Turin, R. Politecnico.) Krüger.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

K. F. Herzfeld und **A. Hettich**, *Die Symmetrie von Sylvin und die Natur der Ätzfiguren.* Da in neuerer Zeit Zweifel auftauchten, ob der *Sylvin* oder der Kochsalzkrystall holoedr. oder unter Umständen auch hemiedr. Krystallstruktur aufweist, hatten es Vff. unternommen, zunächst mit Hilfe von Ätzfiguren, die von äußeren Einflüssen am wenigsten berührt werden, diese Unklarheit zu untersuchen. Wurden solche Ätzungen ohne besondere Vorsichtsmaßregeln ausgeführt, so zeigte sich, daß der größte Teil der entstehenden Krystallfiguren um ein geringes gedreht gegen die Symmetrie erschienen, u. zwar stets in demselben Sinne. Bei Verss. dagegen, wo mit größter Sorgfalt jede Spur von organ. Substanz sowohl im Ausgangsmaterial als auch in den benutzten Gefäßen vermieden wurde, zeigte sich, daß alle Ätzfiguren symm. ausfielen. Wurde ein solcher Krystall aus der Lsg. mit den Fingern herausgenommen u. dann der Vers. fortgesetzt, so zeigte sich, daß der Krystall sich mit zahlreichen assymm. Figuren bedeckte. Es genügte schon Stehenlassen an der Luft im offenen Gefäß, ferner Spuren ($^1/_{10}$ mg) von opt. akt. Stoffen, wie akt. Amylalkohol. Eine Verallgemeinerung dieses Satzes war nicht möglich, da verschiedene opt. akt. Verbb. gefunden wurden, die keinerlei Einfluß auszuüben imstande waren. Um die

Natur der Ätzfiguren zu untersuchen, wurden Schmelzen des reinsten KCl hergestellt, die aber stets durch geringe Mengen einer als Fe_2O_3 festgestellten Verunreinigung gefärbt waren. Ätzfiguren aus dem reinsten Teil der Schmelze konnten nicht erhalten werden. Sobald aber Spuren von Fe vorhanden waren, fanden sich auch u. Mk. die Pyramiden, die an ihrer Spitze einen winzigen schwarzen Punkt aufwiesen, der erst bei fortschreitender Ätzung verschwindet. Es ist zur B. einer Ätzfigur die Ggw. einer schwerl. Verb. notwendig. Der Einfluß von H- u. OH-Ionen wird untersucht, jedoch für die gefundenen Erscheinungen keine bündige Erklärung gegeben. (Ztschr. f. Physik **38**. 1—7. München, Chem. Lab. der Bayer. Akad. d. Wiss., Phys.-chem. Abt.) Haase.

Pia Gravino, *Über den Antimonit von Wolfsberg (Harz).* Bericht über umfassende mineralog. Messungen. Tabelle im Original. D.[12] war 4,654. Der Antimonit ist begleitet von Bournonit, Zinkenit u. Jamesonit, As u. Bi fehlen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 210—15. Palermo.) Grimme.

Carmela Ruiz, *Neue Untersuchungen über den Baryt von Racalmuto in Sicilien.* (Vgl. S. 1005.) Die Ähnlichkeit der krystallograph. Konstanten, der D., der chem. Zus. u. anderer Eigenschaften des *Baryts* aus Racalmuto mit dem früher untersuchten der Grube Giona läßt schließen, daß es sich um Krystalle gleicher Herkunft handelt. $a:b:c = 0{,}81\,558:1:1{,}31\,467$. D.[18—19] 4,43 bis 4,42. 56,06% BaO, 43,51% SO_3, Spuren von Ca, Sr, CO_2 u. organ. Substanzen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 490—93. Palermo, Univ.) Krüger.

G. Carobbi, *Über die chemische Zusammensetzung des Orthits von Ambatofotsikely (Madagascar).* Die chem. Analyse ergab die Zus.:

SiO_2	ThO_2	Al_2O_3	Ce_2O_3	La_2O_3	Y_2O_3	Fe_2O_3
30,42	2,37	17,00	8,09	8,31	1,42	5,45
1,93	1					

FeO	MnO	LaO
	1,58	

D. war 3,38. Das Molekularverhältnis war somit: $R^{II}O : R^{III}{}_2O_3 : SiO_2 = 1{,}58 : 1 : 1{,}93$ im Gegensatz zum n. Orthit mit 1,33 : 1 : 2 u. den Angaben Pisanis, welcher 2,12 : 1 : 2,46 fand. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 206—09. Neapel.) Grimme.

Enrico Carozzi, *Über einen chromhaltigen Spessartin von St. Barthélemy (Aostatal).* Die chem. Analyse des Minerals von D.[14] 4,35 ergab in %:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	MnO	CaO	FeO
34,86	16,31	4,88	1,08	35,05	5,52	2,12
2,94		1,0			3,14	

entspricht somit der typ. Zus. des Granat $R^{II}{}_3\,R^{III}{}_2(SiO_4)_3$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 230—32.) Grimme.

Giulia Lugaro, *Über den Wismutinit von St. Agnes (Cornwall).* Krystallograph. Unters. eines *Wismutinits* von Cornwall. Es werden einige für das V. in Cornwall bezw. für das Mineral überhaupt neue Formen — die Prismen {450} bezw. {230} u. {250} — beobachtet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 416—19. Palermo, Univ.) Krüger.

Mario Picotti, *Die Ergebnisse der physikalisch-chemischen Untersuchungen bei den Kreuzfahrten des Königl. Schiffes „Marsigli" in der Meerenge von Messina.* Best. der Temp. u. des *NaCl*-Gehalts des *Meerwassers* in verschiedenen Tiefen an verschiedenen Stellen der Straße von Messina. NaCl-Gehalt ziemlich gleichmäßig (37,5—38,8‰). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 686—91. Triest, Geophys. Inst.) Krüger.

F. A. Lindemann, *Meteore und die Konstitution der oberen Atmosphäre.* Kinet. Betrachtungen über das Verh. der Meteore beim Eintritt in die obere Atmosphäre. (Nature **118**. 195—98.) Josephy.

Emilio Repossi, *Vesuvianit von S. Ambrogio (Val di Susa).* Krystallograph. Betrachtung. (Atti Real. Accad. Scie. di Torino **60**. 609—20. 1925. Turin.) GRIMME.

Ferruccio Zambonini, *Über die Gegenwart einer cäsiumhaltigen Varietät des Kaliumfluorborats unter den Produkten der gegenwärtigen Tätigkeit des Vesuvs.* (Vgl. ZAMBONINI u. CONIGLIO, S. 554.) Krystallograph. Unters. der *Cs*-haltigen Sublimationen des Vesuvs. Kleine, tafelförmige, häufig längliche Krystalle, vielfach mit abgerundeten Ecken; Doppelbrechung sehr schwach; in W. wl. Spektroskop. Unters. nach Entfernung der leichter l. Anteile ergab die Ggw. von B, K, Cs. An durch Umkrystallisieren aus h. W. gereinigten, etwas größeren Krystallen wurden die Formen {001}, {110}, {011}, {102}, {111}, {100} beobachtet; Ebene der opt. Achsen parallel (010); opt. negativ; die gemessenen Winkel stimmen mit den für KBF_4 berechneten überein; Brechungsindices ca. 1,326; D. 2,617. — Durch Auflösung von Cs_2CO_3 in HBF_4 u. langsame Krystallisation gewonnene synthet. Krystalle von $CsBF_4$ ergaben: D. 3,305; $n_{Na} = 1,36$. — Bei Krystallen von reinem, durch Verdunsten wss. Lsgg. bei gewöhnlicher Temp. erhaltenem KBF_4 wurde ein neuer Typus, kurze, in Richtung der *c*-Achse prismat. Krystalle mit {110} (vorherrschend), {102}, {001}, {120}, {100}, {011} u. {111} gefunden, die Existenz des Prismas {120} ist eine weitere Bestätigung für die krystallograph. Analogie zwischen KBF_4 u. den Sulfaten der Barytgruppe. D. 2,505. Die Brechungsindices wurden bei $\lambda = 577$, 589 u. 677 $\mu\mu$ bestimmt; für $\lambda = 589\ \mu\mu$ ergab sich $n_\alpha = 1,3239$; $n_\beta = 1,3245$; $n_\gamma = 1,3247$. Doppelbrechung sehr schwach; Orientierung der opt. Achsen wie bei dem Cs-haltigen Mineral. — Vf. schlägt für das natürlich vorkommende KBF_4 den Namen *Avogadrit* vor. Nach der Regel von RETGERS berechnet sich, daß die Cs-haltige Varietät ein Gemisch von ca. 90,5% KBF_4 u. 9,5% $CsBF_4$ ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 644—49. Neapel, Univ.) KRÜGER.

D. Organische Chemie.

F. L. Simons, *Die katalytische Zersetzung einfacher Glyceride.* Vf. studierten die katalyt. Zers. von *Triacetin* u. *Tripropionin* bei Tempp. bis zu 525° über einem Thoriumoxydkatalysator, der durch Glühen von Thoriumnitrat hergestellt war. *Triacetin*

%-Zus. der fl. u. gasförmigen Zers.-Prodd.

	Triacetin		Tripropionin	
Zers.-Temp.	460°	525°	420°	510°
Acrolein	21,0	14,1	4,0	6,7
Allylalkohol	?	?	4,0	5,3
Crotonaldehyd	—	2,6	6,2	10,6
Wasser	—	?	?	6,6
Ameisensäure	7,0	20,0	—	—
Essigsäure	27,4	25,0	14,5	10,6
Propionsäure	—	—	17,5	33,5
Diacetin	24,2	?	—	—
Triacetin	4,6	—	—	—
Tripropionin	—	—	47,8	9,5
Teerprodd.	10,1	30,6	4,0	13,3
CO	nicht bestimmt	36,6	34,9	18,5
CO_2		34,1	37,3	53,3
C_nH_{2n}		13,0	8,2	9,0
H_2		6,8	10,7	17,2
C_nH_{2n+2}		vorhanden	vorhanden	vorhanden

wurde aus Glycerin u. Essigsäureanhydrid in Ggw. von Na-Acetat erhalten. *Tripropionin* wurde durch Erhitzen von reiner *Propionsäure* mit *Glycerin* in Ggw. von

wasserfreiem K-Bisulfit dargestellt; farblose, geruchlose Fl., Kp.$_3$ 130—132°, D.$^{20}_{18}$ 1,100, n_D^{15} = 1,434. Vorverss. zeigten, daß die Zers. erst bei etwa 380° in größerem Umfange einsetzt u. zwar zersetzt sich Tripropionin bei etwas niedrigerer Temp. als Triacetin. Wie zu erwarten, wurden besonders bei höheren Tempp. große Mengen teeriger Prodd. gebildet. Während in den Zers.-Prodd. des Triacetins *Diacetin* nachgewiesen werden konnte, wurde beim Tripropionin *Dipropionin* nicht gefunden. Die Ergebnisse sind in der obigen Tabelle zusammengestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1991—94. Providence, Rhode Island, Univ.) Kindscher.

Emil Votoček, *Die neuen Anschauungen über die Struktur der Zucker.* Zusammenfassung der Arbeiten der letzten 50 Jahre. (Chemické Listy **20**. 314—21. Prag.) Andr.

J. Marcusson, *Lignin- und Oxycellulosetheorie.* Vf. untersucht frisches, morsches, halb- u. ganzvermodertes Holz u. findet für Cellulose dieselben Werte wie Rose u. Lisse (Journ. Ind. and Engin. Chem. **9**. 284; 1917; C. **1920**. III. 354). Die für Lignin gefundenen Werte sind jedoch, da Huminsäuren durch HCl auch gefällt werden, zu hoch. Zur Entfernung derselben wurde das Holz mit 1%ig. NaOH extrahiert, wodurch die Ligninwerte aller 4 Holzproben nahezu gleich werden. Der in NaOH l. Teil besteht nur teilweise aus in W. unl. Huminsäuren, der andere Teil ist in W. l. u. besteht aus Pentosen u. einer Säure, die ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. reduziert u. die Tollenssche Glucuronsäurerk. gibt. Der W. unl. Teil läßt sich durch hochkonz. HCl bis 20% in Zuckerstoffe überführen, was für die Ggw. von Cellulose spricht. Bestimmt man den Methoxylgehalt nach Zeisel-Fanto, so findet man zu hohe Werte, da Pektinstoffe ebenfalls Methoxylgruppen enthalten. Nach Fellenberg bestimmt, bleibt er in den einzelnen Hölzern unverändert, so daß ein Anwachsen des Ligningehaltes nicht stattfindet. Damit hält Vf. die Grundlage der Lignintheorie für erschüttert. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 898—900. Berlin-Dahlem.) Brauns.

H. Wieland, *Bemerkungen über die präparative Darstellung von Phenylcyanat aus Benzazid.* Um bei der Darst. von Phenylcyanat aus Benzazid Unglücksfälle zu vermeiden, ist es erforderlich, das Bzl. nach Beendigung der N-Entw. bei gewöhnlichem Druck abzudestillieren, um etwaige Reste von Azid vollständig zu zers. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 900. München.) Brauns.

R. C. Huston und **D. D. Sager**, *Der Einfluß der Ungesättigtheit auf die Aktivität des alkoholischen Hydroxyls. I. Die Wirkung von Allylalkohol auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Vf. fanden, daß von den aromat. Alkoholen nur diejenigen mit Bzl. in Ggw. von $AlCl_3$ reagieren, in denen das Hydroxyl an ein dem Ring benachbartes C-Atom gebunden ist. So reagiert Methyl- u. Äthylphenylcarbinol, während beim *β-Phenyläthylalkohol* das Ergebnis negativ war. Ebenso konnten mit gesättigten aliphatischen Alkoholen keine Alkylbenzole erhalten werden, während *Allylalkohol* glatt *Allylbenzol* liefert. Die Ungesättigtheit des C-Atoms, an das die Hydroxylgruppe gebunden ist, erhöht somit die Aktivität der Hydroxylgruppe hinsichtlich der wasserabspaltenden Wrkg. des $AlCl_3$.

Versuche: *Allylalkohol.* 1 Mol. Alkohol reagierte mit 2 Moll. Benzol in Ggw. von $^1/_2$ Mol. $AlCl_3$. Es entstand *Allylbenzol*, das durch Kochen mit alkoh. KOH in *Propenylbenzol* übergeführt u. als *α,β-Dibrompropylbenzol* vom F. 66—66,5° identifiziert wurde. Außerdem hatte sich *β-Chlorpropylbenzol* vom Kp. 205—207° u. wahrscheinlich *α,β-Diphenylpropan* gebildet. — *β,γ-Dibrompropylbenzol*, $C_9H_{10}Br_2$. Durch Bromieren von Allylbenzol in Chlf. Kp.$_5$ 114—115°, Kp. 242—244° unter Zers., D.$^{20}_4$ 1,62. — Kondensationsverss. mit Benzol in Ggw. von $AlCl_3$ wurden mit folgenden Alkoholen unternommen: *Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Isoamyl-, Phenyläthyl-* u. *Phenylpropylalkohol*, die aber zu keinem Ergebnis führten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1955—59. East Lansing, Michigan.) Kindscher.

H. H. Hodgson, *Einige Bemerkungen über Nitroverbindungen mit besonderer Berücksichtigung der Nitrierung des m-Chlornitrobenzols und p-Chlortoluols.* (Vgl. Journ.

Chem. Soc. London **127**. 1599; C. **1925**. II. 1845.) Untersucht wurde die Nitrierung des 4-Chlortoluols mit dem Ziel, Bedingungen zu finden, unter denen von den 2- u. 3-Nitroderivv. eines wesentlich bevorzugt wäre. Bei einer gesamten Nitrierungsdauer von 2 Stdn. u. Zugabe der HNO_3 in 15, 45 u. 60 Min. entstanden Gemische, welche 52,8, 58 u. 58,8% *2-Nitro-4-chlortoluol* enthielten. Bei Anwendung eines Überschusses von 10% an HNO_3 u. dem fünffachen Gewicht des Chlortoluols an H_2SO_4 entstanden 64—65% des 2-Nitroderiv. Nitrierung bei Ggw. von Essigsäureanhydrid lieferte die Isomeren im Verhältnis 50 : 50. 3,4-Dinitrochlorbenzol gab mit wss. KOH 4 Stdn. gekocht *6-Nitro-3-chlorphenol* vom F. 38—40°. (Journ. Soc. Dyers Colourists **41**. 327—29. 1925. Huddersfield, Techn. Coll.) TAUBE.

Bernhard Flürscheim und **Eric Leighton Holmes**, *Die Gesetze der aromatischen Substitution.* V. *Die Direktionswirkung elektrolytisch dissoziierter Gruppen.* (IV. vgl. Journ. f. prakt. Ch. **76**. 185; C. **1907**. II. 1327. Vgl. ferner Chem. and Ind. **44**. 33; C. **1925**. I. 1290.) NOELTING u. KREGCZY (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 335; C. **1916**. II. 1127) haben *Diäthylbenzylamin* in H_2SO_4 nitriert u. 35—40% des *m-Nitroderiv.* erhalten. Die Forderungen der Affinitätsregel würden op-Nitrierung verlangen, eine Nitrierung der freien Base kommt unter den Bedingungen der Rk. nicht in Betracht, u. eine Nitrierung des Salzes müßte ebenfalls o- u. p-Stellungen ergeben. Vff. kommen zu dem Schluß, daß das elektrolytisch dissoziierte Ion nitriert wird, was durch die Annahme einer elektr. Ladung, als stärkstes polares Element, in der Tat eine m-Direktion erklären würde. Vff. gelang es, nach den Vorschriften von NOELTING u. KREGCZY (l. c.) 44% des m-Deriv. zu isolieren, bei Verdünnung auf das Doppelte 52%, indem das Amin mit steigender Verdünnung stärker dissoziiert. Wurde umgekehrt durch Zugabe von $(NH_4)_2SO_4$ die Dissoziation zurückgedrängt, so sank die Ausbeute auf 34%. Die Nitrierungen wurden bei —10° bis 0° mit HNO_3 (KAHLBAUM, d = 1,52) ausgeführt u. die Nitroverbb. über die Pikrate bezw. Nitrobenzoesäuren bestimmt. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1562—70.) TAUBE.

Wilhelm Steinkopf und **Paul Smie**, *Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen.* IX. *Darstellung neuer Typen organischer Arsenverbindungen.* (VIII. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2597; C. **1922**. III. 1375.) Vff. haben primäre Arsine mit sekundären Halogenarsinen bezw. sekundäre Arsine mit primären Halogenarsinen in Rk. gebracht u. dabei neue Typen organ. As-Verbb. erhalten. — Für die Darst. der Körper wurde ein App. verwandt, der es erlaubte, sie in CO_2-Atmosphäre darzustellen u. mit anderen Körpern in Rk. zu bringen. — *Diphenylchlorarsin* gibt mit *Phenylarsin* in CO_2 u. Ä. nach Gleichung **I** *Triphenyldiarsin*, $C_{18}H_{16}As_2$. Gibt mit verd. HNO_3 auf dem Wasserbade ein Gemisch von *Mono-* u. *Diphenylarsinsäure.* — Triphenyldiarsin gibt mit äther. J-Lsg. u. Jodmethylierung mittels CH_3J im Rohr bei 100° *Phenyldijodarsin* u. primär gebildetes *Diphenyljodarsin* in einem Verhältnis, wie es nach Gleichung **II** zu erwarten ist. Das Phenyldijodarsin gibt mit HNO_3 (1 : 1) *Phenylarsinsäure.* Aus dem primär gebildeten Diphenyljodarsin entsteht *Dimethyldiphenylarsoniumtrijodid,* schwarzbraune Krystalle, aus A., F. 68,5°, das mit alkoh. KOH *Dimethyldiphenylarsoniumjodid* vom F. 212,5° liefert. Der F. dieser Verb. wird leicht verschieden erhalten (vgl. STEINKOPF u. SCHWEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 1459; C. **1921**. III. 529 u. a.). — Diphenylarsin gibt mit Phenyldichlorarsin in Ä. u. CO_2 bei 30° nach **III** *Triphenylchlordiarsin,* $C_{18}H_{15}As_2Cl$; weiße Nadeln, schm. im Vakuum bei 164° zu einer trüben Fl., die bei 179° klar wurde; gibt mit HNO_3 Phenyl- u. Diphenylarsinsäure. Verliert an der Luft seine Krystallstruktur u. bildet eine amorphe Substanz. — Verss. (von **H. Dudek**) zur Darst. von *asymm. Dimethyldiphenyldiarsin* vom Typus $R_2As \cdot AsR'_2$ aus Diphenylarsin u. Kakodylchlorid in Ä. unter Luftabschluß führten zur B. der symm. Verbb. *Kakodyl* u. *Phenylkakodyl,* die mit CH_3J bei 100° in *Dimethyldiphenylarsoniumjodid* vom F. 205—206° u. *Dimethyldiphenylarsoniumtrijodid* vom F. 67,5° übergeführt wurden (aus Phenylkakodyl) u. in *Tetramethyl-*

arsoniumjodid, F. 305—310°, u. *Tetramethylarsoniumtrijodid*, F. 133° (aus Kakodyl). — Triphenyljoddiarsin läßt sich nicht analog der Cl-Verb. darstellen. Diphenylarsin gibt mit Phenyldijodarsin in konz. äther. Lsg. in CO_2 *Diphenyljodarsin* u. *Phenylmonojodarsin*, C_6H_6AsJ; gelb, fest; sehr empfindlich, wird an der Luft dunkel u. schmierig; entsteht auch aus Triphenyldiarsin + 2 At. J in Ä.; wird durch HNO_3 zu Phenylarsinsäure oxydiert. Die erste B. des Phenylmonojodarsins ist aus Gleichung **IV—VI** zu erklären. Es gibt bei erschöpfender Methylierung mit CH_3J im

$$\text{I}\quad C_6H_5\cdot AsH_2 + ClAs(C_6H_5)_2 = HCl + (C_6H_5)HAs\cdot As(C_6H_5)_2$$

$$\text{II}\quad (C_6H_5)_2As\cdot AsH(C_6H_5) + 2J_2 = (C_6H_5)_2AsJ + C_6H_5\cdot AsJ_2 + HJ$$

$$\text{III}\quad (C_6H_5)_2AsH + Cl_2AsC_6H_5 = HCl + (C_6H_5)_2As\cdot As(C_6H_5)Cl$$

$$\text{IV}\quad (C_6H_5)_2AsH + J_2As\cdot C_6H_5 = (C_6H_5)_2As\cdot As(C_6H_5)J + HJ$$

$$\text{V}\quad (C_6H_5)_2As\cdot As(C_6H_5)J + HJ = (C_6H_5)_2\underset{J}{\underset{|}{As}}—\underset{H}{\underset{|}{As}}(C_6H_5)J$$

$$\text{VI}\quad (C_6H_5)_2\underset{J}{\underset{|}{As}}-\vdots-\underset{H}{\underset{|}{As}}(C_6H_5)J = (C_6H_5)_2AsJ + C_6H_5\cdot AsJH$$

$$\text{VII}\quad C_6H_5\cdot AsJH + JCH_3 \longrightarrow (C_6H_5)(CH_3)AsJ + HJ$$

$$\text{VIII}\quad C_6H_5\cdot AsJH + (CH_3)_3(C_6H_5)AsJ, J_2 = C_6H_5\cdot AsJ_2 + (CH_3)_3(C_6H_5)AsJ + HJ$$

$$\text{IX}\quad (C_6H_5)_2As\cdot As(C_6H_5)H \xrightarrow{+J_2} (C_6H_5)_2\underset{J}{\underset{|}{As}}-\vdots-\underset{J}{\underset{|}{As}}(C_6H_5)H \rightarrow (C_6H_5)_2AsJ + C_6H_5\cdot AsJH$$

$$\text{X}\quad (C_6H_5)_2As\cdot As(C_6H_5)H \xrightarrow{+J_2} (C_6H_5)_2As\cdot As(C_6H_5)J + HJ \longrightarrow (C_6H_5)_2\underset{J}{\underset{|}{As}}-\vdots-\underset{H}{\underset{|}{As}}(C_6H_5)J \longrightarrow (C_6H_5)_2AsJ + C_6H_5\cdot AsJH$$

$$\text{XI}\quad C_6H_5\cdot AsH_2 + 2ClAs(C_6H_5)_2 = 2HCl + (C_6H_5)_2As\cdot As(C_6H_5)\cdot As(C_6H_5)_2$$

$$\text{XII}\quad (C_6H_5)_2As\cdot As(C_6H_5)\cdot As(C_6H_5)_2 + 2J_2 = 2(C_6H_5)_2AsJ + C_6H_5\cdot AsJ_2$$

$$\text{XIII}\quad 2(C_6H_5)_2AsH + (C_6H_5)JAs\cdot AsJ(C_6H_5) = 2HJ + (C_6H_5)_2As\cdot \underset{C_6H_5}{\underset{|}{As}}—\underset{C_6H_5}{\underset{|}{As}}—As(C_6H_5)_2$$

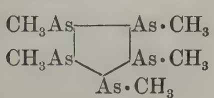
$$\text{XIV}\quad (C_6H_5)_2As\cdot As(C_6H_5)\cdot As(C_6H_5)_2 + 3J_2 = 2C_6H_5AsJ_2 + 2(C_6H_5)_2AsJ$$

$$\text{XV}\quad C_6H_5\cdot \underset{J}{\underset{|}{As}}\cdot \underset{J}{\underset{|}{As}}\cdot C_6H_5 + C_6H_5\cdot AsH_2 = 2HJ + C_6H_5\cdot \underset{\diagdown\, As\cdot C_6H_5\, \diagup}{As—As}\cdot C_6H_5$$

Rohr bei 100° nach **VII** *Methylphenyljodarsin*, das durch überschüssiges CH_3J *Trimethylphenylarsoniumtrijodid*, rotbraune Nadeln, aus A., F. 103°, gibt; dieses gibt mit alkoh. KOH *Trimethylphenylarsoniumjodid*, F. 247°. Daß neben dem Trijodid geringe Mengen Trimethylphenylarsoniumjodid u. Phenyldijodarsin entstehen, ist im Sinne der Gleichung **VIII** zu deuten. — Die B. von Phenylmonojodarsin aus Triphenyldiarsin + 2 J ist aus Schema **IX** oder **X** zu erklären. — *Pentaphenyltriarsin*, aus Phenylarsin u. Diphenylchlorarsin in CO_2 u. absol. A. (anstatt Ä.) bei 70° nach Gleichung **XI**, weiße Krystalle; desgl. aus Diphenylarsin u. Phenyldijodarsin, wobei als Nebenprod. anscheinend Phenylmonojodarsin auftritt; auch Diphenyljodarsin u. Phenylarsin gibt das Pentaphenyltriarsin. J spaltet es nach **XII** in *Phenyldijodarsin* u. *Diphenyljodarsin*, das bei Einw. von CH_3J *Dimethyldiphenylarsoniumtrijodid* gibt. — *Phenyldijodarsin*, B. aus Phenylarsinsäure in wss. Lsg. + KJ + SO_2 nach dem Ansäuern mit konz. HCl. — Das in festem Zustande rein weiße Pentaphenyltriarsin bildet in Bzl. u. Pseudocumol in CO_2 ziemlich intensiv gelbe Lsgg., deren Farbe sich aber bei steigender Temp. nicht vertieft, wie es bei Radikaldissoziation der Fall ist. Die Frage, ob das Pentaphenyltriarsin bei höherer Temp. in Triphenyldiarsyl u. Diphenylarsyl dissoziiert, konnte nicht gelöst werden. — *Hexaphenyltetrarsin*, $C_{36}H_{30}As_4$, aus Diphenyldijoddiarsin (Jodarsenobenzol) + Diphenylarsin in A. u. CO_2 bei 70° nach Gleichung **XIII**, weiße Nadeln. Wird durch J in Phenyldijod-

arsin u. Diphenyljodarsin (XIV) gespalten; das Jodierungsgemisch gab bei der Jodmethylierung Phenyldijodarsin u. Dimethyldiphenylarsoniumtrijodid. Aus dem molekularen Verhältnis wird die Auffassung des Körpers wie auch oben bewiesen. Das Hexaphenyltetrarsin verhält sich in Lsg. wie das Pentaphenyltriarsin. — *Cycl. Triphenyltriarsin*, $C_{18}H_{15}As_3$, aus Diphenyldijoddiarsin in A. u. CO_2 + Phenylarsin bei ca. 70° nach Gleichung XV; Nädelchen; es wird durch CH_3J im Rohr bei 100° aufgespalten unter B. von Phenyldijodarsin, Trimethylphenylarsoniumjodid u. -trijodid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1453—63.) BUSCH.

Wilhelm Steinkopf, Siegfried Schmidt und **Paul Smie**, *Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen. X. Über das cycl. Pentamethylpentarsin und über Äthanarsenobenzol.* (IX. vgl. vorst. Ref.) Das von AUGER (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1705; C. **1904**. II. 415) als *Arsenomethan*, $[CH_3As]_4$, von BERTHEIM (Handb. d. organ. As-Verbb., Enke, Stuttgart 1913, S. 16) als *Arsenmethyl* bezeichnete, wohl mit dem von DEHN (Amer. Chem. Journ. **40**. 108; C. **1908**. II. 850) ident. Prod. haben Vff. durch Best. des Mol.-Gew. in Bzl. u. Nitrobzl. nach der kryoskop., in Bzl. nach der ebullioskop. Methode in N (die Best. in Luft ergab keine Konstanz des Gefrierpunktes, aber ziemliche Übereinstimmung mit den in N gefundenen Werten) als *cycl. Pentamethylpentarsin* (nebenstehend) erkannt. — Zunächst wurde der Einfluß indifferenter Gase, in denen wegen der leichten Oxydierbarkeit das Mol.-Gew. bestimmt werden mußte, auf Gefrierpunkt u. Kp. der Lösungsmm. untersucht. *Benzol* löst unter dem Druck eines Kippschen App. CO_2 zu 0,2957% seines eigenen Gewichtes, so daß schon dadurch eine merkliche Gefrierpunktserniedrigung eintritt. — Mol.-Gew.-Bestst. von *Salicylsäureamylester* in Bzl. oder Nitrobzl. bei Ggw. von CO_2 geben zu niedrige Werte, während in N-Atmosphäre brauchbare Werte resultieren. — Cycl. Pentamethylpentarsin gibt mit CH_3J im Rohr bei 100° *Tetramethylarsoniumtrijodid*, dunkelviolette Nadeln, aus A., F. 133°, *Methyldijodarsin*, Nadeln, aus A., F. 26°, u. *Tetramethylarsoniumjodid*, F. 310—326°, u. zwar zeigen die gefundenen Mengen, daß die Rk. zu 55% im Sinne der Gleichung **I** u. zu 45% im Sinne der Gleichung **II** verlaufen ist. — *Äthanarsenobenzol*, $C_8H_{10}As_2$ =



$$\textbf{I}\quad [CH_3\cdot As]_5 \xrightarrow{5\,JCH_3} 5\,(CH_3)_2AsJ \xrightarrow{10\,JCH_3} 5\,(CH_3)_4AsJ, J_2$$

$$\textbf{II}\quad [CH_3\cdot As]_5 + 5\,(CH_3)_4AsJ, J_2 = 5\,CH_3\cdot AsJ_2 + 5\,(CH_3)_4As\cdot J$$

$C_2H_5\cdot As:As\cdot C_6H_5$, aus Phenylarsin u. Äthylarsinoxyd in CO_2 in CH_3OH oder aus Phenylarsinoxyd in A. + Äthylarsinoxyd + phosphoriger Säure auf dem Wasserbad; aus Bzl. oder Toluol oder A., F. 177°. Gibt in alkoh. Suspension mit J *Äthylphenyldijoddiarsin*, $C_8H_{10}J_2As_2 = (C_2H_5)JAs\cdot AsJ(C_6H_5)$, sehr zersetzlich, wird an der Luft dunkler u. unter Absonderung eines gelben Öles schmierig; F. 110—112° (Zers.). Oxydiert sich unter A. zu einem Gemisch von Äthyl- u. Phenylarsinsäure; ob dabei primär Spaltung in Äthyldijodarsin u. Phenylarsinoxyd oder Äthylarsinoxyd u. Phenyldijodarsin eintritt, läßt sich nicht feststellen. Das Äthanarsenobenzol oxydiert sich in Lösungsmm. wie Bzl. oder Nitrobzl. in der Wärme leicht zu einem Gemisch von Äthyl- u. Phenylarsinoxyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1463—69. Dresden, Techn. Hochsch.) BUSCH.

Alessandro Bernardi, *Verhalten der kolloiden Acetate des Pentamercuriacetanilids und Tetramercuriacetanilids.* Durch Einw. einer Lsg. von Br_2 in wss. KBr-Lsg. auf eine wss. Lsg. von *Pentamercuriacetatoacetanilid* (1 KBr u. 2 Br auf 1 Hg) u. Reinigung des entstandenen gelben Nd. durch Umkrystallisieren aus sd. A. wird *Pentabromacetanilid*, $C_6Br_5NH(CO\cdot CH_3)$, erhalten; weiße Nadeln, die bei 278° erweichen u. bei 284 bis 285° zu einer schwarzen Fl. schmelzen; unl. in W., l. in k. Ä., Bzl., Chlf., u. h. Aceton. Die (lebhafte) Rk. verläuft wahrscheinlich in den Stufen $C_6(Hg\cdot COOCH_3)_5NH(CO\cdot CH_3) \longrightarrow C_6(HgBr)_5NH(CO\cdot CH_3) \longrightarrow C_6Br_5\cdot NH(CO\cdot CH_3)$. Analog entsteht bei Br-Überschuß aus 2,4,6-Trimercuriacetatoacetanilid das 2,4,6-Tribromacetanilid; bei Anwendung von

0,24 g Br (in wss. KBr gel.) auf 1 g 2,4,6-Trimercuriacetatoacetanilid dagegen das *Monobromdimercuriacetatoacetanilid*, $C_6H_2(Hg \cdot COOCH_3)_2Br \cdot NH(CO \cdot CH_3)$, in allen Lösungsm. unl. — NaCl fällte aus wss. Lsgg. von Pentamercuriacetatoacetanilid je nach der Konz. Ndd. wechselnder Zus. aus; sie enthalten offenbar Cl teils adsorptiv, teils chem. (Ersatz der $(COO \cdot CH_3)$-Gruppe) gebunden; die von der gleichen Menge Pentamercuriacetatoacetanilid adsorbierte Cl-Menge steigt mit der NaCl-Konz. dauernd an. In wss. Gemischen von Pentamercuriacetatoacetanilid u. NaBr bezw. NaJ erreicht die Adsorption von Br bezw. J ein Maximum bei 4 NaBr bezw. 4 NaJ auf 1 Pentamercuriacetatoacetanilid; bei höheren Halogenidkonzz. wird die Koagulation immer unvollständiger. Lsgg. von $CuCl_2$ bezw. $BaCl_2$ fällen aus wss. Lsg. von *Tetramercuriacetatoacetanilid* flockige Cl- u. Cu bezw. Ba-haltige Adsorptionsverbb., Cl wird stets stärker adsorbiert als Cu bezw. Ba; die adsorbierte Menge der einzelnen Ionen in Abhängigkeit von der $CuCl_2$- bezw. $BaCl_2$-Konz. wird graph. wiedergegeben. — Vf. weist darauf hin, daß kolloide Micellen durch Ionenadsorption ihre Eigenschaften, insbesondere auch ihre Adsorptionsfähigkeit für Anionen u. Kationen ändern. Obige Bromierungsmethode gestattet, über die Hg-Derivv. die Br-Substitutionsprodd. aromat. Verbb., die der direkten Bromierung nicht oder schwer zugänglich sind, zu gewinnen. (Gazz. chim. ital. **56**. 337—57. Bologna, Univ.) Krüger.

G. A. Medley, *Eine Reaktion zwischen basischem Bleiacetat und Phenol.* Beim Mischen einer 8%ig. wss. Phenollsg. mit konz. Bleiessig erhielt Vf. einen weißen Nd., l. in 50%ig. A., Aceton, Bzl., Chlf. u. Ä. Durch verd. Eg. oder HNO_3 wird hieraus wieder Phenol freigemacht. Mit $FeCl_3$ tritt erst nach längerer Zeit violette Färbung auf, während K_2CrO_4 langsam $PbCrO_4$ fällt. Vf. hält die Formel $(C_6H_5O)_2 \cdot Pb$ für wahrscheinlich. Auch andere Phenole geben ähnliche Ndd., deren Entstehen durch verd. Eg. verhindert wird. (Pharmaceutical Journ. **117**. 149—50. Nottingham, University College.) Rojahn.

G. C. Hale, *Rotes und gelbes Ammoniumpikrat.* Die beiden Modifikationen zeigen gleiche Verpuffungstemperatur u. gleiche Empfindlichkeit, auch die Lagerbeständigkeit ist nicht merklich verschieden. Die Annahme, daß das rote Pikrat minderwertiger sei als das gelbe, ist irrig. Nach den Unterss. des Vfs. ist die rote Modifikation sogar brisanter als die gelbe. Durch Umkrystallisieren läßt sich die rote Form in die gelbe überführen. Vf. nimmt an, daß Ammonpikrat aus 2 Chromoisomeren — einem farblosen Benzoid u. einem gelben bis roten Chinoid — besteht. Hitze, Alkalität u. Konzentration führen durch Loslösung labiler Elektronen den Farbwechsel herbei. Eine Strukturunters. mit Hilfe von X-Strahlen wird die Theorie unterstützen. (Army Ordnance **6**. Nr. 31. 39—41; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **21**. 87 bis 89.) Kast.

Helmuth Scheibler und **Herbert Neef**, *Über eine Synthese von N-Alkylidenaminosäuren und ihre Überführung in N-Alkylaminosäuren durch Hydrierung.* II. (I. vgl. Scheibler u. Baumgarten, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 1358; C. **1922**. III. 359.) Für die Darst. von Salzen aromat. substituierter *N-Alkylidenaminosäuren* haben inzwischen Gerngross u. Zühlke (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1482; C. **1924**. II. 2028) sowie Bergmann, Enszlin u. Zervas (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 1034; C. **1925**. II. 810) einfachere Verff. angegeben. Dagegen ist man für die Gewinnung rein aliphat. Alkylidenaminosäuren, besonders der interessanten *N-Methylenaminosäuren*, aus mehreren Gründen auf das in der 1. Mitt. beschriebene Verf. angewiesen. Nach demselben wurden neu gewonnen die Na-Salze des *N-Methylenglycins*, *-alanins*, *-tyrosins* u. des *N-Äthylidenglycins*. Auch β-Aminosäureester u. sekundäre Aminosäureester sind dieser Kondensation fähig, wie an den Beispielen des *β-Amino-n-buttersäureesters* u. *α,α′-Iminodipropionsäureesters* gezeigt wird. Im zweiten Falle kann natürlich aus dem Zwischenprod., $CH_2(CN) \cdot N[CH(CH_3) \cdot CO_2R]_2$, kein HCN abspalten, so daß die CN-Gruppe lediglich zu CO_2H verseift wird. — Die in der

1. Mitt. als *N-Acetyl-N-benzylidenbetain* beschriebene Verb. fassen BERGMANN u. Mitarbeiter (l. c.) als *2-Phenyl-3-acetyloxazolidon-(5)* auf. Um die Konst. endgültig klarzustellen, haben Vff. auf die Verb. in sd. CCl_4 erstens trockenes NH_3, zweitens Anilin wirken lassen. Als Spaltprodd. wurden im ersten Falle *NH_4-Acetat, Benzaldehyd* u. *Glycinamid* (F. 65—67°), im zweiten Falle *Benzylidenanilin* (F. 48°) u. *Acetursäureanilid* erhalten. Nach der NH_3-Spaltung liegt unzweifelhaft [*N-Benzylidenglycin*]*-essigsäureanhydrid*, $C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$, vor. Mit Anilin wird zunächst Benzylidenanilin abgespalten, dann wird durch das gemischte Säureanhydrid das jetzt freie NH_2 acetyliert u. gleichzeitig ein Säureanilid gebildet. Formell handelt es sich dabei um eine Wanderung des Acetyls vom O zum N:

$$C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 + C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_5 +$$
$$NH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \xrightarrow{+C_6H_5NH_2} CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Ebenso erklärt sich die Spaltung in Benzaldehyd u. Acetursäure durch W. (1. Mitt.). — Die Na-Salze der N-Alkylidenaminosäuren lassen sich zu *N-Alkylaminosäuren* hydrieren. Im Anschluß an diese Verss. wurde auch die Hydrierung des [*Methylenamino*]*-acetonitrils*, $CH_2:N\cdot CH_2\cdot CN$ (KLAGES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1506 [1903]), untersucht u. gefunden, daß es *N-Methylglycin* liefert.

V e r s u c h e. *N-*[*Cyanmethyl*]*-glycinäthylester*, $CH_2(CN)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$. Zu $CH_2(OH)(SO_3Na)$ (vgl. RASCHIG, S. 1258) in W. unter Rühren Glycinester tropfen lassen (erst Kältemischung, dann Zimmertemp.), KCN zugeben, nach $^1/_2$ Stde. mit NaCl aussalzen, ausäthern. Gelbliches Öl, ll. in W., A., Ä. — *N-Methylenglycinnatrium*, $CH_2:N\cdot CH_2\cdot CO_2Na$. Aus dem vorigen mit Lsg. von 2 Atomen Na in A. + 1 Mol. W. (Kühlung, dann 2 Tage Zimmertemp.). Krystalle aus wenig CH_3OH + w. absol. A., sll. in W. (Hydrolyse). *Ba-Salz*, $C_6H_8O_4N_2Ba$, voluminös. Cu-Salz tiefgrün, Ni-Salz schmutziggrün. — *N-Methylglycin* (*Sarkosin*). 1. Aus dem vorigen mit Na in A., dann in konz. HCl, Filtrat im Vakuum eindampfen, Sarkosinhydrochlorid mit A. herauslösen. Zerlegung mit Ag_2O; oder mit A. u. HCl verestern, Ester mit sd. W. verseifen. Aus CH_3OH, F. 212°. 2. Aus [Methylenamino]-acetonitril mit Na in A., einengen, mit W. kochen, bis NH_3 verschwunden, verdampfen, mit A. u. HCl behandeln. Erhalten *Sarkosinhydrochlorid*, $C_3H_8O_2NCl$, Nadeln aus A., F. 168—170°. — *N-*[*Cyanmethyl*]*-alaninäthylester*, $CH_2(CN)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2C_2H_5$. Analog aus Alaninester. Aminartig riechendes Öl, sll. in W., A., Ä. — *N-Methylenalaninnatrium*, $CH_2:N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2Na$, nach Waschen mit k. absol. A. krystallin. Pulver. Ba- u. Cu-Salz zwl. — *N-Methylalanin.* Aus dem vorigen wie oben. Isoliert als *Äthylester. Cu-Salz*, $C_8H_{16}O_4N_2Cu$; aus dem Ester durch Verseifen mit sd. W., Kochen mit $Cu(OH)_2$ u. Fällen mit A.; himmelblau, mikrokrystallin. — *N-*[*Cyanäthyl*]*-glycinäthylester*, $CH_3\cdot CH(CN)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$. Aus $CH_3\cdot CH(OH)(SO_3Na)$ u. Glycinester. Aminartig riechendes Öl, sll. in W., A., Ä. — *N-Äthylidenglycinnatrium*, $CH_3\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CO_2Na$, feinkrystallin., hygroskop., sll. in W. (Hydrolyse), kaum l. in A. — *N-Äthylglycinhydrochlorid*, $C_4H_{10}O_2NCl$. Das vorige in Na-Amalgam u. wenig W. eintragen (Kältemischung), mit konz. HCl versetzen, wiederholt mit W. eindampfen, mit h. A. extrahieren. F. 179,5°. — *N-*[*Cyanmethyl*]*-tyrosinäthylester*, $CH_2(CN)\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot C_6H_4(OH)]\cdot CO_2C_2H_5$. Aus $CH_2(OH)(SO_3Na)$ u. Tyrosinester. Mit Bzl. extrahieren. Gelbliches Öl. — *N-Methylentyrosinnatrium*, $CH_2:N\cdot CH[CH_2\cdot C_6H_4(OH)]\cdot CO_2Na$, gelbliche Krystalle. Hydrierung gelang nur sehr unvollständig. — *N-*[*α'-Cyanbenzyl*]*-β-amino-n-buttersäureäthylester*, $C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$. Aus $C_6H_5\cdot CH(OH)(SO_3Na)$ u. β-Aminobuttersäureester. Aminartig riechendes, gelbes Öl. *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{19}O_2N_2Cl$; mit HCl-Gas in Ä.: Kryställchen aus A. + Ä., F. 132—134° (korr.), sll. in W., A., unl. in Ä., l. in konz. HCl, wird von w. W. hydrolysiert, von Laugen gespalten. — *N-Benzyliden-β-aminobuttersaures Natrium*, $C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2Na$. Abscheidung erst nach 3 Tagen. Nach Waschen mit CH_3OH + A. Krystalle, sll. in W. (beim Erwärmen

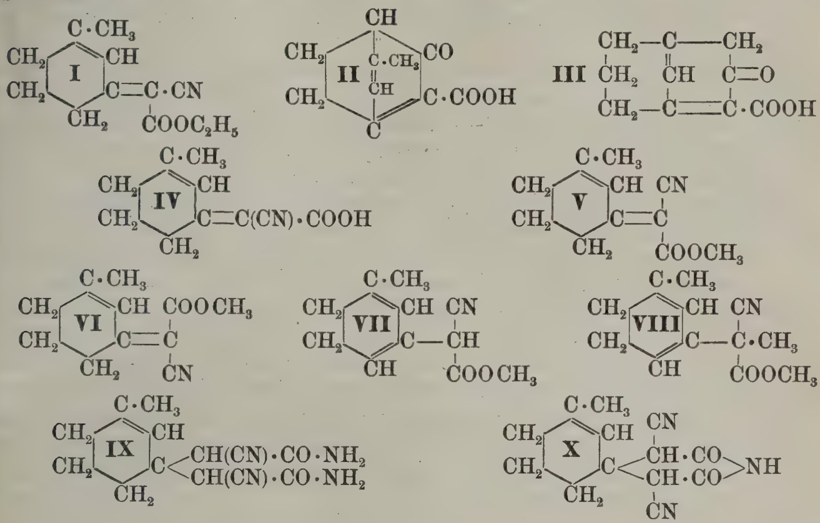
Hydrolyse), unl. in A., Ä. Bei der Hydrierung tritt hydrolyt. Spaltung ein. — *N-[Cyanmethyl]-α,α'-iminodipropionsäureäthylester*, $CH_2(CN) \cdot N[CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5]_2$. Aus $CH_2(OH)(SO_3Na)$ u. Iminodipropionsäureester. Dickes, gelbliches, aminartig riechendes Öl. *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{21}O_4N_2Cl$, feinkrystallin., F. 256—258°, ll. in w. A., konz. HCl, unl. in Ä., wird von sd. Lauge unter NH_3-Entw. zers. — *Nitriloessig-α,α'-dipropionsäure*, $CH_2(CO_2H) \cdot N[CH(CH_3) \cdot CO_2H]_2$. Aus dem vorigen mit sd. alkoh. NaOH. Isolierung durch Veresterung mit A. + HCl u. Verseifung des Esters mit sd. konz. HCl. Krystalle aus W., F. 232° (korr.). *Cu-Salz*, $C_{16}H_{20}O_{12}N_2Cu_3$; durch Kochen mit $Cu(OH)_2$ u. Fällen mit A. — *[N-Benzylidenglycin]-essigsäureanhydrid*, $C_{11}H_{11}O_3N$ (1. Mitt.). Darst. wie l. c., aber 4 Stdn. kochen. Das nötige N-Benzylidenglycinnatrium wurde jetzt nach Gerngross u. Zühlke (l. c.) dargestellt. Aus CCl_4, F. 103—104°. Absorbiert keinen H. — *Acetursäureanilid*, $C_{10}H_{12}O_2N_2$, Krystalle aus A., F. 186—188° (korr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1500—11. Berlin, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

Alexander Mc Gookin und **Donald James Sinclair**, *Die Isomerie der Styrylalkylketone. III. Methoxy-2- und -4-oxystyrylalkylketone.* (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 2539; C. **1926**. I. 1535.) 5-Methoxy-2-oxystyrylmethylketon existiert in einer gelben u. farblosen Form vom selben F. u. wird in alkal. Lsg. teilweise in das rote *Na-Salz* des *5,5'-Dimethoxy-2,2'-dioxydistyrylketons* umgelagert. Die Umlagerung geht mit dem gelben Isomeren augenblicklich vor sich, mit dem farblosen nur sehr langsam. Heilbron u. Whitworth (Journ. Chem. Soc. London **123**. 238; C. **1923**. I. 1220) haben aus 3-Methoxysalicylaldehyd u. Aceton ein Prod. vom F. 83° erhalten, welches sie als β-Oxy-β,3-methoxy-2-oxyphenyläthylmethylketon aufgefaßt haben. Nomura u. Nozawa (Sience Rep. Tôhoku Imp. Univ. **7**. 79; C. **1921**. I. 1017) haben dagegen die Verb. als ein Hydrat des 3-Methoxy-2-oxystyrylmethylketons beschrieben. Vff. schließen sich dieser Ansicht an. Ferner aus 3-Methoxy-4-oxystyrylmethylketon wie oben mit Alkali das *Na-Salz* des *3,3'-Dimethoxy-4,4'-dioxydistyrylketons.*

Versuche. Die *farblose* Modifikation des *5-Methoxy-2-oxystyrylmethylketons* entsteht aus der gelben Form (Heilbron u. Whitworth, l. c.) durch Kochen in W. mit einer Spur Säure, $C_{11}H_{12}O_3$, F. 124°, l. in A. u. Bzl. Aus der gelben Form mit Alkali *5,5'-Dimethoxy-2,2'-dioxydistyrylketon*, $C_{19}H_{18}O_5$, aus A. gelbrote Nadeln vom F. 158°, l. in Aceton, unl. in Bzl. 4-Methoxysalicylaldehyd gibt mit Aceton in alkoh. NaOH kondensiert *4,4'-Dimethoxy-2,2'-dioxydistyrylketon*, $C_{19}H_{18}O_5$, aus verd. A., F. 170°, l. in A., unl. in Bzl., *Na-Salz.* 3-Methoxy-2-oxystyrylmethylketonhydrat vom F. 83° gibt mit Essigsäureanhydrid gekocht *3-Methoxy-2-acetoxystyrylmethylketon*, $C_{13}H_{14}O_4$, aus A., F. 91°, l. in Bzl. u. h. W. Aus 3-Methoxysalicylaldehyd u. Aceton wie oben *3,3'-Dimethoxy-2,2'-dioxydistyrylketon*, $C_{19}H_{18}O_5$, aus verd. A., F. 182°. Aus Vanillin, Aceton u. alkoh. NaOH *3-Methoxy-4-oxystyrylmethylketon*, aus verd. A. farblose Nadeln vom F. 129°, *Na-Salz.* Durch Erwärmen in alkal. Lsg. hieraus *3,3'-Dimethoxy-4,4'-dioxydistyrylketon*, $C_{19}H_{18}O_5$, aus Chlf. F. 142°, *Na-Salz, Hydrat*, $C_{19}H_{18}O_5 \cdot H_2O$, F. 121°. Die Verb. entsteht auch aus Vanillin u. Aceton mit konz. HCl unter guter Kühlung. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1578—81. Liverpool, Univ.) Taube.

Ernest Harold Farmer und **John Ross**, *Die Eigenschaften konjugierter Verbindungen. I. Konjugative Assoziation in ausgedehnten „konjugierten" Systemen.* Knoevenagel u. Mottek (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4464 [1904]) haben aus 1-Methyl-Δ^1-cyclohexen-3-on mit Cyanessigester bei Ggw. von Piperidin Methylcyclo-hexenylidencyanessigester (**I**) erhalten, welcher bei der Verseifung mit Na_2CO_3 eine saure Verb., **II** oder **III**, lieferte. Nachprüfung seitens der Vff. ergab, daß die fragliche Säure stickstoffhaltig ist u. ihr die Formel des n. Verseifungsprod. **IV** zukommt. Die Doppelbindung in der offenen Kette ermöglicht geometrische Isomerie

des Malein-Fumarsäuretyps, u. in der Tat lassen sich die Ester V u. VI herstellen. Die zwei *Methylcyclohexenylidencyanessigsäuremethylester* geben einzeln mit alkoh. $NaOCH_3$ behandelt ein Gemisch der drei Ester, u. zwar V, VI u. VII, von welchen VII bei weiterer Behandlung wieder ein Gemisch der drei Ester liefert. Da in allen Fällen das Verhältnis der Komponenten ein konstantes ist, kann von einem Gleichgewicht gesprochen werden. Mit wss. NH_3 entstehen ein *Dicyanacetamid* IX u. das NH_4-Salz des Imids X.



V e r s u c h e. 1-Methyl-Δ^1-cyclo-hexen-3-on gibt mit Cyanessigsäuremethylester u. Piperidin 6 Stdn. auf 120—125° erhitzt *1-Methyl-Δ^1-cyclo-hexenyliden-3-cyanessigsäuremethylester*, $C_{11}H_{13}O_2N$ (V u. VI), 1. lange Nadeln aus PAe., F. 74°, u. 2. flache Prismen vom F. 60°. (Als Nebenprod. eine 17,7% N enthaltende Verb. vom F. 88°.) Die analoge Kondensation mit Cyanessigsäureäthylester (vgl. KNOEVENAGEL u. MOTTEK, l. c.) liefert den entsprechenden *Äthylester*, $C_{12}H_{15}O_2N$, aus PAe., F. 58°. Durch Verseifung mit 10% wss. alkoh. KOH (A.: W. = 3 : 1) die *freie Säure*, $C_{10}H_{11}O_2N$, aus Bzl. u. Aceton, F. 149°, *NH_4- u. Ag-Salze.* Durch Umsetzung des Ag-Salzes mit CH_3J die beiden oben beschriebenen Methylester neben *1-Methyl-$\Delta^{1,3}$-cyclo-hexadienyl-3-cyanessigsäuremethylester*, $C_{11}H_{13}O_2N$ (VII), aus Methylalkohol u. PAe., F. 42°. Das Verhältnis der Ester ist: FF. 74°: 60°: 42° = 4 : 1 : 1,6. Der Gleichgewichtsester liefert mit überschüssigem CH_3J *1-Methyl-$\Delta^{1,3}$-cyclo-hexadienyl-3-cyanpropionsäuremethylester*, $C_{12}H_{15}O_2N$ (VIII), Kp.$_{11}$ 160°. Die Ester FF. 74° u. 60° liefern bromiert *Dibromide*, $C_{11}H_{13}O_2NBr_2$, aus A.-PAe., F. 77° u. 65°. Durch Entcarboxylierung von VIII *1-Methyl-$\Delta^{1,3}$-cyclo-hexadienyl-3-propionsäurenitril*, $C_{10}H_{13}N$, Kp.$_{11}$ 126°. Analog $C_9H_{11}N$, Kp.$_{10}$ 118°. Der Methylester F. 74° liefert in wss. konz. NH_3 gel. *1-Methyl-Δ^1-cyclo-hexen-3,3-dicyanacetamid*, $C_{13}H_{16}O_2N_4$ (IX), F. 275°, u. das *NH_4-Salz* des *Cyanimids* X, $C_{13}H_{16}O_2N_4$, F. 188°, *freies Imid*, $C_{13}H_{13}O_2N_3$, F. 195°. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1570—77. London, Imp. Coll. für Wiss. u. Techn.) TAU.

J. Monteath Robertson, *Die Caryophyllenalkohole und ihr Vorkommen in der Natur.* Nach HENDERSON u. ROBERTSON (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 62; C. **1926**. I. 1982) hat *Caryophyllenalkohol* im Gegensatz zu Caryophyllen tricycl. Struktur u. kann daher nicht als mit dem KW-stoff verwandte Substanz angesehen werden. Vf. führt dies zur Erklärung des Nichtvorkommens des Caryophyllenalkohols in der Natur an. Der von HENDERSON u. ROBERTSON aus dem Caryophyllen syn-

thetisierte Alkohol, *Caryophyllol*, der wie das Caryophyllen bicycl. Struktur hat, ist wie die übrigen Terpenalkohole in der Natur zu erwarten u. auch von Semmler (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1392 [1912]) in dem Öl des Gewürznelkenstamms gefunden worden. (Nature **118**. 156. Glasgow, Univ.) Josephy.

Kenneth Charles Roberts, *Versuche zur Synthese der Apofenchocamphersäure. Darstellung von α,α-Dimethyl-γ-carboxyadipinsäure.* Die Konstitution der *Apofenchocamphersäure*, die als *4,4-Dimethyl-cyclo-pentan-1,3-dicarbonsäure* aufgefaßt wird, steht noch nicht fest. Vff. versuchten daher letztere Säure aus *α,α-Dimethyl-γ-carboxyadipinsäure* aufzubauen.

Versuche: *α,α-Dimethylaceton-α,γ-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{11}H_{18}O_5$. Darst. aus Äthyldimethylmalonat, wasserfreiem Äthylacetat u. absol. A. in Ggw. von Na u. unter Durchleiten von CO_2. — *Äthyl-α,α-dimethyl-β-keto-γ-carbäthoxyadipat*, $C_2H_5OOC\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH(CH_2COOC_2H_5)\cdot COOC_2H_5$. Durch Kondensat. der Na-Verb. obiger Verb. mit *Chloressigester.* Farbloses Öl, $Kp._{14}$ 150—160°, $n_D = 1,4400$. Gibt mit $FeCl_3$ intensive Rotfärbung. Daneben entsteht eine kleine Menge folgender *Verb.* $C_2H_5OOC\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(CH_2COOC_2H_5)_2COOC_2H_5$ vom $Kp._{14}$ 170—180°, $n_D = 1,4458$, die mit $FeCl_3$ keine Färbung gibt. — *Äthyl-α,α-dimethyl-β-oxy-γ-carbäthoxyadipat*, $C_{15}H_{26}O_7$. Darst. durch Red. der vorhergehenden Verb. mit Na-Amalgam. — *α,α-Dimethyl-γ-carboxyadipinsäure*, $C_9H_{14}O_6$. Durch Hydrolyse u. Red. der vorst. Verb. mit rotem P u. rauchender HJ. Krystalle vom F. 139—141°. Da nur sehr geringe Mengen dieser Säure erhalten wurden, konnte die Arbeit noch nicht fortgesetzt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1975—77. Dunedin [New Zealand], Univ.) Kind.

Julius Schmidt, *Aus der Alkaloidchemie der Neuzeit.* Kurzer Bericht über neuere Arbeiten über Pseudoephedrin, Galegin, Physostigmin, Chininamin, Cu-Chinin-Verbb., Apochinin, As-haltige Cuprein- u. Chininverbb. u. Chinotoxinamin. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **66**. 432—34. Stuttgart.) Rojahn.

E. Biochemie.

G. A. Nadson und **N. Meisl**, *Der Wirkungsmechanismus des Chloroforms auf das Protoplasma, den Kern und die Chondriosomen von Allium cepa.* Gegen Chlf.-Einw. erweisen sich die Chondriosomen am empfindlichsten, weniger leicht treten Veränderungen am Protoplasma u. Kern ein. Diese Veränderungen sind den durch Röntgenstrahlen hervorgerufenen analog u. ähneln sehr denen, die beim Altern u. natürlichen Zelltod eintreten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 150—52.) Gesenius.

M. Javillier und **H. Allaire**, *Über das Vorhandensein einer Kennzahl für den Kernphosphor der Gewebe.* An Organen eines Pferdes wird gezeigt, daß jede Gewebsart einen bestimmten Gehalt an Kernphosphor, eine Phosphorzahl, aufweist, die nach Alter, Ernährungs- u. Gesundheitszustand schwankt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 162—64.) Gesenius.

E_2. Pflanzenchemie.

James B. Sumner und **Viola A. Graham**, *Die Natur der unlöslichen Urease.* Urease in ihrer l. wie in ihrer unl. Form scheinen Proteine zu sein, haben aber mit den 3 Globulinen der Sojabohne nichts zu tun. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a med. **22**. 504—06. Ber. ges. Physiol. **33**. 899. Ithaca, Dep. of physiol. a biochem. med. coll. Cornell Univ.. Ref. Wertheimer.) Oppenheimer.

H. Colin und **A. Grandsire**, *Der Chemismus der Rübenwurzel: Parenchym und Gefäßbündel.* Vf. erörtern die Verschiedenheiten von Parenchym u. Gefäßbündeln der Rübenwurzel im Gehalte an Zucker u. Mineralstoffen imVerhältnis zueinander, wie auch für sich allein je nach der Lage in der Rübenwurzel. Es zeigt sich dabei, wie sehr verschieden die Zus. des Rübensaftes im Innern einer einzelnen Rübe ist,

trotz der Gleichförmigkeit des osmot. Druckes; die chem. Zus. des Saftes ist eng verbunden mit dem Gewebe u. seiner physiolog. Bedeutung je nach seiner Lage in der Rübenwurzel. Im Anschlusse hieran geben Vff. eine Zusammenstellung über die chem. Zus. grüner u. chlorot. Blätter des Kastanienbaumes. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. **43**. 340—42.) RÜHLE.

William Honneyman, *Die Konstanten des Flachswachses.* Rinde u. Epidermisgewebe enthalten 10% Wachs, die Leinenfaser selbst 1—2%, es kann dem bei der Verspinnung abfallenden Staub (pouce) durch flüchtige Lösungsmm. entzogen werden. Es ist von dunkelgrüner oder brauner Farbe, gleicht dem Bienenwachs, ist nur etwas härter u. spröder u. stark politurfähig, jedoch nicht so spröde wie Carnaubawachs. Die Konstanten von 6 Sorten (von Irland, Courtrai, Holland W. R. u. D. R., Rußland u. Canada) sind folgende: F. 67,3—69,8°, D. 0,963—0,985, SZ. 17,5—23,8, VZ. 77,5 bis 83,7, Jodzahl 21,6—28,8. (Pharmaceutical Journ. **117**. 157—59. Belfast, Flax Spinning Co.) ROJAHN.

Josiah C. Peacock und **Bertha L. De G. Peacock**, *Enthält Cascara sagrada Tannin?* Es konnten keine *Tannine* festgestellt werden. Die $FeCl_3$-Färbung u. die Gelatinefällung kommen anderen noch nicht ermittelten Stoffen zu. Die Fe-färbenden Stoffe lassen sich nicht mit Hautpulver entfernen, sie dialysieren durch Pergament, während die Gelatine fällenden Körper zurückgehalten werden. (Amer. Journ. Pharm. **98**. 395—410.) ROJAHN.

G. Dupont und **J. Dubourg**, *Über die sauren Bestandteile des Harzes der Pinie (Pinus Pinea).* Die bisherigen Unterss. (Zusammenfassung vgl. DUPONT, Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 1209; C. **1925**. I. 238) haben ergeben, daß in den Fichtenharzen zwischen den sauren Bestandteilen u. den Terpenen bestimmte Beziehungen bestehen. Dem Pinen dürfte die Aleppinsäure, dem Nopinen die Dextropimarsäure, dem Gemisch beider Terpene außerdem die Lävopimar- u. Sapinsäure entsprechen. Das *Harz der Pinie* (Pinus Pinea) bietet ein besonderes Interesse, weil sein äth. Öl fast ganz aus Limonen besteht (DUPONT u. BARRAUD, Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 625; C. **1924**. II. 674) u. diesem wahrscheinlich eine neue Harzsäure entspricht. Vff. haben das übliche Verf. eingeschlagen, indem sie das Galipot des Harzes mit A. von 40° behandelt u. das Filtrat mit W. fraktioniert gefällt haben. Es wurden 3 Fraktionen erhalten. Eine Probe jeder Fraktion wurde in A. mit etwas HCl bei Zimmertemp. behandelt u. gefunden, daß die Drehung zunächst sinkt, ein Minimum durchläuft u. dann bis zu einem konstanten Wert steigt (Dauer ca. 26 Stdn.). Das Endprod. ist in jedem Falle die *Abietinsäure* von SCHULZ, nach Ausfällung mit W. Krystalle aus A., F. 166—167°, $[\alpha]_J = -90°$. Die Isomerisation entspricht also ganz der der Aleppin- u. Lävopimarsäure. Die weitere Reinigung der neuen Säure erfolgte durch fraktionierte Fällung der methylalkoh. Lsg. mit W. Nach dreimaliger Wiederholung scheint die der Menge nach vorherrschende Säure in reiner Form vorzuliegen. Sie wird *Pineinsäure* genannt, besitzt die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ u. folgende Konstanten: F. 119—120°, $[\alpha]_J = -113{,}3°$, $[\alpha]_V : [\alpha]_J = 1{,}164$, Minimum bei der Isomerisation $= -25{,}3°$, Löslichkeit in 100 ccm 96%ig. A. von 15° = 19,29 g. Sie bildet meist krystallin. Büschel eiförmiger Massen, welche denen der Sapinsäuren durchaus gleichen; einzelne orthorhomb. Blättchen (mm = 51° 20′) sind denen der Aleppinsäure fast gleich. Letzterer entspricht die neue Säure auch in der hohen Löslichkeit u. den chem. Eigenschaften. Die Alkalisalze sind ll. u. krystallisieren nicht. Die Lsg. in Bzn. oder PAe. gibt mit NH_3-Gas ein gelatinöses, doppelbrechendes Salz. Mit der Lsg. des Na-Salzes geben Salze von Cd, Zn, Ca, Ba keine Ndd., wohl aber Salze von Pb u. Ag. Nitrosochlorür oder Nitrosit wurden nicht erhalten. — Die dem Minimum —25,3° entsprechende intermediäre Säure wurde ebenfalls isoliert. Sie ist isomorph mit Abietinsäure, zeigt F. 153—154° u. ist vielleicht ident. mit der *Aleppoabietinsäure*. Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daß diese intermediäre Säure weder eine Assoziation von

Pineinsäure u. Abietinsäure noch eine Verb. von Pineinsäure mit dem Lösungsm. oder mit HCl darstellt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 1029—36. Inst. du Pin.) Li.

H. Colin und **A. de Cugnac**, *Unterscheidung der Graminaceen nach der Natur ihrer Kohlehydratvorräte.* Die Graminaceen lassen sich in zwei Gruppen einteilen, deren eine *Lävulosane*, die zweite *Saccharose* als Vorrat ablagert. Die Stengel der ersten Gruppe sind reich an Invertin, was ihre Nährhaftigkeit für das Vieh erhöht. Vff. führen an die Drehungsvermögen vor u. nach der Hydrolyse, das Reduktionsvermögen, den Gehalt an Rohrzucker, Lävulosanen u. Stärke von verschiedenen Organen mehrerer Graminaceen, die die obige Unterscheidung rechtfertigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1637—39.) Bikerman.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

F. Strohmer, *Die Bildung und die Anhäufung der Saccharose in der Wurzel der Zuckerrübe.* Es ist durch Verss. festgestellt worden, daß die Umwandlung der Monosen in den Blättern erfolgt, u. daß die dabei gebildete *Saccharose* in die Rübenwurzel wandert. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. **43**. 338—40. Wien.) Rühle.

G. Kainz, *Ist die Pflanze elektrisch?* Wird ein an einem Elektroskop befestigtes Blatt vom Schöllkraut (Chelidonium majus) mit Leitungswasser besprüht, so ergibt sich eine starke negative Ladung, die nahe an Funkenbildung heranreicht. Vf. kann zeigen, daß die Reibung der Wassertropfen an der mit Wachskörnchen überdeckten Blattfläche die Ursache der Elektrisierung ist. Alle Süßgräser, Sauer- u. Riedgräser, sämtliche Kleearten, Kohl- u. Rapsarten, Erbsen u. Wicken zeigen den gleichen Effekt. Bei den Süß- u. Sauergräsern ist die Kieselsäureabscheidung die Ursache der Elektrizitätserregung. Entsprechend der hohen DE. des W. kann keine Pflanze bei Besprühen mit W. positiv geladen werden. Diese positive Aufladung ist durch Besprühen mit NaCl-Lsg. zu erzielen. Vf. gibt einen Versuch an, durch den direkt die Entstehung einer EK. durch mechan. Druck auf das Blatt der Pflanze gezeigt werden kann. Wenn bei den geschilderten Verss. auch der Lenardeffekt (positive Ladung des feinverteilten W., negative Ladung der umgebenden Luft) auftritt, so ist er bestimmt von wesentlich geringerer Größenordnung. Bei einem Tropfversuch wurde bei nur 1 m Fallhöhe in etwa 30 sec. eine Ladung von 400 bis 500 V erreicht. Hieraus ist auf eine ziemlich große Elektrizitätsmenge zu schließen, die durch Regen den Pflanzen u. somit der Erde zugeführt wird. Es ist unbedingt möglich, daß der Elektrizitätshaushalt der Erde teilweise durch atmosphär. Niederschläge gedeckt wird. (Physikal. Ztschr. **27**. 524—27. Bamberg.) Leszynski.

H. Lassalle und **R. Delas**, *Wirkung des Thorium X auf die Ernährung und das Wachstum von Aspergillus niger.* Begünstigung des Pilzwachstums durch 5—8 μg ThX. Ohne Einfluß auf die Sporenentw. sind ca. 18 μg, die den Lipoid- u. Phytosteringehalt der Kultur erhöhen. Erst 120 μg haben einen unverkennbar zerstörenden Einfluß. (C. r. soc. de biologie **94**. 971—72. Toulouse, Lab. de physiol. Fac. dem éd.) Opp.

K. W. Jötten und **M. Lüdke**, *Über Meningokokkentypen.* III. Mitt. *Das Verhalten gegenüber Chemikalien.* Für eine ganze Reihe sicherer Meningokokkenstämme ist die Toluol-Autolysemethode nicht anwendbar, auch gegen *taurocholsaures Natrium* sind die einzelnen Typen verschieden hinfällig. Verschiedene Metallpräparate, neuere Desinfektionsmittel u. viele Farbstoffe u. Farbstoffverbb. wurden in ihrer Wrkg. auf Meningokokken an weißen Mäusen erprobt. Die verschiedenen Meningokokken zeigen erhebliche Unterschiede. Am besten von allen Präparaten wirkte eine elektrokolloidale *Molybdänlsg.*, die 0,4% Molybdän enthielt, ebenso gibt *Vuzin* u. *Eucupin* vorläufig günstige Ergebnisse. (Arbb. a. d. Reichsgesundheitsamt **57**. 271—89.) Gesenius.

M. Lemoigne und **P. L. Dopter**, *Über die durch Bodenbakterien in Reinkulturen hervorgerufenen Stickstoffverluste.* Zahlreiche Mikroben, die im *Boden* u. im *Dünger*

vorkommen, können N-Verluste verursachen, die sich erst nach fortgeschrittener Entw. der Bakterien bemerkbar machen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 160—62.) GES.

André Lwoff und **Nadia Roukhelman**, *Veränderungen einiger Formen des Stickstoffs in einer Reinkultur von Infusorien.* Der Gesamt-N des Milieus bleibt konstant oder wird durch Freiwerden von N in Form von NH_3 wenig vermindert. Der N des Nährbodens (Witte-Pepton) vermindert sich durch trypt. Wrkg. der Infusorien. Der dabei entstehende Aminosäure-N wird von den Bakterien teilweise absorbiert. Nach 25—35 Tagen setzt autolyt. N-Vermehrung ein. In abiuretem Milieu nimmt der Amino-N sogleich ab, um erst mit beginnender Autolyse zu steigen. Harnstoff u. Harnsäure werden durch Infusorien nicht eliminiert. Der Tod der Infusorien wird nicht durch Substratmangel, sondern durch noch unbekannte Substanzen bewirkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 156—58.) GESENIUS.

Carl Neuberg, *Gärung.* Zusammenfassende Darst. des gegenwärtigen Standes der Erkenntnisse über die *Gärung* unter Beschränkung auf die Chemie der alkoh. Gärung u. verwandter Vorgänge. (Wchschr. f. Brauerei **43**. 322—25. 333—36.) RÜHLE.

J. Grüß, *Über hochalpine Nektarhefen.* I. Besprechung des V. von Anthomyces Reukaufii auf Alpenrosen u. von Anthomyces alpinus nov. spes., *Alpenhefe*, auf Enzianarten (Gentiana brachyphylla u. G. imbricata). Die Alpenhefe wird insbesondere an Hand von Abbildungen hinsichtlich der Größenverhältnisse, Form u. Inhalt der Zellen, Biologie, Gärungs- u. Enzymerscheinungen besprochen. (Wchschr. f. Brauerei **43**. 319—22. 329—333.) RÜHLE.

E_4. Tierchemie.

Gabriel Bertrand und **M. Mâcheboeuf**, *Über die Verhältnisse des Kobaltgehalts in den tierischen Organen.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 942—45. — C. **1925**. II. 1287.) LINDENBAUM.

Isidor Morris Heilbron, **Edward David Kamm** und **William Morgan Owens**, *Die unverseifbaren Stoffe des Öles aus Fischen der Unterklasse Elasmobranchii.* I. *Ein Beitrag zur Frage der Konstitution des Squalens.* TSUJIMOTO (Journ. Chem. Ind. Tokio **9**. 953 [1906]) hat für das *Squalen* (Journ. Ind. and Engin. Chem. **12**. 63; C. **1920**. I. 862) die Formel $C_{30}H_{50}$ aufgestellt u. ein Hexahydrochlorid vom F. 112° bis 125° beschrieben. CHAPMAN (Journ. Chem. Soc. London **111**. 56 u. **113**. 458; C. **1917**. II. 153 u. **1919**. I. 631) isolierte aus portugies. Leberöl einen KW-stoff *Spinacen*, dem er zunächst dieselbe Formel gab, dann jedoch aus der Analyse der Hexahydrochloride u. -bromide auf $C_{29}H_{48}$ schloß. ANDRÉ u. CANAL (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 612; C. **1926**. I. 1827) schließlich haben behauptet, daß weder Squalen noch Spinacen als einheitliches chem. Individuum anzusprechen sei. Vff. stützen ihre Ansicht der Identität der beiden KW-stoffe auf Unterss. an Öl aus Etmopterus spinax. Durch trockene Dest. des Squalens konnten Glieder der Hemiterpene, Monoterpene, Sesquiterpene u. Diterpene erhalten werden. Die niedrigste Fraktion lieferte bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Aceton, woraus die Gruppe $(CH_3)_2 : C = CHCH_3$ folgt (Amylen). Aus Verss. von MAJIMA u. KUBOTA (Japan. Journ. of Chem. **1**. 19; C. **1923**. III. 733), welche aus dem Squalenozonid größere Mengen Lävulinsäure u. Bernsteinsäure erhalten haben, folgt, daß im Squalenmol. die Kette **I** vorhanden ist. Entgegen der von MAJIMA u. KUBOTA aufgestellten Formel **II** schlagen Vff. **III** vor,

$$\text{I}\quad \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\!>\!C\cdot C\cdot C\cdot C\cdot \overset{\overset{C}{|}}{C}\cdot C\cdot C\cdot C\cdot \overset{\overset{C}{|}}{C}\cdot C\cdot C$$

$$\text{II}\quad \begin{matrix}(CH_3)_2C : CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3) : CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH : CH\\ CH_2 : C(CH_3)CH_2\cdot CH_2\cdot CH : CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH : CH\end{matrix}\!>\!C_6H_{12}$$

$$\text{III}\quad (CH_3)_2C : CH\cdot CH_2[CH_2\cdot C(CH_3) : CH\cdot CH_2]_4\cdot CH_2\cdot C(CH_3) : CHCH_3.$$

welche ihrer Ansicht nach die nahe Verwandtschaft zu den Terpenen besser zum Ausdruck bringt. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1630—44. Liverpool, Univ.) TAU.

Chas. E. Mullin, *Die Proteine im allgemeinen und in der Wolle im besonderen.* Nach einer Definition der lebenden Zelle u. ihrer Beziehung zu den Proteinen gibt Vf. eine Zusammenstellung der verschiedenen Proteine, ihrer Zus. u. ihres V. unter besonderer Berücksichtigung des *Kreatins.* (Amer. Dyestuff Reporter **15**. 413—17. Camden [N. J.].) BRAUNS.

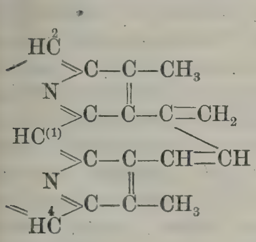
see errata p. 3440

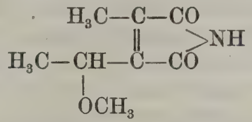
Max Winternitz, *Urobilin beim Neugeborenen. Zur Frage der Urobilinentstehung.* Darminhalt des Foetus, Harn u. Stuhl des Neugeborenen enthalten regelmäßig *Urobilin*, welches dem mütterlichen Blute entstammt u. auf dem Placentarwege auf den Fötus übergeht. Es wird von der Leber abgefangen u. in die Galle ausgeschieden, wo es regelmäßig nachweisbar ist. Wenige Stunden nach der Geburt setzt die bakterielle Urobilinbildung im Darm ein. Schwangere in den letzten Monaten, besonders aber Gebärende zeigen häufig geringe Urobilinämie. Kleine in den Kreislauf gelangende Urobilinmengen bleiben in der Fötalzeit u. in den ersten Lebenstagen im Serum nachweisbar. Für die Annahme einer extraenteralen Urobilinbildung beim Fötus u. Neugeborenen besteht kein Anhalt. (Klin. Wchschr. **5**. 988—89. Prag, Univ.) FRANK.

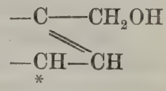
William Küster, *Über den Blutfarbstoff.* 2. Mitt. nach Versuchen von **E. Rohrbach** und **R. Mayer**. (1. vgl. Chemie d. Zelle u. Gewebe **12**. 1; C. **1925**. I. 2079. und S. 244.) Aus neuen Beobachtungen erwuchs die Vorstellung, daß die stark ungesätt. „Seitenketten“ des *Hämins* zusammenhängen, so daß ein neues Ringsystem auftritt, in dem eine der 4 die Farbe bedingenden CH-Gruppen (1) ein Glied bildet, wie aus Formel I. hervorgeht, die die in Betracht kommende Hälfte des Häminmol. wiedergibt. Der H dieses CH läßt sich durch Cl substituieren, während an 2 anderen CH-Gruppen eine Addition von Cl erfolgt, zugleich mit einer solchen von Cl-Atomen an den ungesätt. Seitenketten, so daß ein Pentachlor-(chlor)-hämin entsteht, das keine selektive Absorption mehr zeigt (vgl. KÜSTER u. ZIMMERMANN, Ztschr. f. physiol. Ch. **153**. 125; C. **1926**. II. 226). Es ist ferner nicht unwahrscheinlich, daß ein bei Einw. von H_2O_2 auf in Eg.-HCl suspendiertes Hämin entstandenes Cl-haltiges Prod. gerade aus der in jenem Bilde wiedergegebenen Hälfte besteht, von der die CH-Gruppen 2 u. 4 wegoxydiert, während der mit den 2 Pyrrolkernen verschweißte Achtring mit dem CH (1) in gechlortem Zustande erhalten ist (unveröffentlichte Beobachtung von **Wirth**). Die Vorstellungen des Vfs. über den Chemismus der *Porphyrinbildung* haben ferner eine starke Stütze dadurch erhalten, daß es gelang, eins der Umwandlungsprodd. des durch Verseifung des beim Abbau aus *Hämatoporphyrindimethyläther* erhaltenen *Imids* $C_8H_{11}O_3N$ entstehenden *Anhydrids* $C_7H_8O_4$ synthet. zu gewinnen u. damit die Konst. des Imids als *Methyl-„1“-methoxyäthylmaleinimids* (II.) sicherzustellen (vgl. KÜSTER, MAURER u. PALM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1015; C. **1926**. I. 3605). Gelangt durch ein Alkali, NaOH oder Pyridin, das Fe in ein Anion, so geht es in die Fe^{II}-Stufe über, was durch Abwanderung des OH vom Fe zu erklären ist, das dann nur von der ungesätt. Seitenkette aufgenommen wird (falls nicht H_2O oder NaCl abgespalten wird, wobei der Carboxylrest das Radikal vorstellen würde. Es bildet sich dann ein Radikal (* in III.), das zusammen mit dem Fe^{II}-Atom die enorme Reaktionsfähigkeit gegenüber O_2 hervorruft u. die Aufnahmefähigkeit für CO bedingt. Da sich hierin Hämochromogen u. *Hämoglobin* quantitativ gleichen, muß auch für dieses die Radikalnatur gefordert werden. Es wird angenommen, daß sich der molekulare O_2 zwischen Fe^{II}-Atom u. Radikal einlagert, sich also eine Art Peroxyd bildet.

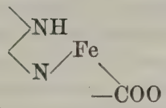
Auf Grund der Natur der prosthet. Gruppe kann eine Erklärung für den Unterschied zwischen den Eigenschaften des Hämoglobins u. denen des Hämochromogens gefunden werden. Dieses wird durch den O_2 der Luft oxydiert. Da hiervon die Radikalstelle betroffen werden muß, braucht die Red. des Hämins in alkal. Lsg. durch Na-

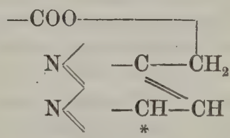
Amalgam nicht zu C_2H_5-Gruppen zu führen u. kann demgemäß bei nachfolgender Oxydation kein Methyläthylmaleinimid erhalten werden. Daraus, daß Hämochromogen-Na allmählich in einen unl. Stoff übergeht u. daß das Fe aus dem Hämatin durch HCl leicht entfernt werden kann, wird geschlossen, daß das Fe mit einem der Carboxyle der prosthet. Gruppe verbunden, also vom N losgelöst ist u. daß anscheinend auch das 2. Carboxyl eine neue Rk. eingeht, etwa so, daß unter Austritt von NaOH eine Verb. mit dem OH der Seitenkette (IV.) entsteht. So bildet sich

I. 

II. 

III. 

IV. 



die Vorstellung, daß auch im Hämoglobin das OH der Seitenkette festgelegt sein muß u. daß hierdurch die Beständigkeit des Hämoglobins begründet ist. Für diese Bindung kommt nur ein bestimmter Teil des Globins in Betracht, vielleicht *Cystein.* Bei der Darst. von Hämin nach der Alkohol-H_2SO_4-Methode entstehen Gemische von verschieden weit alkylierten Häminen, unter denen meist ein monoalkyliertes vorwaltet. Es hat sich nun herausgestellt, daß durchaus nicht immer dasselbe Monomethyl- oder Monoäthylhämin entsteht, wie auch verschiedene Dialkylhämine entstehen u. auch das nicht alkylierte Hämin in verschiedenen Modifikationen auftreten kann. Auch der Methylierungsgrad ergab sich bei verschiedenen Präparaten wechselnd. Es war daran zu denken, daß schon im Blute Verschiedenheiten vorgebildet sein könnten oder daß schon das Hämoglobin in verschiedenen Modifikationen auftreten könnte. Bei Verarbeitung von Blut desselben Individuums wurde nach der Eg.-Methode immer dasselbe Eg.-Hämin erhalten. Die Ergebnisse der Alkohol-H_2SO_4-Methode führten dagegen zu dem Schlusse, daß es 2 Hämoglobine, A a u. A b geben muß, daß in A a das stärkere, in A b das schwächere Carboxyl der prosthet. Gruppe mit dem Globin in betainartiger Bindung steht. Dieser Schluß wird ausführlich mit komplizierten Formelbildern erläutert.

Die neue Vorstellung, daß in Hämochromogen u. Hämoglobin ein OH enthaltendes Radikal vorliegt, beleuchtet auch die bei Übergang von Hämoglobin in *Methämoglobin* sich abspielenden Vorgänge besser als bisher. Dabei wird angenommen, daß bei der spontanen Umwandlung u. bei derjenigen durch K_3FeCN_6 verschiedene Methämoglobine, im 2. Falle als Zwischenprod. event. auch ein Stoff, der dem Hämoglobin noch durch Erhaltenbleiben des Radikals ähnelt, in dem aber das Fe bereits 3-wertig geworden ist, für den daher der Name „*Hämiglobin*“ am Platze wäre. Die von HAUROWITZ (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **151**. 30; C. **1926**. I. 2204) angewandten Methoden dürften die Unterschiede dieser Stoffe nicht erkennen lassen. Dessen Annahme, daß der Mehr-O des Methämoglobins in Form von Carbonyl vorhanden sei, wird als höchst unwahrscheinlich behandelt.

Wie früher ein Methämoglobin, konnte jetzt auch Oxyhämoglobin durch $^1/_{50}$-n. HCl gespalten werden, u. es wurde dabei ein Teil der HCl durch die prosthet. Gruppe gebunden. Die Analyse der durch Ä.-Aceton vom Globin getrennten Gruppe ergab, daß ein Gemisch von Chlorhämin u. Hydroxyhämin vorlag. Bei Einw. von Diazomethan erfolgte dann nur Dimethylierung des Hydroxyhämins, wodurch es aber bereits unl. in Alkalien wurde, so daß Methylierung beider COOH-Gruppen anzunehmen ist. Auch durch *Diazomethan* kann das Oxyhämoglobin gespalten werden, wobei

vielleicht dessen Reduktionswrkg. eine Rolle spielt. — *Cholesterin* dürfte zum Mol. des Hämoglobins gehören, denn nach Ausschütteln einer Blutkörperlsg. mit Ä., bis dieser keine Sterinrk. mehr gab, Hitzekoagulation u. Darst. von Hämin daraus mit A. u. H_2SO_4 gab das erhaltene Hämin an Ä. wieder Cholesterin ab. — Aus demselben Blute hergestellte Präparate von Oxy- u. Methämoglobin gaben dasselbe Eg.-Hämin, während das Verf. mit CH_4O-H_2SO_4 zwar auch aus beiden Präparaten Dimethylhämine lieferte, die sich aber in Krystallform u. Verh. gegen Na_2CO_3-Lsg. unterschieden. (Chemie d. Zelle u. Gewebe **13**. 50—79. Stuttgart, Techn. Hochsch.) Spiegel.

Frederick W. Heyl und **Bryant Fullerton**, *Chemische Untersuchung des Ovarien-Rückstandes. II. Alkoholunlösliches und wasserlösliche stickstoffhaltige Extraktivstoffe.* (Vgl. auch Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 16; C. **1926**. I. 3556.) Durch Fällung des wss. Extraktes von getrockneter, mit A. u. Ä. ausgezogener *Ovarialsubstanz* mittels Phosphorwolframsäure wurden 0,51% einer bas. Fraktion, entsprechend 0,098% bas. N erhalten. Etwa 10% hiervon entfallen auf *Keratin*, 11% auf *Purinderivv.*, darunter *Adenin, Harnsäure* u. ein Körper $C_5H_4N_4O_2$, 24% auf *Arginin*, kleinere Mengen auf *Histidin, Kreatinin, Lysin, Isoleucin* u. auf Stoffe, die die Diazork. geben. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 549—56. Kalamazos [Michigan].) Rojahn.

E₅. Tierphysiologie.

Paul Trendelenburg, *Weitere Versuche über den Gehalt des Liquor cerebrospinalis an wirksamen Substanzen des Hypophysenhinterlappens.* Die Verss. an Fröschen sprechen für ein Übertreten auch der melanophorenwirksamen Substanz des Hypophysenhinterlappens in den Liquor cerebrospinalis. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **114**. 255—61. Freiburg i. Br., Pharmakol. Inst.) Gesenius.

H. B. van Dyke, *Die Verteilung der wirksamen Stoffe der Hypophyse auf die verschiedenen Teile derselben.* Eine verlustlos arbeitende Extraktionsmethode gestattet, die Verteilung der wirksamen Bestandteile auf die mkr. kontrollierten Hypophysenabschnitte zu untersuchen. Die Pars neuralis ist reich an uteruserregender, blutdrucksteigernder u. antidiuret., die Pars intermedia dagegen besonders an melanophorenexpandierender Substanz. Fettsäurevermehrung der Leber nach *Pituitrin*einspritzung ließ sich mit Auszügen aus der Pars intermedia oder neuralis nicht beobachten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **114**. 262—74. Freiburg i. Br., Pharmakol. Inst.) Ges.

Chubyung Pak, *Der Gehalt des Hypophysenhinterlappens an uteruserregender Substanz unter verschiedenen Bedingungen. Hg- u. Diptherietoxinvergiftung* vermindern die uteruserregende Substanz der Rattenhypophyse häufig sehr stark, während farad. Reizung der Halssympathici sie steigert. *As-Vergiftung* u. *Röntgenstrahlen* sind wirkungslos, ebenso Schilddrüsenexstirpation u. *CO-Vergiftung.* Schilddrüsenfütterung führt zu einer Verminderung an uteruserregender Substanz. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **114**. 354—61. Freiburg i. Br., Pharmakol. Inst.) Gesenius.

J. B. Collip und **E. P. Clark**, *Zur Frage der Beziehung zwischen Guanidin und Parathyreoidtetanie.* Die Verfolgung des Rest-N-Gehalts u. Harnstoffgehalts im Blut bei Hunden, die thyreoparathyreoidektomiert wurden oder denen *Guanidin, Methylguanidin* oder *Dimethylguanidin* appliziert wurde, spricht nicht für die Guanidintheorie der Parathyreoidtetanie. (Journ. Biol. Chem. **67**. 679—87. Edmonton, Alberta, Canada, Dep. of Biochem. univ.) Oppenheimer.

A. Tournade und **M. Chabrol**, *Über die Adrenalinsekretion, wie sie durch intravenöse Nicotininjektion verursacht wird; der Anteil der Hyperadrenalinämie bei der Nicotinapnoe.* Analyse der Blutdruck- u. Atmungskurve bei den mit Nebennieren- u. Jugularisvene anastomosierten Hunden nach Nicotininjektion. Die Erscheinungen sind komplexer Natur u. setzen sich zusammen aus der unmittelbaren Nicotineinw. u. der durch diese bewirkten Adrenalinausschüttung. (C. r. soc. de biologie **94**. 1002—04. Alger, Lab. de physiol.) Oppenheimer.

A. Tournade, M. Chabrol und **J. Malméjac**, *Über den Mechanismus der Nicotin-Chloroform-Synkope.* Es wird vermutet, daß bei dem plötzlichen Herztod nach Nicotininjektion chloroformierter Tiere die Adrenalinhypersekretion eine bedeutende Rolle spielt. (Vgl. vorst. Ref.) Verss. an Anastomosehunden. (C. r. soc. de biologie **94**. 1005—07. Alger, Labor. de physiol.) OPPENHEIMER.

E. Bardier und **A. Stillmunkès**, *Adrenalin-Chloroform-Synkope und Vergiftungen* (*Viper- und Skorpiongifte*). Wie das Skorpiongift die Adrenalin-Chlf.-Synkope verhindert (C. r. soc. de biologie **88**. 559; C. **1923**. III. 1243) so hebt auch das *Vipergift* die Synkope auf, obwohl zwischen beiden Giften sonst prinzipielle Unterschiede bestehen. (C. r. soc. de biologie **94**. 1063—64. Toulouse, Labor. de pathol. gén. et exper. de la Fac. de méd.) OPPENHEIMER.

J. E. Abelous und **R. Delas**, *Inaktivierung des Adrenalins durch Formol, das im normalen Blut in einer Menge vorhanden ist, die genügt, um das von den Nebennieren secernierte Adrenalin zu inaktivieren.* Das Blut der Vena cava verschiedener Tiere enthält Formaldehyd in Konzz. bis zu $1:1 \times 10^6$; da Adrenalin die gleiche Konz. kaum übersteigt u. in vitro Verss. die Inaktivierung viel stärkerer Adrenalinlsg. durch schwächere Formollsgg. zeigen, wäre die häufig bestätigte Tatsache, daß das Nebennierenadrenalin im Blut unwirksam ist, begründet. (C. r. soc. de biologie **94**. 999 bis 1001.) OPPENHEIMER.

A. D. Barbour, *Die Frage der Wechselwirkung von Insulin, Muskelgewebe und Glucose.* Beim Zusammenbringen von Insulin u. Glucose in Ggw. von Ratten-, Kaninchen-Hunde- oder Meerschweinchenmuskulatur konnte keine Änderung der Rotation des Zuckers (im Gegensatz zu LUNDSGARD u. HOLBØELL (Journ. Biol. Chem. **62**. 453; C. **1925**. I. 2580), ebenso keine Änderung im Reduktionsvermögen festgestellt werden. Auch die Angaben von SLOSSE (C. r. soc. de biologie **89**. 98; C. **1924**. I. 73) von der Rotationsverminderung in einer Insulin-Glucosemischung werden nicht bestätigt. (Journ. Biol. Chem. **67**. 53—58. Toronto, Depart. of biochem. Univ.) OPPENHEIMER.

Albert A. Epstein, *Die Reaktivierung inaktivierten Insulins in vitro und in vivo.* (Vgl. auch Ber. ges. Physiol. **32**. 369; C. **1926**. I. 1590.) Zusatz von Pepsin, Safranin u. Kryogenin (m-Benzaminosemicarbazid) kann durch Trypsin inaktiviertes Insulin (Trypsulin) aktivieren, d. h. aus seiner Bindung an Trypsin in wirksamer Form abspalten. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a med. **22**. 422—23. 1925; Ber. ges. Physiol. **33**. 91—92. New York, Laborat. of physiol. chem. pathol. dep. Ut. Sinai hosp. Ref. LAQUER.) OPPENHEIMER.

Jean La Barre, *Über die Ursachen der durch intravenöse Histamininjektion bedingten Hyperglykämie.* (Vgl. auch C. r. soc. de biologie **94**. 779; C. **1926**. I. 3407.) Der Blutzuckeranstieg nach Histamineinspritzung geht einher mit einer Glykogenverminderung in der Leber. Beide Erscheinungen können durch vorangehende Atropinisierung aufgehoben werden. Es spricht dies für eine durch Vaguserregung hervorgerufene Beeinflussung des Zuckerstoffwechsels. (C. r. soc. de biologie **94**. 1021—23. Brüssel, Inst. d. therap.) OPPENHEIMER.

L. Brull und **P. Spehl**, *Der Zucker der Blutkörperchen.* Die Blutkörperchen von Mensch u. Pferd enthalten *Glucose* in wechselnden, aber nicht zu vernachlässigenden Mengen. (C. r. soc. de. biologie **94**. 1039—40. Brüssel, Fondat. Reine Elisabeth Hôpital Brugmann.) OPPENHEIMER.

F. Konrich, *Über die Wirkung parenteral zugeführten Staubes auf das Blutbild.* Da eingeatmeter *Bleistaub* durch die Nieren, *Kalk* durch den Dickdarm ausgeschieden werden, hält Vf. auch ein Lösen u. eine Ausscheidung von *Kieselsäure* auf Grund seiner Befunde für möglich. Der parenteral einverleibte Staub übt eine Fernwrkg. aus, die sich bei Aufnahme von Sand im Auftreten basophiler Tüpfelung der Erythrocyten (Regenerationserscheinung seitens des Knochenmarkes) ähnlich wie bei der Bleivergiftung äußert. (Arbb. a. d. Reichsgesundheitsamt **57**. 122—35.) GESENIUS.

L. V. Heilbrunn, *Untersuchungen über künstliche Parthenogenese. V. Die anomale Wirkungsweise von Mercurichlorid.* Nachdem Vf. in früheren Arbeiten nachgewiesen hatte, daß das Abheben der Furchungsmembran bei Seeigeleiern durch Verringerung der Oberflächenspannung des Eies zustandekommt, sucht er die Tatsache, daß auch $HgCl_2$, von dem keine solche Wrkg. auf die Oberflächenspannung anzunehmen ist, die Membran zur Ausbildung bringt, auf Grund von Verss. unter verschiedenen Bedingungen, folgendermaßen zu deuten: Das $HgCl_2$ geht mit der Gallertschicht der Eier eine Verb. ein, bei der Cl_2 frei wird, u. dieses setzt die Oberflächenspannung herab. Diese Deutung erklärt allerdings nicht, warum auch $Hg(NO_3)_2$ in gleichem Sinne wirkt. (Biol. Bull. **49**. 241—49. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 239. Ref. KRÖNING.) SP.

H. C. Sherman und **E. J. Quinn**, *Der Phosphorgehalt des Körpers in Beziehung zu Alter, Wachstum und Nahrung.* (Vgl. auch Journ. Biol. Chem. **64**. 429; C. **1925**. II. 1999.) Unterss. an der weißen Ratte, die ihr Geburtsgewicht um das 70-fache, den P-Gehalt um das 150-fache u. den Ca-Gehalt um das 340-fache des Geburtsstandards im Lauf der Entw. vervielfachen muß. (Journ. Biol. Chem. **67**. 667—77. New York, Dep. of Chem., Columbia univ.) OPPENHEIMER.

Ralph Hoagland und **George G. Snider**, *Der Nährwert von Eiweiß in willkürlichen Muskeln, Herz, Leber, Niere von Hornvieh, Schaf und Schwein.* Fütterungsverss. mit jungen Albinoratten erweisen die Gleichwertigkeit der genannten Nahrungsmittel. (Journ. Agricult. Research **32**. 1025—40. U. St. Dep. of Agric.) TRÉNEL.

Stanley G. Willimott und **Frank Wokes**, *Über den Vitamingehalt von Tinct. limonis fort., B. P. C.* (Vgl. S. 908.) Vff. stellen durch Tierverss. fest, daß die aus der obersten Schalenschicht der Orangen gewonnene Tinktur wenig *A-* u. *C-Vitamin*, wohl aber reichlich *B-Vitamin* enthält, während das Fruchtfleisch Träger des *C-Vitamins* ist. (Pharmaceutical Journ. **117**. 184—86.) ROJAHN.

Erich Müller und **H. Steudel**, *Beiträge zur Kenntnis des Säuglingsstoffwechsels.* **H. Steudel** und **J. Ellinghaus**, II. Mitt. *Über die Aminosäurefraktion des normalen Säuglingsharns.* Die Aminosäurefraktion des Harns u. die Benzoesäure nimmt nach Fütterung mit Benzoesäure um einen gewissen Betrag zu. Aus den im Stoffwechselvers. sich ergebenden Werten der n. u. Fütterungsperiode wird auf Grund rechner. Überlegungen geschlossen, daß ca. 19% des N der Aminosäurefraktion beim Säugling als Glykokoll-N anzusprechen sind. (Archiv f. Kinderheilkunde **77**. 7 Seiten. Sep.) OPP.

Erich Müller und **H. Steudel**, *Beiträge zur Kenntnis des Säuglingsstoffwechsels.* **H. Steudel** und **J. Ellinghaus**, III. Mitt. (II. vgl. vorst. Ref.) *Über die Harnsäureausscheidung des normalen Säuglings.* Säuglinge erhalten im Stoffwechselvers. zu der n. Nahrung *Guaninsulfat, Adeninsulfat* u. *guanylsaures Na.* 20—25% der verfütterten Purinbasen lassen sich als Mehrausscheidung von Harnsäure-N nachweisen. Daran anschließende physiolog. u. rechner. Überlegungen stützen die Annahme, daß die Harnsäure im Harn normalerweise, wie die „endogene Harnsäure“ beim Erwachsenen ihren Ursprung den Purinbasen verdankt, die mit den Verdauungssäften sich in den Darmkanal ergießen. (Arch. f. Kinderheilkunde **78**. 11 Seiten. Sep.) OPPENHEIMER.

A. Buschke und **Bruno Peiser**, *Thalliumalopecie und Sinneshaare. Beitrag zur Frage des Wirkungsmechanismus des Thalliums.* Für die endokrin-sympath. Natur der Thalliumalopecie spricht der Befund der Vff., daß die vom Sympathicus innervierten Haare bei der Thalliumalopecie ausfallen, während die unter dem Einfluß der Nerven des cerebrospinalen Nervensystems stehenden Sinneshaare der Tiere (Ratten) stets erhalten bleiben. Entsprechend der zentralen Angriffsweise des *Tl* weist das Hautorgan selbst keine nennenswerte Veränderung auf. Gegen irgendwelche schwerere Störungen am Follikelapp. selbst spricht schon der Umstand, daß bei Unterbrechung der Tl-Zufuhr der Haarwuchs bei den Tieren sofort wieder einsetzt u. meist sogar recht schnell zu einem besonders dichten u. schönen Haarkleid führt. Diese Tatsache weist auf eine rein funktionelle Störung hin. Die zur Erzielung einer Thalliumalopecie bei

Ratten erforderlichen Dosen sind homöopath. klein. Mit Thallium aceticum in der homöopath. Verreibung *D* 3, täglich 2 Tabletten in W. gel. dem Futter beigemengt, wurde in sehr kurzer Zeit Alopecie herbeigeführt. Es wurde festgestellt, daß 2 Tabletten (Herst. WILLMAR SCHWABE, Leipzig) rund 0,1 mg *Thallium acetic.* enthielten. (Klin. Wchschr. **5**. 977—79. Berlin, Rudolf Virchow-Krankenh.) FRANK.

E. Rost und **A. Braun**, *Zur Pharmakologie der niederen Glieder der einwertigen aliphatischen Alkohole.* Die Stärke der Narkose nimmt mit steigendem Mol.-Gew. vom *Methyl-* bis zum *Butylalkohol* zu. Auch beim Tier ließ sich die Giftigkeit des CH_3OH für das Auge nachweisen u. mit der B. von Ameisensäure in Beziehung bringen. Beim Menschen scheinen große individuelle Unterschiede zu bestehen in der Fähigkeit, den CH_3OH im Stoffwechsel zu verarbeiten. Er wirkt auch in reinsten Präparaten narkot. u. giftig. Die Propylalkohole sind pharmakolog. stärker wirksam als Äthylalkohol, der *n-Propylalkohol* übertrifft hierbei den *i-Propylalkohol.* Die Butylalkohole lassen sich wegen ihrer abweichenden physikal.-chem. Eigenschaften nur vereinzelt zum Vergleich heranziehen. (Arbb. a. d. Reichsgesundheitsamt **57**. 580—97.) GESENIUS.

E. Rost und **A. Braun**, *Zur Pharmakologie des Paraphenetolcarbamids, Dulcin.* Dulcin zeigt neben zentraler Wrkg. eine schwache Blutfarbstoffwrkg., besonders bei jungen u. leichten Tieren. Im Organismus wird bei größeren Dosen aus dem Dulcin Paraaminophenol freigemacht. Mengen von 0,3—0,5 g als gelegentliche über den Tag verteilte Dosis sind für die Menschen unschädlich. (Arbb. a. d. Reichsgesundheitsamt **57**. 212—20.) GESENIUS.

Karl Junkmann und **Wilhelm Stross**, *Lähmt das Coffein die Endigungen sympathischer Nerven?* Die Wrkg. des *Coffeins* steht in keinem bestimmten Zusammenhang zu den Innervationsverhältnissen der Organe bezw. ihrer Funktionen. Auf den Blutzuckerspiegel wirken Coffein u. Adrenalin gleichartig. Fördernde Wrkgg. des Sympathikus bezw. des *Adrenalins* wurden durch Coffein antagonist. beeinflußt, hierbei wurde auch die Erregbarkeit gegen andere fördernde Reize herabgesetzt. Hemmende (uterus) u. mobilisierende (Zucker) Wrkgg. von Adrenalin u. Coffein addierten einander. Von den Coffeinwrkgg. tritt die Gefäßerschlaffung am deutlichsten hervor. Auch mit *Theobromin, Theophyllin* u. *Trimethylharnsäure* wurden Verss. angestellt. Der Angriffspunkt der studierten Coffeinwrkgg. liegt vermutlich im Erfolgsorgan. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **114**. 288—312. Prag, Dtsch. Univ.) GESENIUS.

A. Rizzolo und **A. A. Chauchard**, *Quantitative Studie über die Wirkung von Morphin auf die Hirnrinde.* Die Injektion von Morphin setzt die Reizbarkeit der Hirnrinde zeitlich merklich herab, stabilisiert sie u. bringt individuelle Abweichungen zum Verschwinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 148—50.) GESENIUS.

Mario Mancini, *Zur Pharmakologie der Nierennerven.* III. Mitt. *Über die Wirkung von Pilocarpin und Atropin auf die Zuckerausscheidung der isolierten Froschnieren. Pilocarpin* steigert die Zuckerausscheidung durch die Froschniere, *Atropin* setzt sie herab, beide Stoffe heben ihre Wrkg. gegenseitig auf. Die Wrkg. ist aufzufassen als eine Beeinflussung der Rückresorption des Zuckers aus dem Glomerulusurin in dem von der Pfortader versorgten Tubulusanteil. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **114**. 275—87. Heidelberg, Pharmakol. Inst.) GESENIUS.

G. G. Colin, *Studie über die antidiabetischen Eigenschaften von Tecoma mollis.* Vorläufige Mitteilung. Vf. stellt klin. Verss. mit einem Extrakt der Blätter von *Tecoma mollis* („*Tronadora*") an u. findet, daß der Blutzuckerspiegel durch subcutane Injektion von 1 ccm des Extraktes nach 2 Stdn. bis zu 39,3% gesenkt wird. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 556—60.) ROJAHN.

Gabriel Petit und **Régine Perlis**, *Narkose durch Allylisopropylbarbitursäurediäthylamin beim Hund.* Verss. mit dem *Diäthylaminsalz* der *Diäthyl-, Diallyl* u. *Allylisopropylbarbitursäure* u. einer Mischung der beiden ersten ergaben, daß nur das

Allylisopropylbarbituräurediäthylamin eine brauchbare Narkose beim Hunde gibt. (C. r. soc. de. biologie **94**. 978—79.) OPPENHEIMER.

S. Loewe und **H. Muischnek**, *Über Kombinationswirkungen.* I. Mitt. *Hilfsmittel der Fragestellung.* (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **114**. 313—26. Tortu-Dorpat, Univ.) GESENIUS.

E. Käer und **S. Loewe**, *Über Kombinationswirkungen.* II. Mitt. *Wirkungen von Diäthylbarbitursäure-Pyramidongemischen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Als Kombinationswrkg. bei gleichzeitiger oraler Verabreichung ergibt sich ein symmetr., relativer Antagonismus; für narkot. auf das Veronal entfallende Teilwrkgg. findet sich eine antagonist., für erregende vom Pyramidon abzuleitende Teilwrkgg. hingegen eine starke, synergist. Variation. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **114**. 327—38.) GESENIUS.

E. Käer und **S. Loewe**, *Über Kombinationswirkungen.* III. Mitt. *Die Wirkungsvariationen in Veronal-Antipyringemischen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die gemeinsame tödliche Wrkg. der Kombination Veronal-Antipyrin erfährt einen partiellen Antagonismus vom Variationsgrad 0,37. In allen Mischwrkgg. stehen sich Antipyrin u. Pyramidon sehr nahe, doch bleibt die Antipyrinkombination hinter der Pyramidon-Veronalmischung zurück. Die Antipyrinkombination bringt eine von keiner der beiden Substanzen für sich erzeugte Erregungswrkg. in Form von Schreikrämpfen hervor. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **114**. 339—47.) GESENIUS.

Erich Leschke, *Klinische Erfahrungen mit einem neuen Analgeticum Dormalgin. Dormalgin,* eine Kombination des sekundären Butylbrompropenylmalonylureids mit Pyramidon (Herst. I. D. RIEDEL, Berlin) bewährte sich als Analgetikum ohne Kumulation, Neben- u. Nachwrkgg. (Klin. Wchschr. **5**. 1014—15. Berlin, Charité.) FRANK.

Philalethes Kuhn, *Weitere Mitteilungen über die Wirkungen der verschiedenen parenteralen Einverleibungsarten löslicher Antimonsalze bei der Durineinfektion der Maus.* Da *Stibenyl* nur bei subcutaner Anwendung Durinemäuse heilt, scheint es, daß es ebenso wie *Tartarus stibiatus*, Heyden 288, *Stibosan* u. *Antimosan* bei subcutaner Applikation besser wirkt. Eine stärkere Giftwrkg. auf die Mäuse selbst — wie z. B. bei Wismutverbb. — ist mit dieser Anwendungsart nicht verbunden. (Arbb. a. d. Reichsgesundheitsamt **57**. 733—45.) GESENIUS.

E. Vogt, *Über die konstitutionell bedingte Form der spastischen Dysmenorrhöe und ihre Behandlung mit Novoprotin.* Die spast. Dysmenorrhoe ist nicht in jedem Falle ein lokales, auf den Uterus beschränktes Leiden, sie kann auch durch die Eigenart der Konst. bedingt sein. Der durch die erhöhte Erregbarkeit des Sympathikus hervorgerufene Uteruskrampf wird durch intravenöse Zufuhr von *Novoprotin* gel. u. die Beschwerden werden beseitigt. Versager der Novoprotintherapie deuten auf eine psychogene Natur der spast. Dysmenorrhoe. (Klin. Wchschr. **5**. 986—88. Tübingen, Univ.) FRANK.

Yoshio Miura, *Der Einfluß der Placenta- und Ovariumlipoide auf die Giftempfindlichkeit des Uterus.* Junge, mit Placenta-, Ovarium- oder Corpus luteum-Lipoiden vorbehandelte Kaninchenuteri reagierten auf Hypophysenauszug, *Adrenalin, Pilocarpin, Nicotin,* $BaCl_2$ u. *Atropin* viel stärker als die nicht vorbehandelter Kontrolltiere. Bei jungen Katzen bewirkte die Lipoidvorbehandlung keine Umkehr derAdrenalinwrkg. von Hemmung zur Erregung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **114**. 348—53. Freiburg i. Br., Pharmakol. Inst.) GESENIUS.

Hans Seel, *Pharmakologische Untersuchungen am isolierten Schweineuterus.* Schweineuteri von 6 Monaten zeigen gegenüber den Uteri anderer Säugetiere bei *Atropin*gabe Tonusschwäche bis zur Lähmung; besonders nach Sensibilisierung durch Gifte der *Pilocarpin*gruppe. Ältere Organe zeigen anderes Verh. *Adrenalin* bewirkt zunächst Hemmung, dann Tonussteigerung u. schließlich Lähmung. Das Verh. gegen Substanzen der Mutterkorngruppe ist ähnlich wie beim Meerschweinchen. Der Schweineuterus

wird als Versuchsobjekt zur Auswertung von Uterusmitteln empfohlen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **114**. 362—75. Würzburg, Pharmakol. Inst.) GESENIUS.

Karel Svehla, *Die Beziehungen zwischen der Oberflächenspannung des Blutserums und seinem Calciumgehalt bei Carcinom.* Beide werden herabgesetzt. Der Verminderung scheint eine unmittelbare Beziehung zugrunde zu liegen. (C. r. soc. de biologie **94**. 980—81. Prag, Inst. biolog. u. II. chir. Klin. (tschech.) OPPENHEIMER.

—, *Die Behandlung von Carcinomen mit Bleipräparaten.* Bericht über eine Debatte in der med. Gesellschaft in London über die Bedeutung der von BLAIR BELL empfohlenen Verwendung von Pb-Präparaten bei der Behandlung von Carcinomen. (Brit. Medical Journal **1926**. 568—72.) FRANK.

G. Sensi und **M. Revello**, *Über die Bildung von Blau- und Rhodanwasserstoffsäure im tierischen Organismus durch den Einfluß der Fäulnis.* Vff. konnten durch ihre Verss. eindeutig nachweisen, daß sich bei der Fäulnis tier. Organe (Nieren, Leber, Herz, Lunge) schon nach einigen Tagen HCN bildet, welche sich im weiteren Verlauf mit Fäulnis-H_2S zu HCNS verbindet, so daß der HCN-Gehalt bald auf Kosten des HCNS-Gehaltes verschwindet. Der Höchstgehalt an HCN berechnet aus bestimmter HCNS aus 40 g Substanz betrug 1,58—2,94 mg. (Annali Chim. Appl. **16**. 206—11. Genua.) GRIMME.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Frank Wokes, *Die Anziehung von atmosphärischer Feuchtigkeit durch die standardisierten Trockenextrakte der britischen Pharmakopoe.* Es wird der W.-Gehalt von Extrakten, die 1. in offenen, 2. in verkorkten Flaschen u. 3. im Exsikkator über $CaCl_2$ aufgehoben wurden, bestimmt. Die am leichtesten W. anziehenden Extrakte sind die von *Belladonna* u. *Hyoscyamus*, die am wenigsten leicht die von *Opium* u. *Nux vomica.* Es wäre die Verwendung von Extrakten vorzuschreiben, die 2 Monate über $CaCl_2$ aufgehoben wurden. (Pharmaceutical Journ. **117**. 187—89.) ROJAHN.

R. R. Bennett und **G. Middleton**, *Die Färbung von Tinctura Cardamomi composita.* Die Färbung hängt ab von p_H u. von der Ggw. von $Cu^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$ oder $Zn^{\cdot\cdot}$. Bei der Aufbewahrung findet keine Farbverminderung, es sei denn durch Ausscheidung eines bas. Präzipitats oder durch Oxydation des Farbstoffs einer alkal. Tinktur durch Luftsauerstoff, statt. (Pharmaceutical Journ. **117**. 173—75. Pharmaceutical Research Laboratory of the British Drug Houses, Ltd.) ROJAHN.

Arnold J. Gelarie und **F. R. Greenbaum**, *Chaulmoograöl und seine Verseifung.* 13 ccm Öl werden durch 40 ccm 10%ig. alkoh. NaOH-Lsg. in wenigen Min. k. verseift, während durch wss. NaOH auch h. nur unvollständige Verseifung erfolgt. Nach Abdest. des A., Aufnehmen in W. (zu 100 ccm), Zusatz von 2 ccm konz. HCl u. Verd. mit 37 ccm W. wird eine intramuskulär injizierbare Lsg. mit 0,8% NaCl erhalten. (Amer. Journ. Pharm. **98**. 411—14. Philadelphia.) ROJAHN.

Ludwig Kroeber, *Studienergebnisse einer Reihe von Fluidextrakten aus heimischen Arzneipflanzen. Extractum Alchemillae vulgaris fluidum (Frauenmantelfluidextrakt).* Verdrängungsfl. 3 Teile A. u. 7 Teile W., $D._{19}$ 1,103, Extrakt (Trockenrückstand) 24,8%, Asche, 1,8%, in verd. HCl l. Extrakt klärt sich schwer, Sediment unl. in Laugen u. Säuren. Aromat. Geruch des dunkelrubinroten Extraktes erinnert an Secale. Geschmack zunächst salzig, aromat.-bittersüß, dann herbadstringierend. Durch W. erfolgt Nd., nicht wieder l. in Laugen u. Säuren. Beim Schütteln der wss. Lsg. starker beständiger Schaum. Durch A. zäh-harziger Nd. $FeCl_3$ tintiger blaugrüner Nd. Mit Lugolscher Lsg. Trübung. Mit Fehling h. Rk. Bleiacetat: braungelber Nd. Enthält kein Saponin. (Pharm. Zentralhalle **67**. 498—500. München-Schwabing.) Ro.

Kenneth Bullock, *Die chemischen Bestandteile des „Oleo-Resins“ und der Fettstoffe der indischen Baldrianwurzel.* Das durch W.-Dampfdest. erhaltene Öl enthält

hauptsächlich ein *Sesquiterpen*, geringe Mengen eines *Sesquiterpenalkohols*, ferner *Baldrian-* u. *Ameisensäure*, *Stearinsäure* u. *Palmitinsäure*, neben wenig einer ungesätt. Säure der Ölsäurereihe. Der PAe.-Extrakt der Wurzel enthält außerdem noch *Arachinsäure*, *Hentriakontan*, neutrale u. saure *Harzstoffe*, *Linol-* u. *Linolensäure*. (Pharmaceutical Journ. **117**. 152—57. Manchester, Victoria University.) Rojahn.

F. Wratschko, *Methoden der technischen Arzneimittelherstellung.* II. *Die Fabrikation der Opiumalkaloide und ihrer wichtigsten Derivate.* (I. vgl. S. 790.) Reinigung des *Rohkodeins*, Darst. von *Äthylmorphin*. (Pharm. Presse **31**. 251—53.) Rojahn.

C. Massatsch, *Organisches oder anorganisches Eisen?* Vf. tritt der immer wieder in der Fachliteratur auftretenden Auffassung entgegen, daß das Fe in medizin. Präparaten, wie z. B. in *Ferratin*, *Somatose*, *Eisentropon* u. *Liq. Ferri albuminati* deshalb besonders wirksam sei, weil es nicht in anorgan. Bindung (ionogen), sondern in organ. vorliege. Vf. stellt durch Verss. fest, daß das Fe in obigen Präparaten nicht als Eiweiß-Fe-Verb. vorliegen kann. Es handelt sich vielmehr um feindisperses, auf einer porösen Unterlage niedergeschlagenes Fe-Oxydhydrat. Bei der Pepsinverdauung werden aus einem unl. Eiseneiweißkomplex (Eisentropon) pro Stde. etwa 4,5—6,5% Fe herausgelöst. Die Fe-Abgabe ist eine reine Säurefunktion des Magensaftes u. verläuft neben dem Verdauungsvorgang, ohne von diesem beeinflußt zu werden. Am Schluß des Vers. ist das gesamte Fe, andererseits aber auch das Eiweiß fast vollständig gel. (Pharm. Ztg. **71**. 988—90. Charlottenburg.) Rojahn.

—, *Neue Heilmittel.* *Akurogen* (Organo-therapeutisches Laboratorium Dr. Jakubson, Charlottenburg, Fritschestr. 38) laut Angabe aus tier. Extrakten mit lokaler Immunität gegen Tuberkulose, Allylsulfid, Thiosinamin u. anderen nicht bezeichneten Stoffen, Gelatine als Konstituens. — *Anästheform* (Dr. Ritsert, Frankfurt a. M.), jodphenolsulfosaures Salz des p-Aminobenzoesäureesters. F. 225°. Desinfizierendes Anästhetikum. Gut sterilisierbar. In Form von 10%ig. Salben bei schmerzenden Wunden, Verbrennungen u. dgl. — *Acidol*, ist Betainchlorhydrat, an Stelle von HCl bei mangelnder Magenacidität. Auch im Gemisch mit Pepsin als *Acidolpepsin* im Handel. — *Cholebalin* (Casella u. Co., Frankfurt a. M.) enthält Trypaflavin, Papaverin. hydrochloric., Podophyllin. u. Ol. Menthae pip. Schmerzstillend, galletreibend, desinfizierend auf Galle- u. Darminhalt wirkend, entzündungswidrig u. stuhlbefördernd ohne unangenehme Nebenwrkgg. — *Dormalginzäpfchen* (J. D. Riedel, A.-G., Berlin), nach folgender Vorschrift herzustellen: Ol. Cacao wird unter Zusatz von 15% Cera alba geschmolzen, nach Abkühlung der M. auf etwa 40° wird die entsprechende Menge fein zerriebenes Dormalgin zugefügt. In gekühlte Formen gießen. — *Jod-Dermasan* (Dr. Rudolf Reiss, Berlin NW), gegen Lumbago, Ischias, chron. Gelenkrheumatismus. — *Presojod*, isoton. Jodlsg., die neben 0,035 bis 0,04% J noch Na-, J-, Hypojodit- u. Jodationen enthält. Durch schwache organ. Säuren, wie sie die meisten Mikroorganismen bilden, wird J frei ohne Reizwrkg. Auch in Form von Tabletten als *Trockenpresojod* im Handel. — *Zymarin* (Farbenfabrik Leverkusen), ein Glycosid, das dem Strophanthin nahesteht, aus Apocynum cannabinum (kanad. Hanf). Soll keine kumulative Wrkg. besitzen u. starke Diurese bewirken. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **66**. 434—35.) Rojahn.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften.* *Benzocholextrakt* (Dr. Fresenius, Hirschapotheke, Frankfurt a. M.), Krebsmittel. — *Bismoterran* (Dr. Georg Henning, Berlin W. 35), weiße voluminöse Bi-Kieselsäureverb. mit 46—48% Bi_2O_3. Gegen Hyperacidität des Magens. — *Eldoform* (I. G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen b. Köln), Hefeverb. der Gerbsäure. Antidiarrhoikum bei Dünn- u. Dickdarmkatarrhen, besonders in der Kinderpraxis. — *Ferrovarial* (Chemische Fabrik E. Merck, Darmstadt), besteht aus Novarial mit Fe in Tablettenform. Für die Ovarialtherapie. — *Hämorrhfluid* (*Liquor haemorrhoidalis* nach Dr. Trommsdorf) (Münchener Pharmazeut. Fabrik, München 25), ent-

hält Alsol, Alum. pulv., Zinc. sulfur., Natr. perboric., Percolat. Arnicae et Hamamelidis u. Alkohol. — *Kohsal* (Chem.-Technische Gesellschaft, München-Pasing), Tabletten aus Fruchtsäure u. Carbonat zu Kohlensäurebädern. — *Lichensa* (Hädensa-Gesellschaft m. b. H., chem.-pharmaz. Fabrik, Berlin-Lichterfelde), Salbe aus reizloser Grundlage, einem Bleipräparat u. Anthrasol. Gegen nässende u. juckende Ekzeme akuten u. chronischen Charakters. — *Mineralogen* (Curata G. m. b. H., Berlin-Wilmersdorf, Prinzregentstr. 79), enthält nach GRIEBEL u. MIERMEISTER in $^0/_0$ Ca-Lactat 31,4, Ca-Phosphat 34,3, NaBr 8,2, etwa 0,5 Bi, 5,0 SO_3, Spuren SO_2, SiO_2, Mg, Eiweiß u. Stärke. Zur diätet. Tuberkulosebehandlung (als NaCl-Ersatz). — *Novarial* (Chem. Fabrik E. MERCK, Darmstadt), aufgeschlossenes Ovarienpräparat, l. in W., in Tablettenform. Für die Ovarialtherapie. — *Phosphosilin* (Goda A.-G., Breslau 23), neue Bezeichnung für *Phosphosil* (Liqu. Natr. phosphor. silic. comp.) Zur Bekämpfung der Lungentuberkulose. — *Prolongal*, nach H. MEHNER ein dem Veronal ähnliches Mittel der Harnstoffreihe. Tabletten u. Ampullen. Schlafmittel bei psychischen Erkrankungen u. in Kombination mit Hyoscin zur Darmnarkose. — *Salurheuma* (Chem. Fabrik „Perozon“, Zwickau i. Sa.), seifefreie Menthol-Anästhesin-Salicylsäuresalbe. Gegen rheumat. Erkrankungen. — *Tolubalsamextrakt* (Staatsinstitut f. exp. Therap., Frankfurt a. M., Bezugsquelle Dr. FRESENIUS, Hirschapotheke, Frankfurt a. M.), dient zur Meinicke-Trübungs-Rk. (M. T. R.). (Pharm. Zentralhalle **67**. 488—89.) ROJAHN.

—, *Spezialitäten, Sun and Moon Sacred Anointing Oil.* (A. W. LOWRIE, Inc., Hartford), besteht aus verseifbarem Öl, Methylsalicylat u. wenig Pflanzenextrakt. Für äußerlichen u. innerlichen Gebrauch. — *Sun and Moon Sacred Ointment* (A. W. LOWRIE, Inc., Hartford), Vaseline mit wenig Pflanzenöl mit Methylsalicylat als aktive Substanz. Für Einreibungen. — *Nature's Vital Food* (A. S. MANIE, Westerly, R. J.), wss. Lsg. von Pflanzenextrakten (in der Hauptsache abführende u. bittere Stoffe), aromatisiert mit Benzoesäure. Blutreinigungsmittel. — *Volta* (Volta Company of America, Inc., Philadelphia, PA.), in der Hauptsache Mischung von S, Fe_2O_3 u. Al_2O_3 mit wenig Methylsalicylat. — *Erbjus* (Erbjus Remedy Co., Bridgeport, Conn.), Lsg. von vegetabil. Abführmitteln u. Bitterstoffen in Glycerin u. W. — *Dr. Edward's Olive Tabletten* (Olive Tablet Co., Columbus, Ohio), enthalten als wirksame Bestandteile Aloe u. Ingwer. Ersatz für Kalomel. — *Dakol* (Dakol Co., New Hawen), Nasencream aus verseifbarem Fett mit Menthol u. Kreosot oder Guajacol. — *Ovelmo Blood Tonic and Restorative* (Ovelmo Co., Fort Wayne, Ind.), Tabletten aus $FeSO_4$, $NaHCO_3$, $CaCO_3$, $MgCO_3$, Zucker, Stärke, Spuren Emodin u. Pflanzenextrakt. — *Ovelmo Digestive Tabletten* (Ovelmo Co., Fort Wayne, Ind.), Bestandteile $NaHCO_3$, $CaCO_3$, $MgCO_3$, Stärke, Zucker, Holzkohle, Emodin u. Verdauungsfermente nachweisbar. — *Mineralwasser* (Luippold Mineral Water Co., Bridgeport, Conn.), enthält in der Hauptsache NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ mit Spuren anderer Mineralsalze. Ein mit CO_2 versetztes natürliches Mineralwasser. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. **48**. 485—89 Sep.) GRIMME.

—, *Spezialitäten und Geheimmittel. Albugal* (Chem. Fabrik WITTSTOCK G. m. b. H., Wittstock a. d. Dosse), Dr. FIEDLERs Eiweißnahrung. Laut Angabe: Milcheiweiß etwa 35$^0/_0$, Kohlenhydrate, Salze. Säuglingsnahrung, Krankenkost, bei Schwächezuständen, zur Hebung der Stillfähigkeit. — *Asodin-Tabletten, Dr. med. Wegeners Magentabletten* (Asodinwerke, Bad Salzungen), enthalten dem Aussehen nach Faulbaumrinde bezw. Extrakt daraus. Gegen verschiedene Störungen der Magentätigkeit. — *Bad Nauheimer Tee*, auch *Dr. med. O. Burwinkels Tee* (Chemische Fabrik „Bavaria“, Würzburg), laut Aufdruck: Fol. Sennae, Fol. Melissae, Fol. Menth., Fruct. Foeniculi, Fruct. Anisi, Cort. Frangul., Herb. Ivae moschat. — *Bismagnat, Dr. med. Burwinkels Verdauungspulver* (Chem. Fabrik „Bavaria“, Würzburg), laut Angabe: „Carbonat, Chlorid u. Salicylat von Bism. Magn. u. Natr.,

Atrop., Hyosciam (!), Dimethyl. anthrach. (!), foenic. capill.". Verdauungspulver. — *Cholasa* (Organo-therapeutische Werke G. m. b. H., Osnabrück), laut Angabe aus organotropem, als Reizkörper wirkendem Eiweißspaltprod. 0,1, Magn. glycocholic. 3,0, Magn. olein. bas. 1,0, Hexamethylentetramin, Natr. salicyl. ana 0,5, Podophyllin 0,2, Ol. Menth. pip. 0,05, Extr. Hypophys. ex parte infundibul. 0,3 in 30 Tabletten. Gegen Erkrankung des „gallebereitenden Organs". — *Cholegnostyl „L"* (GEHE u. Co., A.-G., Dresden N. 6), 7%ig. Lsg. von Tetrachlorphenolphthalein-Na in Ampullen. Als Diagnostikum auf Leberschädigung intravenös injiziert. — *Contrastol* (PANEK u. WOLF, Hamburg), bromhaltiges Öl, das zur Darst. der männlichen Genitalwege u. zur Feststellung von Tubendurchgängigkeit im Röntgenbilde dient. — *Decorpa* (Chem. Fabrik „Norgine" Dr. VICTOR STEIN, Außig a. E.), eingetrockneter granulierter Pflanzenschleim, unverdaulich, mit Schokolade überzogen, nimmt beim Quellen das zwanzigfache Volumen W. auf. Bewirkt Füllung des Magens, unterdrückt Hungergefühl u. erleichtert dadurch die Innehaltung vorgeschriebener Diät. — *Diphtherie-Schutzmittel T. a. F.* (Toxin-Antitoxin-Flocken in Suspension) *nach H. Schmidt* (Behringwerke Aktiengesellsch., Marburg a. L.,), enthält die Toxin-Antitoxin-Bindung in fester Form in physiolog. NaCl-Lsg. mit 0,5% Phenol suspendiert. — *Erythroferran* (Dr. WITTKOP u. Co., Chem. Fabrik, Münster i. W.), Lsg. von As-Fe u. kolloid. Cu, mit 0,008 Fe u. 0,00075 Cu pro ccm. Subcutan anzuwendendes Bluttonicum. — *Eukolesin* (Chemische Fabrik „Bavaria", Würzburg), laut Angabe: „Ol. Eukalypt., Ol. Terebinth., Kreosot. Fagi, Menthol, Borvaselinseife in hautdurchdringender Zus.". Gegen Lungentuberkulose u. Bronchienerweiterung. — *Istogenkapseln* (Chem.-pharmazeut. Industrie „Ist", Hamburg 1), 20%ig. Lsg. von Kawa-Kawaharz in ostindischem Sandelholzöl in Leimkapseln zu 0,3 g Inhalt. Antigonorrhöikum. — *Lopaverin* (Chemische Fabrik „Bavaria", Würzburg), enthält Papaverin hydrochloric., Atropin. meth. nitr., Grindelia, Lobelia inflata u. Digitalis purpurea. Zur Behandlung asthmat., spast. u. stenokard. Zustände, bei Bronchialasthma u. krampfartiger Erkrankung der Luftwege. — *„Loroco" Handreinigungsmittel, „Loroco" Kaliseife* (LOUIS RITZ u. Co., Chem.-pharmazeut. Fabrik, Hamburg 8), enthält neben Seife zur mechan. Loslsg. als Lockerungs- u. Frottiermittel einen „Pflanzenzellstoff". — *Magnetan* (H. BARTSCHAT, Berlin-Wilmersdorf), ist Ferrum lacticum. — *Mebroment* (HUGO STERNBERG, Dresden 34), alkoh. Lsg. von Kampher, Senföl u. Salicylsäure „in Verb. mit Tyren- u. Hormonextrakten". Soll als spasmolyt. Rheumatismusmittel „zur Behandlung der mitgestörten endokrinen Funktion" dienen. — *Melaxman-Spiritus* (CARL TÖPFER, Keraminwerke, Seebenisch bei Leipzig), nach Angabe eine alkoh. Lsg. von Eugenol, Caryophyllen, Limonen, Dipenten, Linalylacetat u. Cineol. Soll als pigmentbildendes Mittel zur Beseitigung blasser u. heller Hautstellen, die damit bepinselt werden, bevor sie bestrahlt werden, dienen. Auch in Salbenform als *Melaxman-Creme.* — *Mineraltabletten „Schering" Nr. I* (Chem. Fabrik auf Aktien, vorm. E. SCHERING, Berlin N. 39), bestehen in der Hauptsache aus Na-Bisulfat (Nr. 1) u. aus Na-Dicarbonat (Nr. 2) mit Zusätzen, welche den anderen Bestandteilen des natürlichen Karlsbader Wassers entsprechen. (Apoth.-Ztg. **41**. 832 bis 833.) ROJAHN.

E. G. Bryant und **John Spence**, *Notiz über weiches Paraffin des Handels.* Da der F. u. die Jodzahl bei Handelspräparaten (*Vaseline*) sehr schwankt, sollte vor allem in Anbetracht dessen, daß die durch die hohe Jodzahl (bis zu 50!) erwiesenen ungesätt. Prodd. reagieren können, Grenzzahlen festgelegt werden. (Pharmaceutical Journ. **117**. 196—97.) ROJAHN.

J. Thomann, *Über Desinfektionsmittel zur Desinfektion von Urin.* Unters. u. Beurteilung der *„Pissoiröle"*: *Lythol-Urinoiröl, Lythol-Pasta, Parafaecol, Disparit A* u. *B.* (Pharm. Acta Helvetiae **1**. 129—32. Bern.) ROJAHN.

Alfred Neumann, Gainfarn, Niederösterreich, *Herstellung von zur Injektion geeigneten kolloidalen Lösungen*, bei welchen die zur Verwendung kommenden wirksamen Stoffe in Fetten, Ölen oder anderen in W. unl. Fll. gel. u. diese Lsgg. mit Emulgierungsmitteln vermischt werden, dad. gek., daß man dem fettsäurehaltigen oder mit geringen Mengen Fettsäure versetzten Lösungsm. ein mit Alkali versetztes Verdickungsmittel, wie Zuckersirup oder Glycerin, zumischt. — Z. B. wird raffinierter Zucker mit dest. W. erwärmt u. 5 Min. gekocht, dann $NaHCO_3$ unter Umschwenken hinzugefügt u. nach der Lsg. erkalten gelassen. Zu dem alkal. Zuckersirup setzt man in einer Reibschale 25%ig., mit 1—3% Ölsäure vermischtes *Campheröl* tropfenweise unter ständigem Reiben zu. Setzt man zu dem fast klaren, leicht opalisierenden Prod. allmählich unter weiterem Reiben dest. W. zu, so entsteht eine kolloidale, den *Campher* in sehr feiner Verteilung enthaltende Lsg., die fast unbegrenzt haltbar ist u. zur Verwendung für *intravenöse Injektionen* geeignet ist. (**Oe. P. 101 032** vom 27/3. 1923, ausg. 25/9. 1925.) Schottländer.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Herstellung von physiologisch wirksamen Stoffen aus weiblichen innersekretorischen Organen in hochgereinigter Form*, 1. dad. gek., daß man Extrakte solcher Organe einer Alkalibezw. Erdalkalibehandlung in solchen organ. Lösungsmm. unterzieht, die Alkalibezw. Erdalkaliseifen nicht auflösen. — 2. dad. gek., daß man die zu verwendenden Alkalien oder Erdalkalien auf indifferenten Trägern verteilt. — Das Verf. ermöglicht die leichte Entfernung von Fettsäuren u. anderen sauren Stoffen aus den nach den üblichen Verff. erhältlichen Organextrakten, die durch erhebliche Mengen solcher sauren Verbb. verunreinigt sind. Man bringt entweder das zur Überführung der Fettsäuren in unl. Seifen nötige Alkali oder Erdalkali auf einen aus gepulverter Kohle oder Kieselgur bestehenden indifferenten Stoff auf u. behandelt mit dem Pulver den in einem organ. Lösungsm. gel. zu reinigenden Extrakt oder imprägniert das Alkali- oder Erdalkalipulver mit dem Extrakt u. extrahiert alsdann mit einem Lösungsm., in dem die Alkali- oder Erdalkaliseifen unl. sind. Z. B. wird Tierkohle mit einer wss.-alkoh. Lsg. von NaOH oder Na_2CO_3 versetzt u. der wss. A. wieder verdampft. Das alkal. Kohlepulver verreibt man dann unter Zusatz von wenig Ä. mit einer Lsg. von vorgereinigtem *Placentaextrakt*. Nach Vertreiben des Ä. wird bei 15° mit Aceton extrahiert u. das Aceton aus dem erhaltenen Auszug abdest. Man erhält so ein helles Öl. — Weitere Beispiele betreffen die Reinigung einer äth. Lsg. eines *Ovarienextrakts* mit Kohle, die mit $Ca(OH)_2$ imprägniert ist, wobei ein in den gebräuchlichen organ. Lösungsmm. u. in fetten Ölen l., helles Öl erhalten wird, — sowie eines in A. gel. Extrakts aus *Corpus luteum* mit $Ca(OH)_2$. Nach Filtration der unl. Ca-Seifen wird der A. im Vakuum abgedampft, der Rückstand in PAe. gel., wodurch Spuren von Seifen, $Ca(OH)_2$ u. andere Verunreinigungen entfernt werden. Nach dem Abdampfen des PAe. bleibt das gereinigte Prod. als helles, in organ. Lösungsmm. u. fetten Ölen l. Öl zurück. (**Schwz. P. 113 835** vom 5/12. 1924, ausg. 16/2. 1926.) Schottländer.

James Burmann, Genf, Schweiz, *Herstellung eines Heilmittels gegen Zuckerkrankheit.* Frische Drüsen mit innerer oder äußerer Sekretion, von gesunden Tieren stammend, wie *Pankreas* oder *Leber*, werden asept. entnommen u. in sterilisierten Behältern bei ca. 0° eingebracht, um sie vor Fäulnis zu bewahren. Gegebenenfalls kann man den Drüsen noch Spuren von Chlf., Fluoriden oder Toluol zusetzen. In diesen Behältern werden sie von Gewebsteilen u. Fettstoffen befreit, mit physiolog. Serum u. ca. 1% des Gewichtes an HCl versetzt (die HCl dient zur Umwandlung der in den Drüsenzellen enthaltenen akt. Basen in l. Salze), worauf man das Ganze, zwecks Verhinderung der Oxydase- u. Peroxydasewrkg. in einer indifferenten Gasatmosphäre, wie CO_2 oder N_2, mechan. zerkleinert. Dann gibt man sterilisierten Sand hinzu, vermahlt die M. unter Luftausschluß bei 0° in einer schnellaufenden Mühle (3000 Um-

drehungen in der Min.) u. preßt in einer Filterpresse die in der M. enthaltene Fl. ab. Die so erhaltene klare, schwach opalescierende Fl. enthält die Gesamtmenge der l. *Fermente*, besonders der *glykolyt.*, wie der *Hormone* u. der *Chlorhydrate* der *akt. Basen* der Drüsen. Man unterwirft die Fl. in Ggw. von stark wirkenden Entwässerungsmitteln, wie H_2SO_4 oder P_2O_5 einer schnellen Eintrocknung im Hochvakuum, wobei ein hornartiger, sehr hygroskop. Rückstand erhalten wird. Zur Entfernung der letzten Spuren Fett wird der Rückstand unter einer Schicht von reinem, wasserfreiem PAe. im Mörser verrieben, vom PAe. abdekantiert u. im Vakuum abgedunstet. Nach dem Trocknen im Vakuum in der Kälte wird das Prod. in möglichst wenig sterilisiertem W. gel. u. die sirupöse Lsg. unter sehr schneller mechan. Bewegung tropfenweise in auf 0^0 abgekühlten absol. A. eingetragen, wobei zwischen Lsg. u. A. eine unbekannte chem. Rk. eintritt u. ein zartes Pulver ausfällt. Man läßt die Fl. einige Zeit stehen, dekantiert den A. ab, wäscht den Nd. 2- oder 3-mal mit absol. Ä., filtriert u. trocknet im feuchtigkeitsfreien Vakuum. Das ziemlich hygroskop., fast farblose, in W. sll., neutral reagierende, schwach linksdrehende *Prod.* hat eine sehr starke diastat. Wrkg. Durch Verss. wurde erwiesen, daß das per os oder in Form von Injektionen dargereichte Präparat bei der Behandlung von *Zuckerkrankheit* gute Ergebnisse zeigt. — Zu demselben *Prod.* gelangt man auch bei Verwendung von *Hefe* der Gattung *Saccharomyces ellipsoidus glykolyticus.* Diese Hefe wird in einer *Glycerinphosphorsäure* enthaltenden Nährfl. gezüchtet, die alsdann eine sehr starke invertive u. fermentative Wrkg. erlangt, was sich durch Anhäufung von *Nucleinen* u. *Vitaminen* in ihren Zellen äußert. Nach beendeter Gärung wird die Hefe absitzen gelassen, dann abdekantiert u. der Nd. mit Eiswasser, das mit HFl schwach angesäuert ist, gewaschen, gemahlen u. weiterhin dem obigen Verf. unterworfen. (**Schwz. P. 107 092** vom 23/5. 1923, ausg. 16/10. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik vormals Sandoz, Basel, Schweiz, *Herstellung von Alliumpräparaten,* die geruch- u. reizlos sind, 1. dad. gek., daß man die frischen zerkleinerten Pflanzenteile oder daraus hergestellte Preßsäfte mit Absorptionskohle vermischt, dadurch die sonst flüchtigen wirksamen Bestandteile an die Kohle bindet u. das so erhaltene Prod. trocknet. — 2. dad. gek., daß man nach dem Mahlen des getrockneten Gutes beim Wiederauftreten eines Geruchs noch etwas mehr Kohle zusetzt. — Durch die ziemlich feste Adsorptionsverb. der wirksamen Stoffe von *Zwiebel* oder *Knoblauch* an die Kohle wird ein nur allmähliches Freiwerden dieser Stoffe im Verdauungskanal bewirkt, was für die therapeut. Verwendung günstig ist u. die gute Verträglichkeit selbst größerer Mengen des Präparates auch bei Patienten mit empfindlichen Schleimhäuten erklärt. Bisher war die Verwendbarkeit von Alliumpräparaten, wie frischem Knoblauch, nur in kleineren Mengen möglich. Z. B. werden enthäutete *Zwiebeln* zerkleinert u. mit *Absorptionskohlepulver* innig vermischt, wobei der starke, die Augen zu Tränen reizende Geruch augenblicklich verschwindet. Das ausgebreitete Prod. wird an der Luft oder im Vakuumschrank getrocknet, wobei das Gewicht auf etwa $^1/_4$ zurückgeht. Ein beim Mahlen des nahezu geruchlosen, körnigen Prod. zu staubfeinem Pulver neuerdings schwach auftretender Geruch wird durch Zusatz von etwas frischer Kohle sofort wieder zum Verschwinden gebracht. — Analog erhält man aus zerkleinerten, enthäuteten *Knoblauchknollen* beim Vermischen mit *Carbo medicinalis* u. nachfolgendem Mahlen ein geruchloses Pulver. (**D. R. P. 432 053** Kl. 30h vom 18/6. 1924, ausg. 23/7. 1926. **F. P. 599 342** vom 11/6. 1925, ausg. 9/1. 1926. D. Prior. 17/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

E. R. Squibb and Sons, New York, übert. von: **Ferdinand W. Nitardy**, Brooklyn, New York, V. St. A., *Putz- und Poliermittel für die Zahnpflege,* bestehend aus feinverteilter, von mineral. u. färbenden Bestandteilen, Harzen, äth. Ölen u. anderen Verunreinigungen freier *Cellulose.* — Vorzugsweise eignet sich hierzu Zellstoffbrei für die Papierherst., der getrocknet u. gemahlen wird. Dem gepulverten

Zellstoff können Schleifmittel, wie $CaCO_3$, zugesetzt werden. (Hierzu vgl. auch A. P. 1 527 523; C. **1925**. I. 2392 [Squibb, Nitardy u. Riggs].) (**A. P. 1591727** vom 29/1. 1924, ausg. 6/7. 1926.) Schottländer.

James Lewallen, Oneida, Tennessee, V. St. A., *Kosmetisches Mittel*, bestehend aus abgekochtem W., $NaHCO_3$, A. u. etwas Olivenöl. — Es wird vor dem Rasieren in die Gesichtshaut eingerieben, um die Barthaare zu erweichen u. ein Brennen der Haut nach dem Rasieren zu verhindern. (**A. P. 1 591 091** vom 29/7. 1925, ausg. 6/7. 1926.) Schottländer.

G. Analyse. Laboratorium.

—, *Laboratoriumseinrichtungen und wissenschaftliche Instrumente.* Mit Abbildungen versehene Beschreibung von Laboratoriums- u. Unters.-App. britischer Firmen. (Chem. Age **14**. 404—10.) Jung.

—, *Ein neues Quecksilberbarometer.* Das neue *Barometer* „Ventil" (Hersteller: Ströhlein & Co., Düsseldorf 39, Hamburg 24, Stuttgart, Braunschweig) ist zum Absaugen eingedrungener Luft mit einer mit Hg bedeckten porösen Platte als Ventil versehen (vgl. Ebert, Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 493; C. **1925**. II. 582). (Chem.-Ztg. **50**. 579.) Jung.

A. Goetz, *Über ein Mikropyrometerokular.* Das Instrument unterscheidet sich von einem gewöhnlichen Mikroskop einerseits durch die verhältnismäßig große Brennweite des Objektivs u. andererseits durch eine im Okular angebrachte, regulierbare Vergleichslampe. Dieses Instrument dient zur Best. der *Temp. von Glühdrähten* in den Glühlampen. Die Genauigkeitsgrenzen sind die eines gewöhnlichen Pyrometers. (Ztschr. f. Physik **38**. 119—23. Göttingen, Univ., Inst. f. angew. Elektrizität.) Ha.

Sylvester Boyer, *Ein Thermometer für hohe Temperaturen.* (Journ. Opt. Soc. America **13**. 117—22. — C. **1926**. I. 1454.) Stuhlmann.

—, *Schwefelwasserstoffentwickler nach Sontheimer.* Besteht aus starkwandigem Probierglas, in dessen Boden innen ein beiderseits offenes bis zur halben Länge des Probierglases reichendes Röhrchen eingeschmolzen ist. Zum Gebrauch füllt man um das Röhrchen herum grob gepulvertes FeS u. gießt am Rande entlang verd. H_2SO_4 hinzu. Das Glas wird in die zu prüfende Lsg. gestellt. Fabrikant: Franz Höpfner, Lab.-Einrichtungen, Nürnberg. (Apoth.-Ztg. **41**. 833.) Rojahn.

J. M. Johlin, *Die Ringmethode zur Oberflächenspannungsmessung.* Vf. führt aus, daß die Ringmethode zur Messung der Oberflächenspannung nicht so zuverlässig u. genau ist, wie häufig angegeben. wird. (Science **64**. 93—94. Vanderbilt Univ.) Jos.

Brigaudet und **G. Carpentier**, *Über einen einfachen und praktischen Apparat zur Leitfähigkeitsmessung biologischer Flüssigkeiten.* Direkte Einführung einer kleinen Flüssigkeitsmenge in den Stromkreis zwischen 2 Pt-Elektroden. Schließung des Stromkreises durch einen Unterbrecher mit Ag-Kontakten. Der Ampèremeter stellt sich innerhalb $^1/_3$—$^1/_5$ Sek. ein u. ist sofort abzulesen, weil andernfalls elektrolyt. Änderungen das Resultat beeinträchtigen. Berechnung des Widerstandes aus der Ampère- u. Voltmeterablesung. (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 311—13. Joinville, Lab. de Chim. biol. de l'ecole sup. d'éducation physique.) Oppenheimer.

Karl Schaum, *Über einfache Spektralapparate mit großer Lichtstärke.* I. Lichtstarke Spektralapparate kann man durch Verwendung von Objektiven hoher Apertur im Bunsen-Kirchhoffschen Spektroskop erzielen. Sie ermöglichen die Untersuchung lichtschwacher u. kurzdauernder Lichterscheinungen u. die spektralphotochem. Untersuchung wenig lichtempfindlicher Stoffe. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **24**. 219—20.) Kellermann.

Oldrich Tomiček, *Über die elektrometrischen Titrationen.* (Vgl. Chemické Listy **18**. 210; C. **1925**. I. 132; Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**. 410; C. **1926**. I. 179.) Es wird

an Hand von Beispielen die Ausführung der potentiometr. Titration beschrieben. Das Ende der Titration ist durch einen Potentialsprung gekennzeichnet, hier erreicht der Quotient $\Delta b/\Delta a$ ($b =$ Potential, $a =$ Konz.) sein Maximum. Beim Titrieren eines Gemisches von KJ u. NaCl mit $AgNO_3$ treten, entsprechend den beiden Äquivalenzpunkten, zwei Maxima auf. Vf. weist auf die Vorteile der potentiometr. Bestst. hin, man kann z. B. in einer Operation den Gehalt von Uran, Eisen u. Vanadium feststellen. (Chemické Listy **20**. 321—25. Prag.) Andrussow.

R. Mellit und **M. A. Bischoff**, *Chemische Reaktionen und volumetrische Titrationen im Woodlicht.* Bei Beleuchtung mit einer ultravioletten Lichtquelle kann man verschiedene chem. Umwandlungen beobachten, die bei gewöhnlichem Licht unsichtbar sind. Es werden unterschieden: Umwandlung von nichtfluorescierenden Substanzen in fluorescierende u. umgekehrt; Umwandlung von Substanzen, deren Lsg. eine bestimmte Fluorescenz anderer Intensität oder Farbe hat; Umwandlung von nichtfluorescierenden Substanzen in Ggw. kleiner Mengen eines anderen Stoffes, dessen Fluorescenz durch die erste Rk. beeinflußt wird; Auslöschung der Fluorescenz einer Lsg. durch B. eines für ultraviolette Strahlen undurchsichtigen Körpers. — Mit *Chinin*zusatz lassen sich starke Säuren u. Basen titrieren. Bas. Lsgg. von Chinin fluorescieren nicht, im Augenblick der Neutralisation tritt Fluorescenz auf. Vff. können *HCl*, H_2SO_4 u. $H_2C_2O_4$ mit NaOH u. umgekehrt titrieren, die Titration von NH_4OH gelingt nicht. Bei H_3PO_4 läßt sich mit Hilfe der verschiedenen Intensitäten der Fluorescenz die Neutralisation der beiden ersten H-Ionen verfolgen. Die Methode läßt sich auch anwenden für Lsgg., die bei gewöhnlichem Licht getrübt oder stark gefärbt sind u. wo die Verwendung eines Indicators nicht möglich ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1616—19.) Kellermann.

Louis E. Dawson, *Die Bestimmung der p_H mit einer Chinhydronelektrode.* Bericht über Verss., die die Verwendung dieses Verf. im besonderen für Zuckerfabriksprodd. zu empfehlen scheinen. (Sugar **28**. 262—64. 310—12. Los Angeles [Calif.].) Rühle.

M. W. Phelps, *Standardlösungen für Sulfitbetriebe.* Es wird die Herst. von $^1/_{10}$-n. u. $^1/_{16}$-n. NaOH- u. Jodlsgg., von $^1/_{10}$-n. arseniger Säure, $AgNO_3$-, NH_4CNS-, u. $KMnO_4$-Lsgg. u. ihre Einstellung beschrieben. (Paper Industry **8**. 623—24.) Brauns.

H. Kast und **H. Selle**, *Der Nachweis und die colorimetrische Bestimmung des Kohlenoxyds.* Vergleichende experimentelle Prüfung der wichtigsten Methoden zum Nachweis kleiner Mengen Kohlenoxyd in Luft. Die chem. Methoden (Nachweis mit Palladiumchlorür, Jodpentoxyd u. ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg.) gestatten nur eine qualitative Feststellung des CO-Gehaltes, bei einiger Übung läßt sich jedoch aus der Reaktionsdauer mit $PdCl_2$ u. ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. die Konz. des CO-Gehaltes schätzen. Ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg., die in kleinen, bequem tragbaren Prüfröhren verwendet wird, ist wegen der Billigkeit u. größeren Reaktionsgeschwindigkeit zu bevorzugen. — Der Siemenssche Kohlenoxydprüfer gestattet bei Abwesenheit anderer brennbarer Gase auch eine quantitative Best. des CO-Gehaltes. (Glückauf **62**. 804 bis 807. Berlin, Chem.-Techn. Reichsanstalt.) Kast.

Elemente und anorganische Verbindungen.

A. C. D. Rivett, *Ein möglicher Fehler in der Kalkspatbestimmung der Salzsäure.* Bei der Best. von *HCl* mittels Kalkspat (vgl. Masson, Chem. News **81**. 73 [1900]) ist ein Fehler infolge Bicarbonatbildung möglich, so daß zu hohe $CaCl_2$-Mengen vorgetäuscht werden. (Chem. News **132**. 309—10. Melbourne [Austr.], Univ.) Jos.

L. Barthe und **E. Dufilho**, *Bestimmung des Natriums, verschiedene Anwendungen.* Vff. gründen eine Best. des Na auf der B. des swl. Na-Mg-Uranylacetats. Zu diesem Zwecke darf die zu untersuchende Substanz weder Phosphate noch organ. Stoffe enthalten. Die Best. erfolgt dann nach der Methode von Blachetière. Vff. prüfen

die Methode an Mineralwässern u. Milch mit gutem Erfolg nach. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1470—73.) Enszlin.

L. Brandt, *Ein neues Verfahren der Eisenbestimmung mit Titantrichlorid bei Gegenwart von Kupfer.* Die Fe-Titration durch Red. mit $TiCl_3$ gibt bei Ggw. von Cu zu hohe Werte, falls man, wie bisher üblich, NH_4CNS als Indicator benutzt. Die Verss. des Vf. erstrecken sich auf den Gebrauch eines anderen Indicators, bei dem das gegebenenfalls vorhandene Cu nicht mit titriert wird, nämlich die CrO_3-Verb. des symm. *Diphenylcarbohydrazids.* Die Best. wird folgendermaßen ausgeführt: 1 g Fe-Erz wird in 50 ccm konz. HCl gel., dazu zwecks Oxydation 1,5 g $Mn(OH)_4$ gefügt. Dann wird mit W. auf 100—120 ccm verdünnt, 5 ccm $CuSO_4$-Lsg. u. 0,7 ccm der Indicatorlsg. zugefügt u. titriert. Der Endpunkt zeigt sich durch Entfärbung der violetten Lsg. an. Zur Herstellung des Indicators löst man 0,1 g Diphenylcarbohydrazid in 15 ccm konz. Essigsäure, verdünnt mit W. auf 50 ccm u. vermischt mit 4 ccm einer 0,5% $K_2Cr_2O_7$-Lsg.; die $CuSO_4$-Lsg. enthalte 1 g Cu in 1 l. — Die bei der Erzanalyse auftretenden schädlichen Bestandteile stören mit Ausnahme von W u. Mo nicht. (Stahl u. Eisen **46**. 976—81. Hörde.) Lüder.

W. Geilmann, *Über den Nachweis kleiner Mengen Silber und Cadmium.* Der Nachweis von *Silber* in *Erzen* kann ohne besondere Übung sicher u. schnell ausgeführt werden, wenn die Methoden der quantitativen Lötrohranalyse zur Ag-Best. mit mikrochem. Rkk. (Nachweis des Ag als Silberpyrochromat oder als Rubidiumsilbergoldchlorid) vereinigt werden. Bei Einwagen von 0,1—0,2 g Erz lassen sich noch 0,005% Ag erkennen. — Zum Nachweis des *Cadmiums* wird auf die Methode von Biewend (Berg- u. Hüttenmännische Ztg. **61**. 401 [1902]) hingewiesen. Werden Cd-Verbb. (Oxyd, Sulfid, Carbonat oder Silicat) im einseitig geschlossenen Rohr mit Red.-Mitteln erhitzt, so verflüchtigt sich das Cd u. scheidet sich als Metallsublimat ab, das durch Übersublimieren von etwas S in h. leuchtend rotes, k. gelbes Sulfid übergeführt werden kann. Wird das beschickte Glührohr zu einer Capillaren ausgezogen u. erhitzt, so daß das Sublimat in der Capillaren entsteht, so lassen sich noch außerordentlich kleine Mengen Cd nachweisen. In Zn-Erzen gelang der Nachweis bis zu 0,002% Cd. In Gläsern liegt die Grenze der Empfindlichkeit bei 0,0002%. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 192—98. Hannover, Techn. Hochsch.) Josephy.

Isaburo Wada und **Tamaki Nakazono**, *Über eine neue Trennungsmethode des Iridiums von Rhodium und Platin, und die Trennung von Platin und Rhodium.* I. Trennung Iridium-Rhodium. Die in der qualitativen Analyse angewandte Trennung über das $(NH_4)_2IrCl_6$ verläuft nicht quantitativ, da einerseits Ir nicht vollständig niedergeschlagen wird, andererseits auch Rh ausfällt, wenn es in größerer Menge zugegen ist. Ein für diese Trennung noch nicht angewandtes neues Reagens ist das *Titan(3)-sulfat,* das Rh-Salze vollständig zu Metall reduziert, während Ir-Verbb. in Lsg. bleiben. — Verss. haben ferner ergeben, daß durch Titan(3)-sulfat bei Zimmertemp. reduziert werden: *Pt-, Bi-, Cu-, Au-, Pd-, Hg-* (als Nitrat), *Te-* (als TeO_3-Ion, nicht als TeO_4)-Salze zu Metall, *Hg* als $HgCl_2$ zu HgCl u. Hg. Nicht reduziert, selbst bei einem Überschuß von Titan(3)-sulfat werden bei Zimmertemp.: Cd-, Mo-, Ru- u. Ir-Salze. Beim Kochen dieser Salzlsgg. mit dem Reagens scheidet sich ein Teil des *Ru* ab, während Cd, Mo, Ir vollständig in Lsg. bleiben. — Die violette Titan-(3)-sulfatlsg. wird aus einer Titan(4)-sulfatlsg. durch Red. mit Zn-Amalgam (3 g Zn auf 100 g Hg mit wenig 0,5-n. H_2SO_4) hergestellt. Die Titan(4)-sulfatlsg. muß von Verunreinigungen frei u. 1,5—2-n. an Titan(4)-sulfat u. 2-n. an H_2SO_4 sein. Die Herst. der Titan(3)-sulfatlsg. u. die Red. der Metallsalze muß in einer CO_2-Atmosphäre vorgenommen werden.

II. Trennung Iridium-Titan. Die Trennung erfolgt über das Iridiumsulfid, indem in die angesäuerte (1,5-n. an H_2SO_4) Lsg. (**8**) der Ir- u. Ti-Salze in der

Kälte H_2S eingeleitet u. im Druckgefäß erhitzt wird. Um Hydrolyse der Ti-Salze zu vermeiden, wird der Lsg. das gleiche Vol. Glycerin oder Weinsäure (30 g auf 100 ccm Lsg.) zugegeben. Das Iridiumsulfid (Nd. **9**) wird in 6-n. HCl gelöst (Lsg. **10**) und mit NH_4Cl u. Cl_2 als schwarzes $(NH_4)_2IrCl_6$ abgeschieden. Wenn nur wenig Ir zugegen ist, tritt statt des Nd. von $(NH_4)_2IrCl_6$ eine tiefe Rotfärbung der Lsg. **10** auf. Weniger als 0,1 mg Ir lassen sich an einer deutlichen Blau- bis Violettfärbung erkennen, die auftritt, wenn das Sulfid (Nd. **9**) in HCl gelöst u. mit konz. H_2SO_4 u. NH_4NO_3 behandelt wird. Diese Rk. wird durch nicht zu große Mengen Pt- u. Rh-Salze nicht gestört.

III. Trennung Platin-Rhodium. Überführen des Rh-Metalls in l. Sulfat durch Schmelzen des Pt-Rh-Metallpulvers mit $KHSO_4$ ergibt keine saubere Trennung, da stets auch Pt (nicht mehr als 1 mg) in Lsg. geht. — Lösen des Pt-Rh Pulvers in Königswasser führt nicht zum Ziel, da auch Rh in geringen Mengen (nicht mehr als 1 mg) in Lsg. geht. — Die Trennung mit NH_4Cl aus alkoh.-wss. Lsg. ist nicht vollständig, da mit dem leichter ausfallenden Pt-Salz stets geringe Mengen Rhodiumammoniumchlorid mitgerissen werden. — Quantitative Trennung erfolgt durch Kombination dieser Methoden, indem das Pt-Rh-Metallpulver (Nd. **7**) mit 6-n. Königswasser behandelt u. das zurückbleibende Rh (Nd. **11**) abfiltriert wird. Es werden aus Nd. **7** 100 mg Pt-Pulver in etwa 5 Min. gelöst (unter Erwärmen auf dem Wasserbade), während 100 mg Rh-Pulver bis auf etwa 1 mg ungelöst bleiben, selbst nach 10 Min. langem Kochen. Ein Rh-Rückstand (Nd. **11**) bleibt noch bei Anwesenheit von 1—2 mg Rh in bis 50 mg Pt-Pulver. Weniger als 1 mg Rh geben keinen Rückstand (Nd. **11**), erteilen aber der Lsg. **12**, wenn kein Pt zugegen ist, eine Rosafärbung. Das Rh kann dann colorimetr. bestimmt werden. — Das nicht mehr als 1 mg Rh u. alles Pt enthaltende Filtrat vom Nd. **11** (Lsg. **12**) wird zur Trockne gedampft u. mit 6-n. HCl aufgenommen (Lsg. **13**). Aus dieser Lsg. **13** werden Pt u. der Rest des Rh an einem Al-Blech quantitativ niedergeschlagen (Nd. **14**), der Nd. **14** mit $KHSO_4$ geschmolzen, die Schmelze mit W. ausgelaugt, wobei Pt größtenteils ungelöst zurückbleibt (Nd. **15**) u. abfiltriert wird. Rh-Pulver löst sich in 5 Min. vollständig in der $KHSO_4$-Schmelze, wenn auf etwa 100 mg Rh 10 g $KHSO_4$ angewandt werden; Pt bleibt fast ungelöst: bei einer Gesamtmenge von 50 mg werden weniger als 1 mg gelöst, bei einer Gesamtmenge von 1 mg weniger als die Hälfte. Aus dem Filtrat vom Nd. **15** (Lsg. **16**) das nicht mehr als je 1 mg Pt u. Rh enthält, wird nach Abtrennung der K-Salze (über die Sulfide) das Pt mit NH_4Cl unter Zusatz von A. abgeschieden, während Rh in Lsg. bleibt u. derselben eine rote Färbung erteilt. Wenn 1 ccm 95%ig. A. zu 1 ccm einer Lsg. gegeben wird, die 1 mg Pt u. nicht mehr als 1 mg Rh enthält, verläuft die angegebene Trennung quantitativ. Ist die Konz. von Pt, Rh oder A. größer, als angegeben, so fällt auch Rh mit aus. Im Nd. **11** kann Rh als gelbes $RhCl_3(NH_3)_5$ nachgewiesen werden (durch Schmelzen mit $KHSO_4$, Fällen mit H_2S, Lösen in Königswasser usw.).

IV. Trennung der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe. (Rh, Ru, Pd, Ir, Pt, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, Sb, Au, Te, Mo); (Os, Sn, As, Se, Ge sind vorher abgetrennt worden). Die an Säure 0,3-n. Lsg. der Metallsalze wird bei Zimmertemp. mit H_2S gesättigt. Der Nd. **1** enthält Pb, Hg, Bi, Cu, Cd, Sb, Au, Pd, Te, einen Teil vom Pt u. sehr geringe Mengen der selteneren Edelmetalle. Das Filtrat (Lsg. **2**) wird mit Säure versetzt, in der Kälte mit H_2S gesättigt u. in einem Druckgefäß erhitzt. Der entstandene Nd. **3** enthält Ru, Rh, Ir, Pt, Mo. Die Elemente in Nd. **1** werden getrennt, wobei Lsg. **4** übrig bleibt. Nd. **3** wird gelöst u. mit Lsg. **4** vereinigt (Lsg. **5**). Aus Lsg. **5** werden Ru u. Mo succesive abgeschieden. Die übrigbleibende Lsg. **6** enthält Pt, Ir, Rh; sie wird mit Titan-(3)-sulfatlsg. versetzt, wobei Pt u. Rh (dieses langsamer) zu Metall reduziert (Nd. **7**) u. abfiltriert werden. Das Filtrat (Lsg. **8**) enthält alles Ir gelöst u. außerdem Ti- u. wenig Zn-Salze. Pt u. Rh in Nd. **7** werden nach der unter III. angegebenen Methode getrennt, Ir u. Ti in Lsg. **8** nach der unter II. angegebenen.

(Scie. Papers. Inst. Phys. Chem. Res. **1**. 139—54. 1923. Tokyo, Inst. of Ph. Ch. Res.) KANGRO.

W. Meigen und **K. Stock-Schröer**, *Über die Bestimmung von Schwefel in Metallegierungen und seinen Einfluß auf deren Eigenschaften.* Vff. geben eine Übersicht über die analyt. u. mkr. Methoden zur Best. des S in verschiedenen Legierungen. Die Verss. erstrecken sich auf Messing, Zinnrotguß, Bronze, Tomback, S-haltiges Cu, Zn, Sn u. Pb. Dem Aufsatz sind eine Reihe von Schliffbildern beigefügt. (Zentralbl. d. Hütten- u. Walzw. **30**. 327—31. Berlin.) LÜDER.

Organische Substanzen.

Mary M. Rising und **JosephS. Hicks**, *Eine Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Wasser in Methylalkohol.* Die Methode beruht auf der Best. der Lösungstempp. der Systeme *Methylalkohol-W.-Lg.* (Kp. 50—55°) u. *Methylalkohol-W.-n-Hexan* (Kp. 68,6—69,0°). 2 Volumenteile Lg. oder *n*-Hexan werden mit einem Teil des zu prüfenden Methylalkohols im Probierglas gemischt u. bis zum Auftreten einer Trübung abgekühlt. Dann wird angewärmt u. die Temp. bestimmt, bei der die 2. Phase wieder verschwindet. Die Tempp., bei denen die Trübung auftritt u. wieder verschwindet, sind ident. Eine Tabelle u. Kurve gibt Aufschluß über die von den den Vff. bestimmten Lösungstempp. von Methylalkohol verschiedenen W.-Gehaltes. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1929—33. Chicago, Illinois, Univ.) KINDSCHER.

J. Mc Lang, *Der Nachweis von Vanillin. Die Empfindlichkeit der Salpetersäureprobe.* (Vgl. S. 1582.) Die Rk. mit HNO_3 auf *Vanillin* ist 330-mal empfindlicher als die Rk. mit $FeCl_3$. Am besten versetzt man 2 Voll. der Lsg. mit 1 Vol. konz. HNO_3 u. erwärmt. Der Zusatz zu einer Vanillinlsg. in der Konz. 1 : 2000 bis 3000 gibt sofort in der Kälte eine gelbe Färbung, die beim Kochen in gelbrotbraun übergeht, bei längerem Kochen wieder in gelb. (Chem. Trade Journ. **79**. 73—74. Berlin u. Paris.) JU.

Walter R. Campbell, *Die quantitative Bestimmung von Dioxyaceton.* Eine volumetr. u. colorimetr. Methode wird angegeben. Bei beiden werden 2 ccm der zu untersuchenden Fl. mit 2 ccm Phosphormolybdänsäure versetzt, 15 Min. in sd. W.-Bad gebracht u. dann gekühlt. Im volumetr. Verf. wird Tropfen für Tropfen 0,01-n. $KMnO_4$ zugesetzt, bis die blaue Farbe gerade verschwindet. Korrektur für den Fall, daß wie im Blut andere reduzierende Substanzen zugegen sind, dadurch, daß die Phosphormolybdänsäure ohne die Fl. mit 2 ccm dest. W. unter genau gleichen Bedingungen mit $KMnO_4$ titriert wird u. das Ergebnis entsprechende Berücksichtigung findet. In colorimetr. Verf. wird die abgekühlte Lsg. auf 25 ccm verd. u. mit einer Standarddioxyacetonlsg., die in gleicher Weise behandelt wird, verglichen. 25°/$_0$ Genauigkeit bei Lsgg. von 0,05—0,2 mg/°/$_0$. Im n. Blut wird kein Dioxyaceton gefunden, wenn es peroral gefüttert wird. (Journ. Biol. Chem. **67**. 59—69. Toronto, Depart. of med. Gener. hosp.) OPPENHEIMER.

L. Ekkert, *Eine neue Farbenreaktion der Weinsäure.* Werden 0,01 g Weinsäure mit 0,02 g Pyrogallol u. 5 ccm konz. H_2SO_4 im H_2O-Bade erwärmt, so tritt intensive Violettfärbung auf. β-Naphthol anstatt Pyrogallol gibt Blaugrünfärbung. Empfindlichkeit einige Hundertstel mg. *Milchsäure* liefert dichromatrote oder braune, *Äpfelsäure* gelbe, *Citronensäure* keine Färbung. (Pharm. Zentralhalle **66**. 765. 1925. Budapest, I. Chem. Inst. der Univ.) ROJAHN.

Kurt Brauer, *Typische Reaktionen auf Phenole.* In Gemeinschaft mit **Ruthsatz**. Vf. ergänzt seine erste Mitteilung (S. 656) dahin, daß gebleichter Schellack die dort angegebenen Rkk. nicht gibt. Die allgemeine Rk. auf Harze mit Phosphormolybdänsäure kann nach Zugabe von etwas Ä. u. gutem Durchschütteln auch direkt in Firnissen usw. vorgenommen werden. Die Spezialrkk. werden am besten nach dem Ausziehen der Harze mit 70°/$_0$ig. A. vorgenommen, wie überhaupt die in obiger Arbeit beschriebenen Rkk. in äth. Lsg. oder Aufschwemmung vorzunehmen sind. Das NH_4-

Molybdat-H_2SO_4-Reagens muß jedesmal frisch bereitet u. unter Kühlung zugegeben werden. — Durch den Nachweis, daß auch andere Verbb., die phenol. Hydroxylgruppen enthalten, die Rk. geben, dürfte umgekehrt der OH-Gruppengehalt der Harze sichergestellt sein. — *Brenzcatechin* wurde beim Versetzen mit Phosphormolybdänsäure allein grün u. wurde mit NH_3 blau, *Hydrochinon* färbte sich blau u. blieb mit NH_3 blau, *Resorcin* blieb mit Phosphormolybdänsäure allein unverändert u. färbte sich nach Zusatz von NH_3 blau. Daß die Färbung von der Stellung der OH-Gruppen abhängig ist, ergibt sich daraus, daß *Pyrogallol* wie Brenzcatechin, *Oxyhydrochinon* wie Hydrochinon u. *Phloroglucin* wie *Resorcin* reagierte. Die Rk. ist äußerst empfindlich. Einführung einer Carboxylgruppe in ein Phenol (Salol) schwächt die Intensität der Färbung. Die Rk. läßt sich sowohl in äth. als wss. Lsg. oder Aufschwemmung vornehmen. Von den Reagentien werden nur wenige Tropfen benötigt. — Die Rk. mit NH_4-Molybdat u. konz. H_2SO_4 (vgl. C. **78**. 757) gibt keine deutlichen Ergebnisse. (Chem.-Ztg. **50**. 553—54. Cassel.) Harms.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Norman Evers, *Notiz über den Arsennachweis in Chemikalien mittels der elektrolytischen Methode.* Die bzgl. der Apparatur etwas abgeänderte offizielle Methode der B. P. wurde bei einer großen Zahl organ. Verbb. u. Salze geprüft. Es wurde gefunden, daß eine vorherige Mineralisierung dieser Substanzen nicht notwendig ist. (Pharmaceutical Journ. **117**. 183—84. Laborat. von Allen u. Hauburys, Ltd.) Roj.

Josef Schumacher, *Zur Chemie der Zellfärbung.* I. Mitt. *Schwermetallionen und Zelle.* (Vgl. S. 279.) Das Ergebnis seiner hier vorliegenden Unterss. faßt Vf. folgendermaßen etwa zusammen: *Ag-Ionen* treten fast ausschließlich mit dem Zellkern in chem. Rk. unter B. von nucleinsaurem Ag. Bei einer neuen Methodik, wo die Metallsalzlsgg. nur wenige Min. auf Zellausstriche u. -schnitte wirken, entsteht ein Ag-Kernbild. Das Protoplasma bindet nur wenig Ag, färbt sich nur hellbraun. Die Ag-Kernverb. ist fast unl. in dest. W., Na_2CO_3, Na_3PO_4, Na_2SO_4, spielend l. in allen Alkalihalogeniden, selbst in Verd. von 1 : 1000 u. mehr, wobei es sich aber nicht um echte Lsg. handelt, am stärksten in Jodiden. Schon Leitungsw. wirkt durch seinen NaCl-Gehalt lösend. Dagegen ist die Ag-Verb. des Leukocytenprotoplasmas gegen physiol. NaCl-Lsg. beständig, die auch aus mit Ag vorbehandelten Schnitten nur die Ag-Kernverbb. entfernt, während aus dem anderen Gewebe dies erst durch konz. NaCl- oder dünne KJ-Lsgg. erfolgt. Nach Vorbehandlung mit Lösungsmm. für Nucleoproteide ist das Ag-Kernbild nicht mehr darstellbar. Verss. mit H_2S u. mit Belichtung ergaben für nucleinsaures Ag u. die Ag-Kernverb. gleiches Verh. Einw. von NaCl-Lsg. auf jenes Ag-Salz gibt opaleszierende, aber klare Fl., indem das entstandene AgCl durch das nucleinsaure Na kolloidal in Lsg. gehalten wird. Auch alle anderen Verbb., die die Ag-Zellkernverb. lösen, sind auch Lösungsmm. für nucleinsaures Ag. — Die Metallionen substituieren demnach bei Einw. auf die tote Zelle vorwiegend H der Nucleinsäuren. Die einzelnen dabei entstehenden Metallverbb. unterscheiden sich durch ungleiches Verh. gegenüber verschiedenen Lösungsmm. Die *Hg*-Verbb. verhalten sich gegenüber Alkalihalogeniden wie die Ag-Verbb. So erklären sich der Einfluß von KJ auf das Verschwinden von Hg aus dem Körper oder aus Leberdepots u. die von den sonstigen abweichenden Befunde über den Erfolg von $HgCl_2$-Desinfektion bei Nachbehandlung mit KJ usw. (Chemie d. Zelle u. Gewebe **13**. 1—38. Berlin.) Spiegel.

H. Popovici, *Neue Methode der Kernfärbung durch Janusgrün.* (C. r. soc. de biologie **94**. 991—92. Paris, Lab. de botan. de la Fac. des sciences.) Oppenheimer.

Paul David Carpenter und **E. N. Gathercoal**, *Quecksilberchromat als histologisches Färbemittel.* Wss. $1^0/_0$ig. Lsg. von Hg-Chromat kann zur Färbung von histolog. u. cytolog. Material dienen. *Stärke, Cellulose, Kork-* u. *Holzsubstanzen* werden rot gefärbt.

Färbung ist gegen A., Öle u. W. beständig, durch verd. Säuren erfolgt Umschlag nach gelb. *Protoplasma* wird hellrot, Zellkerne zeigen allerdings keinen Unterschied. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 529.) Rojahn.

C. Morton, *Die Dissoziation und die volumetrische Bestimmung der Cinchonaalkaloide.* Es wurden die Basizitätskonstanten der hauptsächlichen Cinchonaalkaloide mittels der elektrometr. Methode bestimmt u. die optimalen Bedingungen für die Titration dieser zweisäurigen Basen ermittelt. Tabellen u. Kurven im Original. (Pharmaceutical Journ. **117**. 168—73. Chelsea School of Pharmacy, Chelsea Polytechnic.) Rojahn.

Lad. Ekkert, *Beitrag zu den Farbenreaktionen des Morphins.* 1. *Morphin, Codein, Dionin, Heroin, Benzylmorphin* u. *Apomorphin* geben folgende gemeinsame Rk.: 0,01—0,02 g Subst. mit ebensoviel salzsaurem Benzidin u. einigen ccm konz. H_2SO_4 erhitzen. Fl. wird zuerst gelb, dann braun, dunkelbraun, später intensiv grün. Nach Abkühlen in doppelte Menge W. geträufelt gibt bläulichviolette Fl. Beim Schütteln mit Chlf. wird dieses bläulich, wss. Lsg. rosenrot. NH_3 färbt blau, dann grün, endlich graugrün. *Peronin* wird mit H_2SO_4 u. Benzidin dunkelrotbraun, Färbung bleibt beim Verd. mit W. bestehen. 2. 0,05 g Citronensäure u. einige mg *salzsaures Morphin* mit 5 ccm konz. H_2SO_4 erhitzt gibt braune, nachher intensiv dunkelgrüne Fl., die mit W. rotviolett, mit NH_3 blau, dann grün wird. (Pharm. Zentralhalle **67**. 498. Budapest, Ung. Pázmány-Péter-Universität.) Rojahn.

Raymond-Hamet, *Das Reagens von Wasicky zum Alkaloidnachweis.* Vf. beschreibt eingehend die Rkk. der folgenden Alkaloide mit dem Reagens (2 g p-Amidodimethylbenzaldehyd in 6 g konz. H_2SO_4 lösen u. 0,4 g W. zufügen): *Ergotinin, Ergotoxin, Ergotamin, Ergotaminin, Arecolin, Veratrin* oder *Cevadin, Sabadin, Colchicin, Piperin, Nupharin, Delphinin, Aconitin, Hydrastin, Hydrastinin, Berberin, Bebeerin, Papaverin, Narcotin, Narcein, Morphin, Apomorphin, Codein, Thebain, Cryptopin, Erythrophlein, Anagyrin, Spartein, Cytisin, Eserin, Cocain, Tropacocain, Pilocarpin, Carpain, Pseudo-Pelletierin, Pelletierin, Methylpelletierin, Coniin, Gelsemin, Strychnin* u. *Brucin.* (Bull. Sciences Pharmacol. **33**. 447—56.) Rojahn.

C. T. Bennett und **Donald C. Garratt**, *Bestimmung von Morphin in Mohnextrakten.* Angabe einer Analysenvorschrift. (Pharmaceutical Journ. **117**. 149. Layman and Umney Ltd.) Rojahn.

C. W. Cornwell und **A. J. Jones**, *Über die Untersuchung von Akonitextrakt.* Die *Alkaloid-Bestst.* 1. durch Extraktion der trockenen Substanz im Perkolator (U.S.P-Methode), 2. durch Ausschütteln mit Ä. (B.P.-Methode) geben keine vergleichbaren Werte. 1 gibt höhere Zahlen, da Nebenalkaloide bedeutend schwerer aus wss. Lsg. ausschüttelbar sind u. daher nach 2 nicht restlos gefaßt werden. Durch weiteres Ausschütteln mit Ä. u. Chlf. kann der Wert erhöht werden. Bei 2 muß die Ggw. von A. ausgeschlossen werden. — Reines Aconitin verhält sich anders als die Alkaloide der galen. Präparate. Während bei ersterem der Verteilungsgrad zwischen W.-gesätt. Ä. u. Ä.-gesätt. W. 1 : 11 ist, ist er bei letzteren 10 : 14. (Pharmaceutical Journ. **117**. 197—99. London, Dakin Brothers Ltd.) Rojahn.

M. Bridel und **C. Charaux**, *Biochemische Methode zum Nachweis hydrolysabler Glucoside in Pflanzen mittels Rhamnodiastase.* I. Mitt. *Rhamnodiastase, das Ferment der Samen verschiedener Rhamnusarten.* (Vgl. S. 597.) Vff. nennen das in den Samen verschiedener *Rhamnusarten* zu 9—10$^0/_0$ enthaltene Ferment. „*Rhamnodiastase*". Mit diesem sind ähnlich wie mit Emulsin hydrolysable Glucoside in Pflanzen nachweisbar. Es wird die Darst. der Rhamnodiastase u. die Methodik des Glucosidnachweises eingehend beschrieben. (Pharm. Acta Helvetiae **1**. 107—17.) Rojahn.

P. Manteufel, *Über die Eigenschaften von präzipitierendem Eiweißantiserum, das durch Immunisierung mit kochkoaguliertem Antigen gewonnen ist.* W. A. Schmidts „Hitze-Alkalipräzipitine" wirken auch auf natives Eiweiß. Die mit Schmidt- u. Fud-

jirvaraantigen gewonnenen Antisera eignen sich zum *Nachweis von gekochtem u. ungekochtem Eiweiß* u. zeigen bzgl. der Verwandtschaftsrk. gewisse Einengungen. Die vom Vf. benutzte alkal. Antigenlsg. wird vom Kaninchen besser vertragen u. ermöglicht es, eine bestimmte Antigenzubereitung in koaguliertem Zustand jahrelang aufzubewahren Die Herst. von Hitze-Alkalipräzipitinen aus Fleisch stößt noch auf Schwierigkeiten. (Arbb. a. d. Reichsgesundheitsamt **57**. 41—47.) GESENIUS.

T. Tusting Cocking und **Ernest A. Price**, *Untersuchungen über die Farbreaktionen von Vitamin „A“.* Unter der Voraussetzung, daß die seit längerer Zeit bekannten, im Original ausführlich besprochenen Farbrkk. des *Lebertrans* auf Ggw. von Vitamin A beruhen, ist die $SbCl_3$-Probe von PRICE u. CARR die beste. Zur Darst. des Reagenzes werden 30 g mit wenig Chlf. gewaschenes $SbCl_3$ mit Chlf. zu 100 ccm gel. 2 ccm hiervon werden mit 0,2 ccm einer $20^0/_0$ig. Lsg. des zu untersuchenden Öls in Chlf. (= 0,04 ccm Öl) gemischt u. zwecks quantitativer Best. die auftretende Blau-, Violett- oder Grünfärbung mit der der Vergleichsgläser von LOVIBONDs Tinktometer verglichen. Das $SbCl_3$-Reagens hat weiterhin den Vorzug, daß es durch Spuren Feuchtigkeit nicht beeinflußt wird. Vff. finden, daß die Färbung des Trans selbst u. die Menge des Unverseifbaren in keiner Beziehung zum Vitamingehalt stehen. (Pharmaceutical Journ. **117**. 175—78. Laboratories of the British Drug Houses, Ltd.) ROJAHN.

Walter F. Duggan und **Ernest L. Scott**, *Eine kritische Prüfung der vier gebräuchlichen Blutzuckerbestimmungen.* Die Methode von FOLIN-WU (Journ. Biol. Chem. **38**. 81; C. **1920**. IV. 459) u. HAGEDORN (bei HÖST u. HATHEHOL, Journ. Biol. Chem. **42**. 347; C. **1920**. IV. 462) geben befriedigend exakte Werte. BENEDICTs Verf. (Journ. Biol. Chem. **34**. 203; C. **1919**. II. 84) gibt leicht zu hohe Werte u. die Best. nach SHAFFER-HARTMANN (Journ. Biol. Chem. **45**. 365; C. **1921**. II. 953) ist nur brauchbar für Konzz. über ca. 25 mg Glucose im 100 ccm Blut. (Journ. Biol. Chem. **67**. 287—305. New York, Dep. of Phys., Columbia Univ.) OPPENHEIMER.

L. Péchon, *Zur Harnstoffbestimmung im Blut.* Die Harnstoffwerte des Blutes schwanken bei ein u. derselben Person innerhalb weniger Tage recht erheblich, ja es sind bei einer einmaligen Blutentnahme sehr häufig sehr beträchtliche Differenzen festzustellen, derart, daß die ersten 20—30 ccm Blut viel höheren Gehalt haben als die folgenden u. überfolgenden 20—30 ccm. Die Ursache dieser Erscheinung ist noch nicht geklärt. (Methode der Best. von GRIMBERT.) (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 314 bis 316.) OPPENHEIMER.

Victor C. Myers und **Lela E. Booher**, *Die Verwendung des Bicolorimeters zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration des Urins.* Für das früher (Journ. Biol. Chem. **54**. 675; C. **1923**. II. 507) beschriebene Colorimeter wurden Keile mit *Phenolrot, Bromkresolpurpur* u. *Methylrot* hergestellt. Phenolrot $0,2^0/_0$ Lsg. (p_H = 6,6—8,6), die beiden andern $0,04^0/_0$ Lsg. (p_H = 5,1—7,0 bezw. 4,6—5,4). Alkal. Keile mit m/15 sek. Phosphat, saure Keile mit m/15 primärem Phosphat u. $10^0/_0$ Zusatz der Indicatorlsg. eingestellt. 1 ccm des unter Luftabschluß zu sammelnden Urins wird in Pyrexreagensglas auf 10 ccm mit W. verd. Zusatz von 1 ccm Indicatorlsg. Farbvergleich. Best.-Fehler $\pm$ p_H 0,02—0,04. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a med. **22**. 511—12; Ber. ges. Physiol. **33**. 5—6. 1925. New York, Dep. of biochem. post graduate med. school. Ref. SCHULZ.) OPPENHEIMER.

L. Vallery, *Über ein Produkt der biologischen Umwandlung durch Hydrolyse des Harnalbumins. Folgerungen hinsichtlich des Nachweises und der Bestimmung dieses Stoffes.* Da Harneiweiß beim Erwärmen teilweise eine Spaltung in h. nicht ausfällbare Prodd. erleidet, ist quantitative Best. oft fehlerhaft. Der Spaltprod. gibt k. keine Rk. mit TANRETs Reagens, wohl aber bei längerer Einw. auf W.-Bad am Rückfluß. Vf. beschreibt eine hierauf begründete Best.-Methode. (Bull. Sciences Pharmacol **33**. 457—60.) ROJAHN.

J. Halberkann und **H. Kähler**, *Beiträge zur Leberfunktionsprüfung: Isolierung und Identifizierung der mit dem Harn ausgeschiedenen d-Galaktose.* (Klin. Wchschr. **5.** 992—93. Hamburg-Barmbeck, Allgem. Krankenh. — C. **1926**. II. 623.) FRANK.

Charles M. Caines und **Norman Evers**, *Vergleich der Bestimmungsmethoden für Belladonnablätter und über die Aussicht einer internationalen Vereinbarung.* Bei einem Vergleich der Methoden des britischen, amerikan., deutschen u. holländ. Arzneibuches u. der von PANCHAUD u. von AUENMÜLLER wurde die brit. Vorschrift nach kleinen Abänderungen als die beste befunden. (Pharmaceutical Journ. **117**. 179—80. ALLEN u. HAUBURYS Ltd.) ROJAHN.

G. E. Trease und **H. Tingey**, *Über den Gebrauch von Tetrachlorkohlenstoff in der Pharmazie.* Vff. untersuchen die Brauchbarkeit von CCl_4 als Lsg.- bezw. Extraktionsmittel für Drogen, Alkaloide u. Jod u. finden bis auf die Unentflammbarkeit keine Vorzüge. — CCl_4 kann an Stelle von Chlf. bei der Lustgartenschen Phenolrk. angewendet werden, wobei ähnliche Färbungen eintreten. (Pharmaceutical Journ. **117**. 150—52. Nottingham, Pharmacy Department, University College.) ROJAHN.

D. S. Rattray, *Ein automatisch-kontinuierlicher Perkolator.* Es wird eine einem Soxhletapp. ähnliche Vorr. beschrieben, bei der sich im weiten inneren Glasteil das Extraktionsgut befindet. Mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe wird durch ein unten nur wenig in das Menstruum eintauchendes unter- u. oberhalb des Extraktionsgutes mündendes Umgehungsrohr aus einer untergestellten Flasche Fl. angesaugt. Das Abflußrohr des den zu extrahierenden Stoff enthaltenden Glaskörpers taucht tiefer ein. Sobald eine gewisse Menge aufgeflossen ist, taucht das Rohr nicht mehr in die Fl., wodurch automat. das Ansaugen aufhört. Die aufzusaugende Fl.-Menge läßt sich durch Heben oder Senken des Fl.-Spiegels regulieren. Bei flüchtigen Fll. wird ein Kugelkühler aufgesetzt. (Pharmaceutical Journ. **117**. 195—96.) ROJAHN.

F. J. Dyer und **W. B. Forbes**, *Über den Gebrauch von Diphenylamin bei der Untersuchung von pharmazeutischen Eisenpräparaten.* Vff. untersuchen die Brauchbarkeit des von KNOP (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 263; C. **1924**. I. 2188) vorgeschlagenen *Diphenylamins* als Indicator bei der *Best. des Fe* in Ferr. carbon. sacchar., Ferr. phosphor. sacchar. u. in Fe-Pillen durch Titration mittels $K_2Cr_2O_7$ u. finden, daß der von KNOP vorgeschlagene Zusatz von verd. H_3PO_4 die Erkennung des Endpunktes beeinträchtigt u. daß die besten Resultate bei Anwendung von konz. H_2SO_4 u. Zusatz von Na_2SO_4 oder $(NH_4)_2SO_4$ erhalten werden. Genaue Arbeitsvorschriften werden gegeben. (Pharmaceutical Journ. **117**. 167—68.) ROJAHN.

K. Schulze und **H. Will**, *Über alte und neue Prüfungsmethoden homöopathischer Arzneimittel.* Krit. Besprechung u. Nachprüfung der Prüfungsvorschrift für *Glonoin* (Glycerintrinitrat) ⊖ bis D_4 des Schwabeschen homöopath. Arzneibuches u. Vorschläge zur Abänderung derselben. (Apoth.-Ztg. **41**. 830—31. Berlin, Hageda A.-G.) ROJAHN.

G. Middleton, *Analyse von Glycerinphosphatsirupen.* Vorschrift zur Best. von *Fe-, Ca-* u. *Mg-Glycerinophosphat* wird gegeben mit Tabellen über Beleganalysen. (Pharmaceutical Journ. **117**. 178—79. Laborat. of the British Drug Hauses, Ltd.) ROJ.

G. J. W. Ferrey, *Analyse und Zusammensetzung von Handelsglycerinphosphaten.* Bericht über die Unters. von Glycerinphosphorsäure, Na-, K-, Ca- u. Mg-Glycerinphosphaten. (Pharmaceutical Journ. **117**. 159—62. Manchester, HOSCASON u. Co.) ROJAHN.

L. Ekkert, *Beitrag zur Unterscheidung von Veronal, Proponal und Luminal.* Außer den zunächst angeführten bekannten Rkk. gibt *Veronal* auf geschmolzenes KOH gestreut sauren ranzigen, *Luminal* zunächst angenehmen, dem Akazienhonig ähnlichen, bei weiterem Erhitzen stechenden Geruch. Das auf KOH schwimmende Luminal wird gelb bis gelbrot. Bei *Proponal* ist Geruch zunächst gewürzig, dann stechend. — 0,01—0,02 g *Veronal, Luminal* oder *Proponal* u. 1 Tropfen Salicylaldehyd

in 1—2 ccm A. gel. u. mit konz. H_2SO_4 unterschichtet gibt intensiv rote Berührungszone. — *Luminal, Veronal* u. *Proponal* lassen sich mit folgender Rk. sicher unterscheiden: 0,01 g *Luminal* mit 0,5—1 ccm 3%ig. HCHO-Lsg. u. konz. H_2SO_4 vermischen. Fl. fäbt sich bei Zimmerwärme allmählich, in sd. W.-Bad innerhalb 1 Min. lebhaft rosenrot, dann cyclamenrot bis weinrot. Bei 0,05 g *Luminal* wird Fl. auf W.-Bad dunkel-maulbeerrot, bei 1 mg blaß rosa. Bei *Veronal* u. *Proponal* tritt nur gelbliche Färbung auf. (Pharm. Zentralhalle **67**. 481—82. Budapest, Univ.) Roj.

D. Marotta und **F. di Stefano**, *Bestimmung von Hexamethylentetramin und von Helmitol.* Die Best. von Hexamethylentetramin kann sowohl auf Grund der Formaldehydkomponente, wie des NH_3 erfolgen. Best. von Formaldehyd. In einem 300 ccm-Kolben übergießt man 0,1 g Substanz mit je 50 ccm W. u. 5%ig. H_2SO_4, verbindet mit abwärts geneigtem Kühler u. dest. in eine Vorlage mit 50 ccm W. ca. 225 ccm über. Auffüllen auf 300 ccm. 100 ccm versetzt man in einem Literkolben mit 50 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg., darauf mit 2-n. NaOH bis zum Verschwinden der gelben Färbung (10—15 ccm), läßt 10 Minuten stehen, säuert mit 2-n. H_2SO_4 an (20—25 ccm), verd. mit 300—400 ccm W. u. titriert mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. zurück. 1 Mol. Jod = 1 Mol. Formaldehyd. — Best. des NH_3. Zum sauren Rückstand in Dest.-Kolben gibt man je 50 ccm W. u. 10%ig. NaOH u. dest. den NH_3 in üblicher Weise in vorgelegte 50 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 über. — Best. des Helmitols. Helmitol ist das Anhydromethylencitrat des Hexamethylentetramins. Dieses zerfällt bei der Hydrolyse ebenfalls in 6 Mol. Formaldehyd u. 4 Mol. NH_3. (Annali Chim. Appl. **16**. 201—06. Rom.) Grimme.

Alan H. Ware, *Adstringierende Drogen und Vorschläge für die Revision der britischen Pharmakopoe.* Vf. gibt Übersicht, Einteilung, Analysen u. Unterscheidungsrkk. der folgenden Gerbstoffdrogen: *Catechu, Gallen, Campecheholz* (Lign. Haematoxyli), *Hamamelisrinde* u. *-blätter, Malabar-* u. *Eucalyptuskino, Buteagummi* u. *Krameriawurzel.* Als Reagenzien werden benutzt: Na_2SO_3 + NH_4-Acetat, Ferriammon. citr., NH_4Cl, $FeCl_3$, Alaun, Jodtinktur, HCHO, HCl, H_2SO_4, Ferrotartrat, Leimlsg., $NaNO_2$, Na_2HPO_4, Cu SO_4. Genaue Ausführung der Rkk. siehe Original. (Pharmaceutical Journ. **117**. 162—67. University College at Exeter u. Municipal Technical College of Plymouth.) Rojahn.

J. B. Berardi, *Chemische und biologische Untersuchung von Drogen. Digitalis-Einstellung unter Anästhesie.* (Vgl. Berardi u. Canau, Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 189; C. **1926**. I. 3262.) Beim n. Tier (Hundevers.) verursacht *Digitalis*injektion keine Vergiftungserscheinungen, wohl aber beim narkotisierten (Ä., Chloreton). Es ist daher bzgl. der Digitalisverabreichung vor einer Operation Vorsicht geboten. Während dieser ist Digitalis als Stimulans unbrauchbar. Die Einstellung der Digitalispräparate darf nicht am narkotisierten Tier erfolgen. Tabellen im Original. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 563—66. Chicago, Univ. of Illinois, College of Medicine, Department of Pharmacology.) Rojahn.

B. Möllers, *Die Wertbestimmung der Tuberkulinpräparate.* Die nach den deutschen staatlichen Vorschriften ausgeführte Prüfung der Tuberkulinpräparate läßt nicht alle Unterschiede erkennen, welche die einzelnen Tuberkuline, besonders die Bovotuberkuline, bei den verschiedenen klin. Formen der Tuberkulose ergeben. (Arbb. a. d. Reichsgesundheitsamt **57**. 64—80.) Gesenius.

Metallbank und Metallurgische Ges., A.-G., übert. an: **F. Dessauer**, Frankfurt a. M., *Analyse durch Röntgen- oder Kathodenstrahlen.* Den Röhren werden Ströme von wechselnder, vornehmlich steigender Spannung zugeführt u. zwischen Antikathode u. zu untersuchendem Stoff ein Filter eingeschaltet, um zu bewirken, daß von letzterem charakterist. Strahlen ausgesandt werden. (**E. PP. 252 206** und **252 207** vom 17/5. 1926, Auszug veröff. 21/7. 1926. Prior. 15/5. 1925.) Kühling.

G. Sokolow-Wichnewsky, Leningrad, *Gasanalyse.* Bei der elektr. Gasanalyse mittels Leitungsdrähten, welche entgegengesetzte Arme einer Wheatstoneschen Brücke bilden, werden die Drähte über Rahmen aus isolierendem Stoff gespannt u. mittels Schrauben gespannt. (**E. P. 251 170** vom 12/10. 1925, ausg. 20/5. 1926.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

E. Weiß, *Erfahrungen mit Trocknungsanlagen bei Verwertung der Kesselabgase.* Betriebstechn. Ausführungen mit Skizzen der erbauten Anlagen. (Zentralblatt f. Zuckerind. **34**. 716—19. 740—42.) RÜHLE.

Wilhelm Schmidt, *Zur Berechnung der räumlichen Verteilung von Rauch und Abgasen in der freien Luft.* Vf. stellt Formeln auf zur Beantwortung der Frage, wo u. in welchem Betrage sich die einem Schornstein von gegebener Höhe dauernd entströmenden Verunreinigungen geltend machen. Diese Formeln gelten aber nur für sehr fein verteilte Verunreinigungen, deren Einzelteilchen kaum merklich gegenüber der umgebenden Luft absinken, nicht aber für solche Verunreinigungen, deren größere Einzelteilchen infolge ihrer eigenen Schwere eine nicht zu vernachlässigende Sinkgeschwindigkeit besitzen. (Gesundheitsingenieur **49**. 425—26. Wien, Hochschule für Bodenkultur; Lehrkanzel für Meteorologie.) SPLITTGERBER.

J. E. Stroschein Chemische Fabrik G. m. b. H. und **Philipp Hönig**, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Nachahmung chemischer Reaktionen,* dad. gek., 1. daß ein beliebiges indifferentes Gas durch eine gasdurchlässige, von Fl. u. festen Stoffen überschichtete Platte, z. B. eine gesinterte Glasplatte, hindurchgedrückt wird. — 2. Vorr. 1. gek. durch einen durchsichtigen, mit Fl., z. B. W., angefüllten Behälter, in dessen Boden eine Gaskammer eingebaut ist, in welche ein Gas von außen eingeleitet werden kann, um durch die Deckplatte der Kammer in vielen Bläschen in die Fl. aufzusteigen. — 3. dad. gek., daß in einem durchsichtigen Gefäß mit durchlochtem Boden ein mit gasdurchlässiger Decke versehener Behälter eingebaut ist, der durch ein anderes, den gasentwickelnden Stoff darstellendes Material überschichtet wird u. mit einem Stutzen versehen wird, welcher zu einer unsichtbar angeordneten Gasdruckleitung führt. — Die Erfindung geht von der Überlegung aus, daß es nicht darauf ankommt, die chem. Rk. tatsächlich auszuführen, u. für die Zwecke der Vorführung es ausreichend ist, durch billige Hilfsmittel diese nachzuahmen. (**D. R. P. 431 932** Kl. 12g vom 13/8. 1925, ausg. 22/7. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max Paquin**, Königstein i. Taunus), *Verfahren zum Entfetten oder Reinigen von Gütern mittels spezifisch schwerer Flüssigkeiten,* mit oder ohne Flüssigkeitsabschluß, 1. dad. gek., daß das zu entfettende Gut in mit Öffnungen versehene Behälter eingeschlossen wird, an welchen sich Klappen befinden, die durch eine Zugvorr. geöffnet oder geschlossen werden können, u. mit diesem Behälter in das Lösungsm. eingeführt u. herausgezogen wird. — 2. dad. gek., daß siebartige Behälter verwendet werden, welche vor dem Herausziehen mit einem Schutztrichter überdeckt werden. — 3. dad. gek., daß die Reinigung in einem mit zwei Röhrenschenkeln versehenen Gefäß vorgenommen wird, in dessen einen Schenkel das Hineinbringen des Gutes zum Reinigen, in den anderen Schenkel das Herausziehen des mit dem Gut gefüllten Behälters vorgenommen wird. — Bei besonders gut entfettenden Lösungsmm., wie z. B. chlorierten KW-stoffen, Methylenchlorid, CH_3Cl, CCl_4, Tetrachloräthan u. a., kann diese Reinigung auch bei gewöhnlicher Temp. stattfinden. (**D. R. P. 432 032** Kl. 12g vom 27/1. 1925, ausg. 22/7. 1926.) KAUSCH.

Leopold J. Godniewski, Warschau, *Einrichtung an Flüssigkeitsrührern oder -mischern mit in der Höhe verstellbaren Strombrechern*, dad. gek., daß die Strombrecher entweder den Änderungen des Flüssigkeitsspiegels selbsttätig folgen, indem sie selbst als Schwimmkörper ausgebildet oder an besonderen Schwimmkörpern angeordnet sind, oder daß durch Erleichtern oder Beschweren der Schwimmkörper, beispielsweise durch Ein- oder Auslassen eines fl. oder gasförmigen Stoffes, die Höhenlage der Strombrecher in bezug auf die Fl. geregelt wird. (**D. R. P. 391010** Kl. 12e vom 4/11. 1922, ausg. 24/7. 1926.) Kausch.

Fried. Krupp A.-G., Grusonwerk, Magdeburg-Buckau, *Magnetische Scheidung*, dad. gek., daß das Scheidegut zwei oder mehrere, konzentr. zu einer liegenden Achse u. in gleicher Mittelebene liegende, an Stärke im wesentlichen gleiche oder nach außen zunehmende Zonenfelder so durchläuft, daß das Rohgut durch die äußeren Zonen hindurch der innersten zugeführt wird, wo in der Hauptsache die Scheidung erfolgt, worauf das im innersten Zonenfeld nicht festgehaltene Gut durch Fliehkraft, freien Fall o. dgl. durch das oder die äußeren Zonenfelder geführt u. in diesen nachgeschieden wird. (**Oe. P. 103 308** vom 18/4. 1923, ausg. 10/5. 1926. D. Prior. 4/5. 1922.) Oelker.

Fried. Krupp A.-G., Grusonwerk, Magdeburg-Buckau, *Magnetische Scheidung auf Trommelscheidern*, wobei das magnet. Gut einer wiederholten Scheidung auf einer Trommel unterzogen wird, dad. gek., daß Vor- u. Nachscheidung in ein- u. demselben Magnetfelde vorgenommen werden. — Zur Durchführung des Verf. dient ein Trommelscheider mit feststehendem Magnetsystem, kreisender Trommel u. magnet. Ringfeld, das durch die beiden kreisförmigen Scheibenpole eines Magneten gebildet ist, der am Umfang zwei einander gegenüberliegende Scheidezonen besitzt, die durch zwei einander gegenüberliegende Ausschnitte getrennt sind, wobei für jede Scheidezone eine oder mehrere Gutszuführungen vorgesehen sind. (**Oe. P. 103 310** vom 8/5. 1923, ausg. 10/5. 1926.) Oelker.

Fried. Krupp A.-G., Grusonwerk, Magdeburg-Buckau, *Magnetischer Trommelscheider mit quer zur Achse gerichteten Ringfeldspalten* u. mit einer um feststehende Magnetpole kreisender Zu- u. Austragtrommel, dad. gek., daß auf der Trommel radial über jedem Feldspalt ein die Feldspaltbreite überdeckendes, dünnes, leicht auswechselbares, magnetisierbares Band angebracht ist. — Der Trommelscheider ist auch für schwach magnet. Stoffe geeignet. (**Oe. P. 103 311** vom 8/5. 1923, ausg. 10/5. 1926.) Oelker.

Koppers Co., Pittsburgh, Pennsylvan., übert. von: **Frederick W. Sperr, jr.**, Pittsburgh, *Apparat zur Gasreinigung*, Der App. besteht aus einer Vielzahl besonderer Absorptionsvorr., Aktivierungsvorr. für die ersteren, Vorr. zur Erhaltung einer beständigen Zirkulation der Fl. zwischen den Absorptionsvorr. u. Aktivierungsvorr. u. Gaszirkulationsvorr. mit Kontrollvorr. (**A. P. 1592649** vom 8/12. 1921, ausg. 13/7. 1926.) Kausch.

Union Générale Coopérative, Paris, *Aufbewahrung verflüssigter Gase u. dgl.* Der hierzu verwendete Behälter besteht aus einem inneren Gefäß, das zur Aufnahme der Fl. dient, u. einem die Wärme nicht durchlassenden Deckel, der aus Dewarabteilungen gebildet wird. (**E. P. 252 385** vom 20/5. 1926, Auszug veröff. 28/7. 1926. Prior. 20/5. 1925.) Kausch.

Union Générale Coopérative, Paris, *Aufbewahren von Gasen unter Druck.* Der hierbei verwendete Zylinder ist durch einen Draht oder eine Metallschnur verstärkt u. gewellt, so daß er bei der Expansion der Gase unter verminderter Zugspannung steht. (**E. P. 252 386** vom 20/5. 1926, Auszug veröff. 28/7. 1926. Prior. 20/5. 1925.) Kausch.

Paul Schmidt, Suhl, Thüringen, *Verfahren, die Adsorptionsfähigkeit der zur Evakuierung von Doppelmantelgefäßen für flüssige Gase verwendeten Holzkohle wieder-*

herzustellen nach D. R. P. 428 470, dad. gek., daß die Kohle in dem Doppelmantelraum durch einen Heizkörper erhitzt wird, welcher mit gasförmigen, fl. oder festen Brennstoffen beheizt wird. (**D. R. P. 432 362** Kl. 17g vom 22/1. 1924, ausg. 3/8. 1926. **Zus. zu D. R. P. 428 470; C. 1926. II. 627.**) Kausch.

Mathieson Alkali Works Inc., New York, übert. von: **Benjamin T. Brooks**, Sound Beach, Connecticut, *Verdampfen von flüssigem Chlor.* Man läßt W. bei gewöhnlicher Temp. in Wärmeaustausch mit dem fl. Cl_2 treten. (**A. P. 1 588 699** vom 22/10. 1923, ausg. 15/6. 1925.) Kausch.

Jörgen Brabaek, Mariehoj, Dänem., *Walzentrockner für hochwertiges, hohe Temperaturen nicht vertragendes Gut, bei dem Trockenluft durch Düsen auf das Gut aufgeblasen wird,* dad. gek., daß um die Oberfläche der Trockenwalze herum eine größere Anzahl von an eine Luftdruckleitung angeschlossenen, radial oder nahezu radial zur Trockenwalze gerichteten Düsen angeordnet sind, die zwischen sich Spalten belassen, welche an den Luftabzugskanal angeschlossen sind. — Es wird bei sehr niedriger Temp. eine große Trockenwrkg. erzielt. (**D. R. P. 431 564** Kl. 82a vom 3/10. 1922, ausg. 12/7. 1926.) Oelker.

F. R. M. Company, Ltd., London, übert. von: **Niels Bendixen**, London, *Extrahieren, Lösen und Mischen löslicher und unlöslicher Stoffe.* Man verwendet dabei einen Flüssigkeitsbehälter, einen Propeller, der in diesem Behälter zu rotieren vermag u. eine gelochte Wand, die in der von dem Propeller fortgeschleuderten Fl. angeordnet u. außen Kanäle aufweist, die sich quer zu dem Wege der Fl. befinden. (**A. P. 1 592 713** vom 20/4. 1925, ausg. 13/7. 1926. E. Prior. 27/8. 1924.) Kausch.

E. Berl, Darmstadt, *Wiedergewinnung von Alkoholen, Äthern, Aldehyden, Ketonen und Säuren, die sich in dampfförmigem Zustande in Verdünnungsgasen befinden,* z. B. Luft, Wasserstoff, Rauchgasen u. dgl., dad. gek., daß man die Gase zunächst zur Absorption eines Teils der organ. Dämpfe mit verhältnismäßig geringen Mengen von Steinkohlenurteerphenolen oder Braunkohlenteerphenolen behandelt u. hierauf den Rest durch großoberflächige Stoffe, wie akt. Kohle oder kolloidale SiO_2, adsorbieren läßt. (**D. R. P. 432 357** Kl. 12e vom 3/3. 1922, ausg. 2/8. 1926.) Kausch.

Carrier Engineering Corporation, Newark, übert. von: **Willis H. Carrier**, Essex Falls, N. J., *Gefriermittel, bestehend aus Dichloräthylen* ($C_2H_2Cl_2$), das mehr *trans-* als *cis-*Isomeres enthielt. (**Can. P. 257 007** vom 12/2. 1925, ausg. 5/1. 1926.) Ka.

Shell Co. of California, San Francisco, übert. von: **James K. Stewart**, Berkeley, Californ., *Entfärbungs-, Reinigungs- und Adsorptionsmittel,* bestehend aus reinem Al_2O_3 u. reinem SiO_2. (**A. P. 1 592 543** vom 27/2. 1924, ausg. 13/7. 1926.) Ka.

Deutsche Gasglühlicht-Auer-Ges., Berlin, *Trockenmittel.* P_2O_5 oder ein anderes Trockenmittel wird auf einem porösen Träger (Bimsstein), der mit Metaphosphorsäure imprägniert ist, aufgelagert. (**E. P. 253 114** vom 1/6. 1926, Auszug veröff. 11/8. 1926. Prior. 8/6. 1925.) Kausch.

V. Anorganische Industrie.

T. K. Sherwood und **A. J. Kilgore**, *Absorption und Desorption von Ammoniak in Kokspackkolonnen.* Als Absorptionsraum diente ein mit Koks von 9—16 mm Durchmesser gefüllter Turm mit einem Kapazitätskoeffizienten von 1,45—4,39 g NH_3 je Stde. u. ccm bei Atm.-Druck, die Gasgeschwindigkeit stieg von 12,1—41,3 kg je Minute u. qm Absorptionsfläche. Mittlere Gastemp. 32°. Bei den Desorptionsverss. wurde die Durchflußgeschwindigkeit der Fl. konstant 26,3 kg je Minute u. qm Absorptionsfläche. Es ergab sich, daß die Kapazität der Kolonne für Absorption u. Desorption innerhalb der Feblergrenzen gleich war. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 744—46. Cambridge [Mass.].) Grimme.

J. R. Quain, Westminster, *Ozonisierapparat*, bestehend aus einer Vielzahl von Einheiten, die sich über die ganze zu ozonisierende Fläche erstrecken. Jede dieser Einheit besitzt ein SiO_2- oder dgl. -Dielektrikum, Elektroden u. einen Transformator, der einem isolierten Konduktor Hochspannungsstrom liefert. (**E. P. 253168** vom 11/2. 1925, ausg. 8/7. 1926.) Kausch.

J. Riley & Sons, Ltd. und **W. H. Bentley**, Hapton, Burnley, *Schwefel*. Roher S wird in der Mutterlauge einer früheren Operation (z. B. Alkali- oder Erdalkalisulfid) zu Polysulfiden gel., die alsdann mit H_2S unter solchen Bedingungen (Temp. u. Druck) behandelt werden, daß elementarer S ausfällt. (**E. P. 252938** vom 17/8. 1925, ausg. 1/7. 1926.) Kausch.

Dr. Bambach & Co. Chemische Gesellschaft m. b. H., Frankfurt a. M., *Gewinnung von schwefliger Säure und Oxyden aus Sulfaten*. (**D. R. P. 432099** Kl. 12i vom 21/2. 1914, ausg. 27/7. 1926. — C. **1922**. II. 934.) Kausch.

G. F. Uhde, Bövinghausen, *Ammoniaksynthese*. Als Katalysatoren dienen Salze komplexer Eisencyanverbb., deren Kation ein vom Fe verschiedenes Metall ist, z. B. aus $K_4Fe(CN)_6$ u. $AlCl_3$ gewonnenes $Al_4Fe_3(CN)_{18}$. (**E. P. 253122** vom 2/6. 1926, Auszug veröff. 11/8. 1926. Prior. 4/6. 1925.) Kühling.

Canadian General Electric Co., Ltd., Toronto, Ontario, Canada, übert. von: **Gorton R. Fonda**, Schenectady, N. Y., *Isolierung von Argon*. Man verflüssigt nur einen Teil der gegebenen Menge armosphär. Luft, rektifiziert die erhaltene Fl., um eine Fraktion zu erhalten, die N_2 u. einen höheren Prozentgehalt an Ar als Luft enthält. Diese Fraktion wird abgezogen, der Rest der Luft besonders kondensiert, die erstgenannte Fraktion rektifiziert, u. zwar durch die Zwischenmenge der zweiten Fraktion, um konz. Ar zu erhalten. (**Can. P. 256782** vom 6/3. 1925, ausg. 29/12. 1925.) Ka.

F. G. Liljenroth, Stockholm, *Phosphorsäure*. Die durch Behandeln von P mit Wasserdampf bei hoher Temp. gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren erhaltenen Prodd. werden fraktioniert kondensiert, wobei H_3PO_4 in konz. Form gewonnen wird. (**E. P. 252953** vom 22/9. 1925, ausg. 1/7. 1926.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ulrich Dreyer**, Dessau), *Herstellung von Arsentrisulfid* durch Einwirkenlassen von H_2S auf As_2O_3 in Ggw. von W., dad. gek., daß hierbei die As_2O_3 in W. oder wss. Salzlsgg. aufgeschlemmt, am besten in der Wärme, Verwendung findet. (**D. R. P. 432358** Kl. 12i vom 16/1. 1925, ausg. 2/8. 1926.) Kausch.

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Graphit*. Man verdampft Kohle durch elektr. Erhitzung u. schlägt den Dampf auf hocherhitzten Flächen nieder. (**E. P. 252662** vom 12/12. 1925, Auszug veröff. 28/7. 1926. Prior. 26/5. 1925.) Ka.

Charles B. Davis, New York, *Synthetische Knochenkohle*. Man mischt ein Mineralphosphatgel u. ein Fluoridgel mit einem Gel von keinen Zucker, keine Fasern u. keine Stärke enthaltenden organ. Verunreinigungen des Rohrzuckers, trocknet das Gemenge u. verkohlt es unter Luftabschluß. (**A. P. 1592599** vom 12/5. 1923, ausg. 13/7. 1926.) Kausch.

United States Smelting Refining & Mining Co., Maine, übert. von: **Joseph F. Cullen** und **Thomas E. Harper**, Midvale, Utah, *Extraktion von Kalium aus Gesteinen*. K u. P enthaltende Gesteine werden geschmolzen unter red. Bedingungen u. die K- u. P-Verbb. aus den dabei entstehenden Gasen gewonnen. (**A. P. 1592757** vom 6/5. 1921, ausg. 13/7. 1926.) Kausch.

Joseph L. Silsbee, Salt Lake City, Utah, *Kaliumchlorid aus Laugen*. Laugen, die NaCl, KCl u. $MgCl_2$ enthalten, werden verdampft u. mit $MgCl_2$-haltigem Material gemischt, u. zwar in solcher Menge, daß das gesamte KCl prakt. ausgesalzen wird. (**A. P. 1593038** vom 21/1. 1921, ausg. 20/7. 1926.) Kausch.

L. N. Taylor, London, *Natriumhydroxyd und -carbonat*. Von der Behandlung der Cellulose mit NaOH herrührende Ablaugen werden mit $MgH_2(CO_3)_2$ behandelt

u. die filtrierte Fl. zwecks Austreibung von CO_2 gekocht u. dann event. kaustifiziert. (**E. P. 252304** vom 28/12. 1925, ausg. 17/6. 1926.) KAUSCH.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig a. Elbe, Tschechoslowakische Republik, *Darstellung von Natriumsulfat durch Umsetzung von Ferrosulfat mit Natriumchlorid*, dad. gek., daß man das Calcinationsprod. mit W. bei so tiefer Temp. behandelt, daß neben dem unzersetzten NaCl nur geringe Mengen Na_2SO_4 in Lsg. gehen, dem verbleibenden Rückstand das Na_2SO_4 durch Laugen mit W. bei geeigneter Temp. entzieht u. aus der entstehenden Lsg. das Na_2SO_4 auf bekannte Weise abscheidet. (**D. R. P. 432201** Kl. 12l vom 21/10. 1924, ausg. 27/7. 1926.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Lithiumcarbonat.* Lsgg., die Li_2SO_4 u. K_2SO_4 enthalten, werden mit K-Salzen (KCl) behandelt u. die Chloridlsg. mit Na_2CO_3 oder K_2CO_3 gefällt. (**E. P. 252690** vom 23/4. 1926, Auszug veröff. 28/7. 1926. Prior. 29/5. 1925.) KAUSCH.

Dow Chemical Co., Midland, Michigan, übert. von: **Herbert H. Dow**, Midland, *Metallchlorid.* Teilchen eines Metallchlorids (*$CaCl_2$*), das hygroskop. Charakter hat u. Krystallisationswasser enthält, werden mit dem gleichen gepulverten Salz in annähernd entwässerter Form gemischt. (**A. P. 1592971** vom 26/9. 1925, ausg. 20/7. 1926.) KAUSCH.

Société Chimique des Usines du Rhône, Paris, übert. von: **Florentin Bidaud**, Rhône, Frankreich, *Calciumarsenat.* Man führt kontinuierlich $Ca_3(As_2O_3)_2$ in einen Ofen, erhitzt einen Teil der M. auf die Oxydationstemp., unterbricht die Erhitzung, sobald die Rk. beginnt u. leitet ein oxydierendes Gas durch die sich fortbewegende M. Dabei findet eine Regelung der Temp. statt. (**A. P. 1591958** vom 15/1. 1926, ausg. 13/7. 1926.) KAUSCH.

A. F. Meyerhofer, Zürich, *Natrium-, Barium- und andere Salze.* Aus Silicofluoriden durch Erhitzen erhaltenes Metallfluorid wird mit einem Nitrat, Sulfit, Sulfid oder Phosphat umgesetzt, um ein unl. Fluorid zu erhalten, oder mit einem Erdalkalicyanamid zur Rk. gebracht. Man erhält Na_2CO_3 u. NH_3. Das unl. Fluorid (CaF_2) wird mit SiF_4 u. einem Chlorid (NaCl) zwecks Regenerierung des ursprünglichen Silicofluorids behandelt. (**E. P. 253149** vom 8/5. 1925, Auszug veröff. 11/8. 1925. Prior. 10/1. 1925.) KAUSCH.

A. F. Meyerhofer, Zürich, *Bariumoxyd und -salze.* Ein Ba-Salz ($Ba_3[PO_4]_2$) wird mit H_2SiF_6 behandelt, das erhaltene $BaSiF_6$ durch Erhitzen in BaF_2 u. SiF_4 gespalten. Das BaF_2 wird mit einem Salz ($Ca[NO_3]_2$, $Ca[OH]_2$) zur Rk. gebracht, es resultiert dann ein unl. Fluorid (CaF_2) u. $Ba(NO_3)_2$ oder $Ba(OH)_2$. (**E. P. 253150** vom 8/5. 1925, Auszug veröff. 11/8. 1926. Prior. 10/1. 1925.) KAUSCH.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G., Aachen (Erfinder: **Bernhard Stuer**, Berlin), *Gewinnung von reinem Barium- oder Strontiumhydroxyd*, dad. gek., daß man sulfidhaltiges BaO oder SrO oder die Hydrate dieser Oxyde, welche man aus den S-Verbb. durch hydrolyt. Spaltung o. dgl. ohne Zuhilfenahme von NH_3 erhält, aus W. in Ggw. von NH_3 umkrystallisiert. (**D. R. P. 432114** Kl. 12m vom 9/8. 1924, ausg. 23/7. 1926.) KAUSCH.

Dow Chemical Co., Midland, Michigan, übert. von: **William R. Collings**, Midland, *Flockiges Magnesiumchlorid.* Man erhitzt $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in geschmolzenem Zustande, bis seine Zusammensetzung 99—105% $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ zeigt, worauf es geflockt oder gekörnt wird. (**A. P. 1593440** vom 28/11. 1921, ausg. 20/7. 1926.) KA.

Höganäs-Billesholms Aktiebolag, Höganäs, Schweden, *Tonerde.* Man schmilzt Bauxit oder Ton mit einer ungenügenden Menge Reduktionsmittel (Kohle) u. setzt erst zum Schluß (vor dem Ende des Schmelzverf.) den Rest des Reduktionsmittels im Überschuß zu. (**E. P. 252693** vom 27/4. 1926, Auszug veröff. 28/7. 1926. Prior. 27/5. 1925.) KAUSCH.

Aktieselskapet Norsk Aluminium Co., Oslo, *Tonerde und Aluminate.* Ca-Aluminatschlacken werden mit einer Alkalicarbonatlsg., die etwas Ätzalkali enthält, zur Lsg. gebracht. Letztere wird nach dem Bayerverf. zwecks Fällung des Al_2O_3 u. die Mutterlauge mit CO_2 behandelt. (**E. P. 252 399** vom 21/5. 1926, Auszug veröff. 28/7. 1926. Prior. 23/5. 1925.) KAUSCH.

Sinclair Refining Co., übert. von: **Harry L. Pelzer** und **Eugene C. Herthel**, Chicago, *Aluminiumchlorid.* Man erhitzt Al in Ggw. des Chlorids eines Metalls, das eine geringere Affinität zu Cl_2 als Al bei höheren Tempp. hat, auf die Reaktionstemp. u. trennt das gebildete $AlCl_3$ vom Rückstand. (**Can. P. 256 602** vom 12/1. 1925, ausg. 22/12. 1925. KAUSCH

John Allen Heany, New Haven, Connecticut, *Oxyde seltener Metalle.* Man taucht einen porösen Körper hoher Widerstandskraft (ein Oxyd eines seltenen Metalls) in ein Bad eines festen KW-stoffs bei dem Kp. des letzteren, bis die okkludierten Gase durch Fl. verdrängt sind, läßt die Fl. fest werden, bringt den Körper dann in einen elektr. Stromkreis, verflüchtigt dad. den KW-stoff u. saugt die Dämpfe ab. (**A. P. 1 592459** vom 14/11. 1918, ausg. 13/7. 1926.) KAUSCH.

Max Buchner, Hannover-Kleefeld, *Metallverbindungen.* Metalle oder Metalloxyde, -carbonate u. dgl. werden mit einer komplexen HF behandelt u. auf das Reaktionsprod. läßt man ein Salz, mit dessen Säure man das Metall des Fluorids verbinden will, einwirken u. trennt die erhaltene Metallverb. von dem restierenden Komplexfluorid. (**Can. P. 256 445** vom 15/10. 1924, ausg. 22/12. 1925.) KAUSCH.

American Smelting and Refining Co., New York, übert. von: **Charles A. H. de Saulles**, Westbury, N. Y., *Zinkoxyd.* Zn-Erz wird in einem Ofen mit schwach oxyd. Atm. kontinuierlich red. u. die erhaltenen flüchtigen Zn-Prodd. werden in einer besonderen Kammer, in der eine tiefere Temp. herrscht als im Ofen u. überschüssiges Oxydationsmittel vorhanden ist, oxydiert. (**Can. P. 257 214** vom 13/6. 1925, ausg. 12/1. 1926.) KAUSCH.

Orkla Grube Aktiebolag, Lökken Verk, Norwegen, *Zinkoxyd.* Eine Zn-Salzlsg. ($ZnCl_2$-Lsg.) wird mit weniger als der äquivalenten Menge Kalk versetzt u. das erhaltene bas. Salz mit nicht mehr als der äquivalenten Menge Kalk behandelt. (**E. P. 252 388** vom 21/5. 1926, Auszug veröff. 28/7. 1926. Prior. 22/5. 1925.) KA.

H. S. Mackay, London, *Kupfersulfat.* Cu-Sulfiderze oder -materialien werden abwechselnd elektrolysiert u. die erhaltenen Lsgg. bis zur Krystallisation von $CuSO_4$ verdampft. (**E. P. 253 370** vom 2/7. 1925, ausg. 8/7. 1926.) KAUSCH.

Secretary of War of the United States of America, Trustee, übert. von: **Robert E. Wilson**, **Leon W. Parsons** und **Stanley L. Chisholm**, Cambridge, Mass., *Erdalkalipermanganat.* Man schmilzt ein Alkalihydroxyd u. setzt zu der geschmolzenen M. BaO_2 u. ein Manganoxyd (z. B. MnO_2). (**A. P. 1 592 480** vom 27/9. 1918, ausg. 13/7. 1926.) KAUSCH.

Graselli Dyestuff Corporation, New York, übert. von: **Heinrich Rössner** und **Ernst Runne**, Höchst a. M., *Basische Chromsalze.* Man behandelt Cr^{III}-Salze, die höchstens 140 Gewichtsteile SO_3 auf 152 Gewichtsteile Cr_2O_3 enthalten, in fein zerteiltem Zustande mit einem heißen Gasstrom (60—70° h. Luft). (**A. P. 1 592 961** vom 16/12. 1925, ausg. 20/7. 1926.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Wilhelm Eitel, *Die Gleichgewichte in Systemen aus Kieselsäure, Tonerde, Kalk und Natron.* Bericht über die Forschungsergebnisse in den Teilsystemen dieses quaternären Systems u. Einordnung der wichtigen Mineralien dieser Gruppe. Neue Komplexverbb. des quaternären Typus sind von einer neueren Erforschung dieses Systems nicht zu erwarten. Hinweise auf prakt. Auswirkungen der Kenntnis dieses

Systems für die Keramik u. die Glasindustrie. (Keram. Rdsch. **34**. 473—75. Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 336—41. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatchemie.) SALMANG.

L. Springer, *Über Metallabscheidungen bei der Glasschmelze.* Beim reduzierenden Schmelzen von Bleiglas kann Pb entstehen. Aus einer Cu-Rubinschmelze schied sich Cu u. Sn ab, letzteres wurde wahrscheinlich als Red.-Mittel zugegeben. In einem anderen Falle schied sich hierbei Cu + Fe ab, das wahrscheinlich in Form von FeO zugegeben wurde. Aus einer Silber-Gelbschmelze schied sich Ag ab. In einer Tafelglasschmelze fand sich eine Ausscheidung von Cu + Fe in Form u. Größe einer Zigarre, an anderen Stellen Flitter von Fe. Eine Erklärung konnte nicht gegeben werden. Ein absichtlich in die Schmelze geworfenes Stück Gußeisen war nach 3 Tagen noch vorhanden, hatte aber Cu aufgenommen. In die Glasmasse geworfenes Eisen ändert seine Form u. verliert an Gewicht. (Keram. Rdsch. **34**. 503—04. Zwiesel, Fachsch. f. Glasind.) SALMANG.

Ludwig Springer, *Schmelzversuche über die Entfärbung des Glases.* (Vgl. S. 95.) Schilderung der Ergebnisse von Laboratoriumsschmelzverss.: Salpeter bezw. Arsenik u. Fe-Verbb.; Salpeter, bezw. Arsenik u. Ni oder Co-Verbb.; Arsenik u. Braunstein; Salpeter, bezw. Arsenik u. Se; Salpeter, bezw. Arsenik u. S; Salpeter, bezw. Arsenik u. C; Glaubersalz, NaCl u. die Entfärbungsmittel. (Sprechsaal **59**. 530—31. Zwiesel, Fachsch. f. Glasind.) SALMANG.

Wilhelm Schmidt, *Zusammenstellung des maschinell hergestellten Tafelglases.* Das gewöhnliche Tafelglas eignet sich nicht zur maschinellen Verarbeitung, da es dann zur Entglasung neigt. Für das Fourcaultverf. eignet sich ein Glas mit 11% CaO u. 19% Na_2O. Es ist aber nicht sehr beständig. Beständiger wird es durch Tonerdezusatz. Ein solches Glas hat geringe Neigung zur Entglasung, ist „lang", möglichst zug- u. druckfest, zäh u. dabei elast. Die Tonerde kann in Form tonerdehaltiger Sande eingeführt werden. Kaolin geht schwer in die Glasmasse ein, besser ist Tonerde, am besten Feldspat. Angabe von solchen Glasversätzen. (Keram. Rdsch. **34**. 521—23.) SALMANG.

C. W. Carstens, *Zur Mineralogie des Monocalciumaluminats.* Monocalciumaluminat ($CaO \cdot Al_2O_3$) macht einen Hauptbestandteil der *Zementklinker* aus. Es bildet darin schöne cycl. Penetrationsdrillinge mit pseudohexagonalem Habitus. Es krystallisiert rhomb. wie der Chrysoberyll ($BeO \cdot Al_2O_3$) mit dem es sehr nahe verwandt ist u. mit dem zusammen es die rhomb. Glieder der Spinellgruppe darstellt. (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 473—77. Trondhjem.) ENSZLIN.

Ernst Jänecke, *Über die Konstitution von Zement.* Bericht über die Konst. der Zementklinker nach den Arbeiten von SHEPERD, RANKIN u. WRIGHT u. opt. Unters. der regulären Verb. $5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$, sowie der doppelbrechenden Verb. $CaO \cdot Al_2O_3$. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 354—62. Heidelberg.) ENSZLIN.

Hans Becker, *Der „freie Kalk" im Portlandzement.* Vf. erklärt das Treiben der abgebundenen Zemente wie KÜHL. Der „Krystallisationsdruck" an den Berührungsstellen der wachsenden Krystalle entsteht hiernach durch stärkere Neubildung von Krystallen an diesen Druckstellen, die zur Zerstörung des Zementkuchens führen. (Zement **15**. 534—35.) SALMANG.

Raymond Chevallier, *Über die Gleichmäßigkeit der Magnetisierung von Ziegelsteinen.* Vf. zeigt, daß die permanente Magnetisierung von Ziegelsteinen von gleicher Herkunft sowohl dem Betrage als der Richtung nach ganz gleich ist. Die zum Zerteilen der Steine notwendigen mechan. Stöße heben also die Orientierung in dem magnet. Stück nicht auf; hiervon hat sich Vf. noch durch besondere Verss. überzeugt. (Journ. de Physique et le Radium [6] **7**. 92—96.) STEINER.

Hans Hirsch, *Temperaturmessung beim Druckerweichungsversuch.* (Sprechsaal **59**. 528—30. — C. **1926**. II. 637.) SALMANG.

K. Pfefferkorn, *Über die Bestimmung der Plastizität von Tonen und Kaolinen.* Vf. verteidigt seine Methode der Plastizitätsbest. gegen die Einwände von RIEKE u. SEMBACH (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **6**. 111; C. **1926**. I. 470). (Sprechsaal **59**. 457 bis 458.) SALMANG.

Goslich, *Wie der einheitliche Analysengang für Portlandzement entstand.* Vf. tritt für den alten Gang der Silicatanalyse ein. (Zement **15**. 566.) SALMANG.

Daniel Florentin, *Über die Bestimmung der löslichen Kieselsäure in Zementen, Mörteln und Betonen.* Man behandelt 1 g Zement oder 4 g Mörtel mit 50—60 ccm k. HCl von der D. 1,12, filtriert u. bestimmt Kieselsäure im Filtrat. Bei dieser Behandlung bleibt die Kieselsäure des Tons u. des Sands nicht angegriffen, so daß die Menge der l. Kieselsäure ein Maß für den Gehalt an Zement ist. Der *Portlandzement* enthält 20,7—21,2% l. Kieselsäure, Holderbankzement 18,15%, geschm. Zement 8,65, Schlackenzement 23,8—24,4%. In Gemischen aus 1 Teil Zement mit 3 Teilen Kiesel- oder Kalksand wurden durch Best. der l. Kieselsäure 23—26,5% Zement gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 53—55.) BIKERMAN.

G. E. Heyl, Westminster, *Brennen von Zement und Kalk.* Die zu brennenden Stoffe u. die Brennstoffe werden als Pulver von entgegengesetzten Seiten her in einen Ofen eingeblasen. Das im Abzug abgesetzte Erzeugnis wird durch eine Fördervorr. entfernt. Der Abzug wird mittels W. gekühlt, wobei Dampf erzeugt werden kann. (**E. P. 252 780** vom 3/3. 1925, ausg. 1/7. 1926.) KÜHLING.

United States Sand Paper Co., Williamsport, Pennsylvan., übert. von: **Henry Joseph**, Pittsburgh, *Abschleifmittel*, bestehend aus einem feuer- u. wasserfesten Papier oder Gewebe, einem stabilen Bindemittel (trocknendes Öl, Gummi, Harztrockner u. Triphenylphosphat sowie $(NH_4)_2SO_4$) u. Metallsand. (**A. P. 1 591 001** vom 12/5. 1925, ausg. 29/6. 1926.) KAUSCH.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: **E. Thomson**, Swampscott, V. St. A., *Quarzglas.* Durchsichtiges blasenfreies Quarzglas wird durch Schmelzen u. Zentrifugieren von Quarz gewonnen. Die Gasblasen sammeln sich dabei an e i n e r Stelle der zentrifugierten Schmelze, welche nach dem Festwerden abgetrennt wird. Zur Ausführung des Verf. kann ein drehbar angeordneter, von einem Heizkörper aus W oder Mo umgebener Graphittiegel dienen. (**E. P. 252 747** vom 1/6. 1926, Auszug veröff. 5/8. 1926. Prior. 1/6. 1925.) KÜHLING.

W. & J. George, Ltd. und **J. D. M. Smith**, Birmingham, *Tiegel.* Der Deckel der aus Porzellan, Metall, Quarzglas o. dgl. hergestellten Tiegel hat einen geringeren Umfang als der obere Rand des Tiegels u. ruht auf einer Reihe von an der Innenwand des Tiegels angebrachten Vorsprüngen. (**E. P. 252 901** vom 5/6. 1925, ausg. 1/7. 1926.) KÜHLING.

G. E. Heyl, Westminster, *Zement.* Städt. Abfallstoffe (Müll) werden mittels Abgase von Müllverbrennungs- oder Zementöfen getrocknet, durch Zusatz geeigneter Stoffe, wie CaO oder Bauxit zu einer zementbildenden Mischung ergänzt, im Zementofen gebrannt u. gemahlen. (**E. P. 251 558** vom 14/12. 1925, ausg. 27/5. 1926.) KÜHL.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **M. Platsch**, Schöneberg-Berlin, *Gewinnung von Phosphor und Zement.* Bei dem bekannten Glühen von Rohphosphat mit Kohle u. SiO_2 wird Ton, Al_2O_3, Bauxit o. dgl. zugesetzt u. die Schmelze auf Zement verarbeitet. (**E. P. 252 367** vom 17/5. 1926, Auszug veröff. 28/7. 1926. Prior. 23/5. 1925.) KÜHLING.

L. C. Schilling, Schiedam, Holland, *Baustoffe.* Mit W. erhärtende Stoffe, wie Gips oder Sorelzement werden mit kolloiden Suspensionen von bituminösen, fetten, öligen, harzigen u. dgl. Stoffen vermischt. (**E. P. 252 711** vom 20/5. 1926, Auszug veröff. 28/7. 1926. Prior. 26/5. 1925.) KÜHLING.

Schumacher'sche Fabrik Ges., Stuttgart, *Kunststeine.* Porige, für Filter-, Mahl- u. dgl. -zwecke brauchbare Steine werden erhalten durch Vermischen von Tonerde, Carborundum, Schamotte, Sand, Koks, Flußspat o. dgl. geeigneter Korngröße mit einem synthet. Harz oder dessen Rohstoffen u. gegebenenfalls einem Katalysator, Formen der Mischung unter Druckanwendung u. Erhitzen auf 100—200°. Zwecks Regelung des Grades der Porigkeit können in der Hitze flüchtige Stoffe, wie Schweröl, Paraffin o. dgl. zugesetzt werden. (**E. PP. 251 964** u. **251 965** vom 24/4. 1926, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 8/5. 1925.) KÜHLING.

T. W. H. Brown, London, *Wasserdichte Baustoffe.* Mörtel, Kunststeine o. dgl. werden mit einer kolloiden Wachslsg. gemischt. Die Mischung kann auch zum Verputzen dienen. (**E. P. 250 652** vom 12/1. 1925, ausg. 13/5. 1926.) KÜHLING.

O. Lindemann, Köln a. Rh., *Zement und Mörtel.* Mörtel oder Zement wird fein gemahlenes Glas u. gegebenenfalls Wasserglas o. dgl. beigefügt. Die Festigkeit u. Wasserdichtigkeit der Stoffe wird erhöht. (**E. P. 252 210** vom 18/5. 1926, Auszug veröff. 21/7. 1926. Prior. 18/5. 1925.) KÜHLING.

P. G. Ekström, Stockholm, *Staubbindung auf Straßen* mit Sulfitablauge u. Kalkwasser. (**E. P. 252 378** vom 19/5. 1926, Auszug veröff. 28/7. 1926. Prior. 22/5. 1925.) KAUSCH.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

F. Münter und **B. Heinze**, *Arbeiten der agrikulturchemischen Versuchsstation Halle a. d. S. der Landwirtschaftskammer für die Provinz Sachsen.* I. **F. Münter**, *Agrikulturchemische Versuche.* 1. *Über den Wert hoher Stickstoffgaben zu Leguminosen.* Im Gegensatz zu Feldverss. wurde die Trockensubstanz u. Eiweißernte in Vegetationsgefäßen erhöht. Ausschlaggebend scheint dabei die ausreichende Bewässerung zu sein. Zu Rüben u. Getreide verwertet sich N besser; doch kann eine kleine N-Gabe vorteilhaft wirken. In trockenen Zeiten wirken N-Salze auf junge Lupinen leicht ungünstig ein, indem die Salzkonzz. im Boden zu hoch werden. Auf Neuland empfiehlt sich Impfung mit Knöllchenbakterien. — 2. *Kann ein Einpflügen der Düngung vorteilhaft sein?* Die Frage wird für schweren, tiefgründigen Boden bejaht. — 3. *Über den Einfluß verschiedener Kalisalze auf die Phosphorsäureaufnahme.* Bei Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$ wurde die P_2O_5-Aufnahme durch K-Salze erhöht, bei Ggw. von Salpeter jedoch nicht. — 4. *Über Höhlendünger.* Die von Dr. WILLNER entdeckten Peggauer Höhlenphosphate hatten nur geringen Düngewert. — 5. *Wann soll Kalk neben Superphosphat in den Boden gebracht werden?* Nur die im Dezember erfolgte Kalkung erhöhte die Erträge an Zuckerrüben. — 6. *Neuere Phosphate.* Die %ische Ausnützung der P_2O_5 war beim Rhenaniaphosphat am höchsten; Tetraphosphat u. Kolloidphosphat versagten; als Kopfdünger eignet sich nur Superphosphat. — 7. *Über Bodenreaktion.* Verhältnismäßig viel Alkali vertragen Zuckerrüben u. Gerste, empfindlich dagegen sind Möhren, Kartoffeln, Rotklee, Lein u. gelbe Lupinen. S, $CaSO_4$, $MnSO_4$ setzen die Alkalität herab u. erhöhen die Erträge. Für Gerste werden 2 Optima — bei p_H 4,8 u. p_H 7,6 — bestätigt. Auf stark saurem Boden wirkte Kalkstickstoff am besten, Salpeter dagegen schlecht. Saure Böden sind besonders in trockenen Zeiten für das Wachstum ungünstig. Die Krankheitserscheinungen konnten durch Na_2CO_3 geheilt werden; bei Eintritt alkal. Rk. trat Verkrustung des Bodens u. Wachstumshemmung ein. — 8. *Stimulationsversuche.* Da die deutschen Ackerboden genügend mit Salzen gedüngt werden, ist ein Erfolg von Stimulantien in Deutschland nicht wahrscheinlich. — 9. *Über Asahi-Promoloid.* Die japan. Angaben konnten für Lößlehmboden nicht bestätigt werden. — 10. *Vorfruchtversuch.* Als beste Vorfrüchte erwiesen sich Gerste, Lein, Klee. Die schlechteste Vorfrucht war die Zuckerrübe selbst. Hafer ließ weniger aufnehmbare Nährstoffe zurück.

II. **B. Heinze**, *Mikrochemische Untersuchungen.* Verss. u. Diskussion über die

Bedeutung des Azotobakter u. der Vitamine für die Kulturpflanzen. (Landw. Jahrbb. **64**. 65—169.) Trénel.

A. Jacob, *Welche Vorzüge hat das schwefelsaure Kali gegenüber dem Chlorkalium?* KCl entbast den Ackerboden u. verschlechtert seine Struktur. K_2SO_4 ist vorzuziehen, wenn der Boden kalkarm ist, wenn Cl-empfindliche Pflanzen angebaut werden, wenn Mischdünger hergestellt werden. Bei Kartoffeln u. Zuckerrohr werden Stärke- bezw. Zuckergehalt durch K_2SO_4 erhöht u. bei Obst u. Wein bessere Früchte erzielt. KCl setzt bei Tabak die Brennbarkeit herab. (Kali **20**. 133—36. 197—200. Berlin-Nikolassee.) Trénel.

F. W. Parker und **J. W. Tidmore**, *Der Einfluß von Kalk und Phosphatdüngern auf den Phosphorgehalt der Bodenlösung und der Bodenextrakte.* Die Kalkung vergrößert den P-Gehalt der Bodenlsg. u. der Extrakte bei Anwendung saurer Phosphate u. bas. Schlacken; der Einfluß auf die Löslichkeit natürlicher Phosphate ist klein u. nicht eindeutig, die Löslichkeit von Knochenmehl wird herabgesetzt. (Soil Science **21**. 425—41. Alabama Agric. Exp. Stat.) Trénel.

H. Niklas, **A. Strobel** und **K. Scharrer**, *Zur Wertbestimmung der Phosphorsäure im Rhenaniaphosphat.* (Vgl. S. 101.) Die citronenl. P_2O_5 des Rhenaniaphosphats ist der wl. des Superphosphats gleichwertig in Hinsicht auf die erzielten Mehrerträge an Körnern, Knollen, Stroh, Futter u. in Hinsicht auf Schossen, Blühen, Reifen, 1000-Korngewicht, Wurzelausbildung, Verhältnis von Korn- zu Strohertrag. Das Thomasmehl stand stets in seiner Wrkg. den genannten P_2O_5-Düngern nach. Die Güte des Rhenaniaphosphats wird durch seinen Gehalt an ammoncitratl. P_2O_5 bestimmt, weil Thomasmehl nur die Hälfte davon enthält. (Fortschr. d. Landwirtschaft **1**. 365—72. 401—407.) Trénel.

Kleberger, *Untersuchungen über die Wirkung des Stallmistes als Grunddüngung allein und in Verbindung mit mineralischer Beidüngung.* Die Verss. ergaben, daß weder die mineral. Volldüngung allein noch die Stallmistgrunddüngung Höchsterträge sicher stellen. Nur die Vereinigung beider führt zu Höchsterträgen. Mineraldüngung wurde in Ggw. von Stalldung höher ausgenutzt als ohne, umgekehrt fördert die Mineraldüngung auch die Ausnutzung des Stalldungs. Für die Höhe des Entzuges der Nährstoffe aus der Düngung sind die Ertragshöhen maßgebend, wobei die erhöhte Ausnutzung einer kombinierten Düngung in erster Linie auf erhöhte Wrkg. der Mineraldüngung zurückzuführen ist. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. **5**. 241—71. Gießen, Agrikulturchem. Lab. der Landesuniv.) Grimme.

N. T. Nelson und **P. J. Anderson**, *Düngungsversuche mit Tabak.* Die Verss. ergaben die gute Wirksamkeit mineral. N-Dünger, wobei gleich gute Resultate mit $NaNO_3$ u. $(NH_4)_2SO_4$ allein oder in Mischung erzielt wurden. Fischmehl als N-Quelle bildet einen billigen Dünger, ebenso Abwasserschlamm. — Fehlen von mineral. P_2O_5-Düngern verringert die Qualität. Die besten Resultate in Ertrag u. Qualität wurden mit 191 lbs. P_2O_5 (Superphosphat oder Präcipitat) je 1 acre erzielt. — Düngung mit K_2SO_4 u. $K_2Mg(SO_4)_2$ ergaben prakt. gleiche Resultate. Das teure Doppelsalz rentiert sich nur auf MgO-armen Böden. — Es erwies sich nicht als prakt., die Düngergaben nicht auf einmal zu geben, sondern getrennt, da dadurch die Ernten sinken. (Rep. Conn. Agric. Exp. Stat. **48**. 3—34 T. Sep.) Grimme.

Frederick V. Coville, *Buttermilch als Düngemittel für Blaubeeren.* Vf. beschreibt die ausgezeichneten Erfolge an Blaubeeren bei Düngung mit Buttermilch. Die so gedüngten Pflanzen sind viel größer u. schwerer als die normalen Pflanzen. Auch auf Azaleen u. Rhododendron wirkt Buttermilch günstig. Aus den Verss. mit den einzelnen Bestandteilen der Buttermilch geht hervor, daß entrahmte Milch, Casein u. Molken günstige Düngemittel sind, während Rahm u. Milchzucker das nicht sind. (Science **64**. 94—96. Washington [D. C.], Bureau of Plant Industry.) Josephy.

R. Marlin Barnette, *Synthetische Calciumsilicate als landwirtschaftliche Kalkquelle. II. Vergleich mit andern Kalkformen bzgl. des Einflusses auf die Tätigkeit der Bodenbakterien.* Vf. bestimmt Bakterienzahl, Nitrat- u. Sulfatbildung in sauren u. nichtsauren Böden nach Zugabe von Kalkstein, Kalkhydrat, Dicalciumsilicat u. „Limosil". Alle Kalkformen wirkten auf saure Böden günstig ein, die Bakterienzahl u. die Nitrifikation von $(NH_4)_2SO_4$ war den Erträgen proportional, „Limosil" erhöhte mit steigenden Gaben die Sulfatbildung in sauren Böden, auf gekalkten Boden war sein Einfluß gering. (Soil Science **21**. 443—75. New Jersey, Agric. Exp. St.) TRÉNEL.

George John Bouyoucos, *Umgeben Kolloide die Bodenteilchen in Form von Häuten?* Vf. wendet Mikroskop u. die Methode der Benetzungswärme zur Best. der Kolloide auf der Oberfläche der Bodenkörner an. Die Benetzungswärme des groben Materials ist mit drei Ausnahmen größer als die des fein gesiebten. Die Frage wird im allgemeinen verneint. (Soil Science **21**. 481—87. Michigan, Ag. Exp. Stat.) TRÉNEL.

Moyer D. Thomas und **Karl Harris**, *Das Feuchtigkeitsäquivalent der Böden.* Unters. über die Best. des Feuchtigkeitäquivalents der Böden nach der Zentrifugenmethode; Fehlergrenzen der Methode in ihrer Abhängigkeit von der physikal. Beschaffenheit des Bodens. (Soil Science **21**. 411—24. Utah, Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

Alexius A. J. de Sigmond, *Beitrag zur Theorie über die Entstehung von Alkaliböden.* Beobachtungen u. Unterss. des Vfs. an ungar. Alkaliböden stehen nicht im Einklang mit der Hilgardschen Theorie, die für die B. von Alkaliböden lediglich das Klima verantwortlich macht: 1. In Ungarn finden sich solche Böden inmitten der besten Weizengegenden, 2. verschiedene ungar. Böden enthalten nur wenig Soda u. haben dennoch den Charakter der schwarzen Alkaliböden HILGARDs. Undurchlässigkeit des Untergrundes u. zeitweise Überflutung sind im semi-ariden Klima der ungar. Steppe die Faktoren, die zur B. der Szikböden führen. Die Undurchlässigkeit des Untergrundes wird dadurch erzeugt, daß die zweiwertigen Basen des Bodens durch Na infolge Basenaustausch ersetzt worden sind. Diskussion der Auffassungen GLINKAs u. der von GEDROIN u. KELLEY; Vf. fordert scharfe Unterscheidung zwischen Alkaliboden u. Salzboden. (Soil Science **21**. 455—75. Budapest, Techn. Hochsch.) TRÉNEL.

B. Aarnio, *Die Einwirkung von Elektrolyten auf die Adsorption des Wasserstoffions.* Vf. bestimmt die Pufferkurven finn. Böden gegen 0,1—0,00001-n. HCl bezw. NaOH mit u. ohne Zusatz von 0,01-n. KCl u. $CaCl_2$. KCl u. $CaCl_2$ können die H-Ionen nicht aus dem Boden herausdrängen, woraus folgt, daß die durch KCl erhöhte Bodenazidität nicht auf einen Austausch von $H^{\cdot}$ gegen $K^{\cdot}$, sondern auf die B. von $AlCl_3$ zurückzuführen ist. (Internat. Agrikultur-Wiss. Rundschau. Mitt. Internat. Bodenkundl. Ges. **2**. 1—7.) TRÉNEL.

F. Wityn, *Der Einfluß der Elektrolyte auf verschiedenartige Tonsuspensionen.* Vf. untersucht den Schwellenwert, bei dem durch verschiedene Agenzien für Suspensionen von russ. Gley- u. Podsolböden Sedimentation eintritt. Die Suspensionen des Gleybodens u. des Horizontes *A* des Podsol sind gegen die geprüften Elektrolyte — H_2SO_4, CO_2, $Ca(OH)_2$, $NaHCO_3$, NaCl, $CaSO_4$, $Ca(HCO_3)_2$ — besonders unempfindlich; die größte Empfindlichkeit zeigte die Suspension des Horizontes *C* (Mergellehm). Der hemmende Einfluß des $NaHCO_3$ auf die Sedimentation ist besonders groß auf die Horizonte *B* u. *C*. Diskussion der Bedeutung des Kalks für die Bodenstruktur. (Internat. Agrikultur-Wiss. Rundschau. Mitt. Internat. Bodenkundl. Ges. **2**. 14—56.) TRÉN

R. E. Stephenson, *Beziehung der Mahlfeinheit zur Oxydation der Schwefels in Böden.* Je feiner der Schwefel gemahlen ist, um so schneller wird er oxydiert. Für die Praxis genügt der Feinheitsgrad eines „40 Maschen"-Siebes. Durch die Oxydation des S werden alkal. Böden neutralisiert; die erzeugte Säure bringt Ca leichter in Lsg. (Soil Science **21**. 489—94. Oregon, Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

H. Kappen und **J. Breidenfeld**, *Zur Kenntnis der Säurewirkungen der Kieselsäure und gewisser Silicate.* Das Auftreten von Al-Salz bei der Behandlung von natür-

lichen u. künstlichen Silicaten mit den Lsgg. von Neutralsalzen ist ein direkter Al-Ionenaustausch u. keine Neutralsalzzers. mit Rücklsg. von Tonerde. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung. Abt. A. **7**. 174—90. Bonn-Poppelsdorf, Inst. für Chemie der landw. Hochschule.) GRIMME.

Karl Boresch, *Über Oxydationen und Reduktionen von Ammoniumsalzen, Nitriten und Nitraten durch wasserunlösliche Eisenverbindungen.* Verschiedene wasserunl. eisenhaltige Stoffe, wie Mineral- u. Gesteinspulver u. andere, sowie Fe-Verbb. haben nach dem Ausfall der Verss. die Fähigkeit, Nitrate in neutralen wss. Lsgg. zu Nitriten zu reduzieren. Ggw. von NH_4 steigert die Rk., wobei NH_4 zu Nitrit gleichzeitig oxydiert wird. Es handelt sich dabei um den Verlauf einer bimolekularen, unvollständigen Rk., wobei die Fe-Verb. als Katalysator wirkt. Auch der Abbau von Nitrit zu NH_4 wird durch Fe beschleunigt u. verläuft in Ggw. von NH_4 fast quantitativ in unimolekularer Rk. Der gleichzeitige Verlauf von Oxydation des NH_4 u. Red. von Nitrat in derselben Lsg. scheint mit dem umgekehrten Wechsel zweier Oxydationsstufen des Fe gekoppelt zu sein. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung. Abt. A. **7**. 205—32. Tetschen-Liebwerd, Lab. f. Pflanzenernährung der landw. Abt. der deutsch. techn. Hochschule.) GRIMME.

Mantoro Kondo, *Über die Einwirkung des Kalks auf die Erhaltung der Keimkraft von Sämereien.* Vf. hat während 11 Jahren die Einw. von gebranntem Kalk auf die Erhaltung der Keimkraft von Samen, besonders von kurzlebigen, untersucht. Infolge der trocknenden Wrkg. des CaO kann die Keimkraft der Samen lange Zeit erhalten werden, wenn sie luftdicht, kühl, mit gebranntem Kalk gemischt, aufbewahrt werden. (Ber. d. Ohara Inst. f. landwirtsch. Forsch. **3**. 135—47.) TRÉNEL.

Mantaro Kondo, *Über die Erhaltung der Keimkraft von Sämereien und über Trocknungsmittel.* An Stelle von gebranntem Kalk sind auch andere Trockenmittel brauchbar; doch empfiehlt sich Kalk aus prakt. Gründen. (Ber. d. Ohara Inst. f. landwirtsch. Forsch. **3**. 147—50. Ohara Inst. Japan.) TRÉNEL.

E. Stellwaag, *Der Gebrauch der Arsenmittel im deutschen Pflanzenschutz. Ein Rückblick und Ausblick unter Verwertung der ausländischen Erfahrungen.* (Ztschr. f. angew. Entomologie **12**. 1—49.) TRÉNEL.

B. N. Uppal, *Giftigkeit von organischen Verbindungen für die Sporen von phytophthora colocasiae rac.* Die Giftwrkg. aliphat. Alkohole wächst mit steigendem Mol.-Gew.; die Isomeren sind schwächer als die entsprechenden normalen. An 1. Stelle steht *Allylalkohol*, an letzter Glycerin. Noch giftiger sind Aldehyde, hier steht Formaldehyd — wie zu erwarten ist — an 1. Stelle; dann folgen substituierte Benzaldehyde u. Glyoxal. Bei den Fettsäuren ist der Dissoziationsgrad nicht immer für die physiolog. Wrkg. kennzeichnend; durch Einführung von Cl- u. OH-Gruppen wird die Wrkg. verstärkt. Bei aromat. Säuren ist die Stellung im Benzolkern nicht eindeutig entscheidend. *Benzoe-*, *Bernstein-* u. *Gerbsäuren* sind spezif. hemmend für die B. der genannten Sporen. (Journ. Agricult. Research **32**. 1069—95. Jowa Agric. Exp. St.) TRÉNEL.

Hans Peter, *Über die Rolle der Vitamine bei der Ernährung der landwirtschaftwirtschaftlichen Nutztiere.* Zusammenfassender Vortrag. (Fortschr. d. Landwirtschaft **1**. 416—18.) TRÉNEL.

Wilhelm Schmidt, *Ein neues Verfahren zur Messung der Bodentemperatur.* Glasrohre von 60 cm Länge u. 7 mm äußeren Querschnitt werden in den gewachsenen Boden eingesetzt u. die Temp. des Bodens mit Hilfe eines Thermoelementes aus Cu u. Constantan u. eines Zeißschen Schleifengalvanometers gemessen. (Ztschr. f. Instrumentenkunde **46**. 431—33. Wien, Hochsch. f. Bodenkultur.) TRÉNEL.

Max Trénel, *Über ein einfaches Gerät zur Bestimmung der Bodenreaktion („Bodensäuren“).* (Ernährung d. Pflanze **22**. 148—51. — C. **1925**. I. 412.) TRÉNEL.

P. S. Burgess und **J. F. Breazeale**, *Methoden zur Bestimmung der austauschfähigen Basen in Böden.* Besprechung der Nachteile bei Anwendung von NH_4Cl u. Arbeitsvorschrift mit Hilfe einer 0,1-n. $BaCl_2$-Lsg. 500 g lufttrockner Boden werden in Filtriergläsern mit 1000—1500 ccm einer 0,1-n. $BaCl_2$-Lsg. solange behandelt, bis im Filtrat kein Ca mehr nachweisbar ist. Man füllt mit dest. W auf ein bestimmtes Vol. auf, fällt das überschüssige Ba in der Kälte mit Na_2CrO_4 bei Ggw. von Essigsäure. u. bestimmt das ausgetauschte Ca, Mg, K u. Na nach üblichen Methoden. „Weiß-Alkali"-Böden müssen vor der $BaCl_2$-Behandlung mit dest. W. von l. Salzen befreit werden. (Science **64**. 69—70. Arizona, Agric. Exp. Stat.) Trénel.

E. L. Pease, Darlington, *Düngemittel.* Porige Stoffe, wie Torf, Koks, gepulverte Kornähren o. dgl. werden mit Calciumphosphaten mineral. oder organ. Herkunft gemischt, die Mischung, falls sie $CaCO_3$ enthält, mit der zur Umwandlung des letzteren in Gips erforderlichen Menge H_2SO_4 u. dann mit H_3PO_4 behandelt. Das Erzeugnis kann mittels NH_3 enthaltender Gase neutralisiert werden. (**E. P. 253 291** vom 16/4. 1925, ausg. 8/7. 1926.) Kühling.

W. R. Fielding, Fletwood, England, *Düngemittel.* Organ. Stoffe enthaltende Massen, wie Stroh, Torf, Holzmehl, Fisch- oder Knochenmehl, Müll u. dgl., werden mit hygroskop. Düngesalzen, wie K_2CO_3 oder $NaNO_3$ u. „effloreszierenden" Stoffen, wie Na_2CO_3, Na_2SO_4 oder Alaun vermischt. Ton, Calciumverbb. oder Phosphate können außerdem zugefügt werden. (**E. P. 252 039** vom 16/12. 1924, ausg. 14/7. 1926.) Kühl.

Deutsche Gold- & Silber-Scheide-Anstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Saatgutbeize,* dad. gek., daß Cu-Ammonsulfat, Cu-Ammoniumacetat u. $Hg(CN)_2$ oder Stoffe, welche diese Verbb. miteinander zu bilden vermögen, unter Vermeidung der Ausfällung bas. Cu-Salze zusammengebracht werden, zweckmäßig unter Zusatz von NH_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ allein oder zusammen. — Behandelt man z. B. Saatgut während 1 Stde. mit einer 1%ig., Cu-Ammoniumsulfat, Cu-Ammoniumacetat, $Hg(CN)_2$, 25%ig. NH_3 u. $(NH_4)_2CO_3$ enthaltenden Lsg., so wird eine volle Sporenabtötung erzielt, ohne die Keim- u. Triebfähigkeit des Saatgutes zu schädigen. Ein Waschen des Saatgutes nach dem Beizen ist nicht erforderlich, vielmehr kann es ohne Schädigung der Tiere verfüttert werden. Die Ggw. von NH_3 in dem Mittel begünstigt die Ablsg. der Sporen von den Körnern, vermutlich infolge der fettverseifenden u. die Cellulose erweichenden Wrkg. der ammoniakal. Lsg., wodurch eine gute Benetzbarkeit der Kernoberfläche erreicht wird, so daß die Sporen von der Beizfl. völlig umhüllt werden. (**D. R. P. 432 195** Kl. 45l vom 23/11. 1920, ausg. 28/7. 1926.) Schottländer.

Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges., Konstanz i. B., *Saatgutbeize,* gek. durch die Verwendung von Rhodanverbb. bezw. von Mischungen von Rhodanverbb., insbesondere solcher, die Rhodanide mehrerer Metalle, wie von K, Hg, Fe u. Cu, enthalten, oder von Rhodanverbb. enthaltenden Stoffen, gegebenenfalls unter Mitwrkg. anderer desinfizierender Mittel. — Folgende Beispiele sind angegeben: Man fällt $Al_2(SO_4)_3$ aus wss. Lsg. durch eine wss. $Ba(SCN)_2$-Lsg. u. filtriert. — Man löst As_2O_3 u. KSCN in W. — Man fällt in W. gel. Chromalaun mit $Ba(SCN)_2$. — Man versetzt eine 10%ig. $FeCl_3$-Lsg. mit 83%ig. KSCN-Lsg. — Man löst $AgNO_3$ in konz. KSCN- oder NH_4SCN-Lsg. Zur Verwendung als *Saatgutbeize* werden die Lsgg. derart mit W. verd., daß z. B. je 100 g der Lsg. 0,3 Al oder 0,1 g As, oder 0,7 g Cr, oder 0,1 g Hg, oder 0,14 g Fe, oder 0,6 g Ag enthalten. — Man versetzt $Fe(SCN)_3$-Lsg. mit wss. Lsgg. von $Mg(SCN)_2$ u. $Zn(SCN)_2$ u. verd. 100 g der Mischung soweit, daß sie 0,1 g Fe enthält. — Man mischt $Hg(SCN)_2$-Lsg. mit wss. Lsgg. von $Pb(SCN)_2$ u. AgSCN u. verd. mit W. — Man versetzt $Fe(SCN)_3$- mit $Hg(SCN)_2$-Lsg. oder $Al(SCN)_3$- mit $Cr(SCN)_3$-Lsg. u. verd. — Man löst $Hg(NO_3)_2$ unter Zusatz von konz. HNO_3 in W., gibt eine wss. KSCN-Lsg. hinzu, wäscht den Nd. bis zur neutralen Rk. des Filtrats mit W. aus u. löst das $Hg(SCN)_2$ in KSCN-Lsg. Gibt man zu dieser Lsg. noch solche

von $FeCl_3$ u. $Cu(SCN)_2 . KSCN$, so entsteht eine Lsg. von K-Hg-Fe-Cu-Rhodanid. Die Lsgg. können sowohl zum Tauchen als auch Benetzen des Saatgutes dienen. Durch Zusatz von *$KMnO_4$* kann die Desinfektionswrkg. der Rhodanverbb. erhöht werden. Auch Zusätze von *Phenolen, Pyridin* u. dessen *Derivv.* erweisen sich als vorteilhaft. Es ist so die Mitwrkg. von Metallen zur Saatgutbeize möglich, die bisher hierfür noch nicht benutzt wurden, sowie von ungiftigen Metallen, wie Fe. Eine Beeinträchtigung der Keimfähigkeit u. der Keimungskraft findet weder bei Überschreitung der vorgeschriebenen Konzz. noch der Beizdauer statt. (**Oe. P. 100 210** vom 13/12. 1921, ausg. 25/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Egon Romberg, Berlin, *Herstellung eines Mittels zur Vernichtung und Vertreibung von Ratten und Mäusen*, dad. gek., daß ein in Leim eingetauchter Kork in gepulvertem, besonders aus *capsicum frutescens* u. *capsicum baccatum* hergestellten *Cayennepfeffer* gewälzt u. damit bestreut wird. — Das für Menschen u. Haustiere ungefährliche Mittel verursacht den Tod aller mit ihm in Berührung kommender Ratten u. Mäuse innerhalb 1 Monats. (**D. R. P. 432 196** Kl. 45l vom 8/9. 1920, ausg. 27/7. 1926.) SCHOTTL.

Raymond Vidal, Paris, *Herstellung von Reinigungs-, Desinfektions-, sowie fungiciden und insekticiden Mitteln.* Phenole oder phenolhaltige Teeröle werden durch Einw. von Alkoholen in Ggw. von wasserfreiem $ZnCl_2$ u. gasförmiger HCl unter mäßigem Erwärmen in *C-alkylierte Phenole* übergeführt. — Diese C-Alkylphenole werden entweder in wss. Alkali gel. u. die Lsgg. mit wss. Lsgg. von Alkaliseifen der *Ricinusölsäure* oder die freien Phenole mit gewöhnlicher *Seifenlsg., Ricinusöl* u. aromat. *KW-stoffen* oder fl. *Cl-Substitutionsprodd.* des *C*, *CS_2* oder *Tetrahydronaphthalin* gemischt. — Die mit W. verd., beständigen *Emulsionen* finden in der *Textilindustrie*, in der *Färberei*, der *Lohgerberei, Weißgerberei*, zum *Lüstrieren* u. *Appretieren* von *Pelzwerk*, zu *häuslichen Reinigungszwecken*, zum *Reinigen von Anstrichen, Druckwalzen* u. *Lettern*, sowie zur *Vernichtung* von *Schädlingen* aller Art, wie des *Bodens*, der *Pflanzen* oder der *Tiere*, Verwendung. Z. B. wird das durch Einw. von *n-Butylalkohol* auf *o-Kresol* in Ggw. von $ZnCl_2$ u. HCl-Gas erhältliche *n-Butyl-o-kresol* in NaOH 37° Bé. gel. u. die Lsg. mit einer wss. Lsg. des *Na-Salzes* der *Ricinusölsäure* gemischt. — Oder man gibt zu der wss. Lsg. der *Na-Seife* aus *Ricinusöl* freies *n. Butyl-o-kresol* u. setzt zu der Mischung entweder *Petroleum* oder *PAe.*, oder *Gasöl* oder *Vaselinöl, Solaröl* oder *Dekahydronaphthalin.* Die klare Lsg. läßt sich ohne Abscheidung der Bestandteile mit W. verdünnen. — Oder man gibt zu einem Gemisch aus einem *aromat. KW-stoff*, wie *Bzl., Toluol, Xylol, Cymol* oder *Teeröl* u. einer wss. Lsg. von *ricinusölsaurem Na* allmählich *n. Butyl-o-kresol* bis zur klaren Lsg. — Das obige Verf. läßt sich in verschiedenen Richtungen abändern: Man verwendet an Stelle der KW-stoffe *vegetabil.* oder *tier. Öle, Harzöle* oder *Olein.* Bei Verwendung des letzteren setzt man zur Erzielung durchsichtiger Präparate 15 bis 20% NH_3 22° Bé. zu. — Ferner kann man die *C-Alkylphenole* zu konz. Lsgg. von *ricinusölsauren Alkalien* setzen, wodurch gut schäumende Prodd. erhalten werden. — Behandelt man *Ölsäure, Palmitin-* oder *Stearinsäure* mit Alkalihydroxyden oder NH_3 in Ggw. von *C-Alkylphenolen* oder *Phenol* selbst, ferner *Resorcin, Hydrochinon* oder *Orcin*, so werden Prodd. erhalten, die ohne Zusatz von ricinusölsauren Alkalien größere Mengen von *freien Fettsäuren, aliphat., aromat., hydroaromat., Terpen-KW-stoffen*, deren *Cl-Substitutionsprodd.*, *CCl_4* oder *CS_2* zu lösen vermögen u. mit W. mischbar sind. Man trägt z. B. in geschmolzene *Stearinsäure* oder in *Ölsäure* ein *Butylkresol* ein u. verrührt das Gemisch mit wss. NH_3 22° Bé. oder NaOH 37° Bé., wobei es sich erwärmt, verdickt u. in W. ll. wird. Die Prodd. zeigen selbst in Ggw. von Seesalz oder CaO-haltigem W. starke Schaumwrkg. — In dem letzterwähnten Verf. lassen sich die Phenole durch *Alkohole*, wie *CH_3OH, A., Propyl-, i-Propyl-, Butyl-, i-Butyl-, Amyl-, i-Amylalkohol, tert. Butyl-* u. *tert. Amylalkohol, Terpineol* oder *Benzylalkohol*, die hochmolekularen Fettsäuren durch *Oxyfettsäuren* der Reihen $C_nH_{2n}O_3$ u. $C_nH_{2n-2}O_3$ ersetzen. Die Präparate eignen sich außer zu den bereits oben angegebenen Zwecken besonders

zum *Avivieren* von *Schwefelschwarzfärbungen.* — An Stelle der C-Alkylphenole kann man ferner *C-Benzylphenole* oder *-kresole*, oder *Alkalisalze* von *Phenol-* oder *Kresolsulfosäuren* verwenden; des weiteren durch *katalyt. Hydrierung geruchlos* gemachte *Phenole* oder *Kresole.* Vor der Hydrierung müssen die S-haltigen Verbb. durch Oxydation zerstört werden, worauf man im geschlossenen Gefäß unter Rühren u. in Ggw. von Katalysatoren eine zur B. von cyclo-Hexanol oder dessen Homologen unzureichende Menge H_2 auf die rohen Phenole zur Einw. bringt. — Schließlich kann man die Phenole oder Alkohole durch die *Alkalisalze* der 3 *Oxybenzoesäuren* oder der *Oxytoluylsäuren* oder die *freien Säuren* selbst ersetzen. Auch die mit Hilfe dieser Säuren erhältlichen Präparate zeigen mit Meerwasser u. sehr stark CaO-haltigem W. Schaumwrkg. (**F. P. 566 406** vom 8/8. 1922, ausg. 14/2. 1924 u. **F. PP. 27 591** [Zus.-Pat.] vom 30/1. 1923, ausg. 31/7. 1924, **27 779** [Zus.-Pat.] vom 14/2. 1923, ausg. 18/8. 1924, **27 784** [Zus.-Pat.] vom 19/2. 1923, ausg. 18/8. 1924, **28 059** [Zus.-Pat.] vom 10/3. 1923, ausg. 14/1. 1925, **28 060** [**Zus.-Pat.**] vom 15/3. 1923, ausg. 14/1. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Sun Oil Company, Philadelphia, übert. von: **Gellert Alleman**, Swarthmore, Pennsylvania, V. St. A., *Insekticides Mittel*, bestehend aus einem Gemisch des bei der Reinigung von Schmierölen mit NaOH erhältlichen Rückstands mit Rohkresol. — Dieser Rückstand ist in der Hauptsache eine wss. Emulsion von Na-Naphthenaten u. Na-Resinaten sowie freiem mineral. Schmieröl. Man kann aus diesem Rückstand auch die freien Säuren u. Mineralöl durch Zusatz von $7^0/_0$ig. H_2SO_4 abscheiden, von der unteren wss. Schicht, enthaltend gel. Na_2SO_4, abheben u. mit NaOH verseifen. Das Gemisch mit Rohkresol ist in jedem Verhältnis mit W. emulgierbar u. findet so vorzugsweise als *Waschmittel für Schafe* Verwendung, die hierdurch von in der Wolle befindlichem Ungeziefer aller Art befreit werden. Auch als *Spritzmittel für Pflanzen* u. *Bäume* kann das Prod. benutzt werden. (**A. P. 1 591 006** vom 24/3. 1923, ausg. 6/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden (Erfinder: **Dietrich Lammering**, Braunschweig), *Darstellung fungicider Adsorptionsverbindungen* von unl. Cu-Verbb. mit $Al(OH)_3$, 1. dad. gek., daß in W. l. Cu-Salze mit in W. l. Alkalialuminatverbb. umgesetzt werden. — 2. dad. gek., daß nur ein Teil der zur Fällung von unl. Cu-Verbb. nötigen alkal. reagierenden Stoffe durch in W. l. Alkalialuminatverbb. ersetzt wird. — Z. B. wird $CuSO_4$ in W. gel. u. unter Rühren in eine wss. Lsg. von Na-Aluminat techn. gegossen oder umgekehrt die letztere in die Cu-Lsg. — Entfernt man das W. aus der vorstehend erhaltenen *Aufschlämmung* größtenteils durch Filtration, mischt den noch feuchten Nd. innig mit Bolus u. bringt bei gelinder Wärme zur Trockne, so erhält man nach dem Mahlen ein streubares, gut an den Pflanzen haftendes Pulver. — Die Prodd. finden teils als *Spritzbrühen* Verwendung, wobei sie sich infolge unveränderter Schwebefähigkeit sehr lange brauchbar u. infolge der großen Oberfläche der unl. Cu-Verb. hochwirksam erweisen; selbst starke Regengüsse vermögen die eingetrockneten Ndd. nicht wieder von den Pflanzen abzuwaschen, teils als *Naßbeize* für *Saatgut.* Die festen, staubförmigen Prodd. dienen für sich oder mit Talk, Bolus, MgO als *Bestäubungsmittel* u. *Saatguttrockenbeize.* (**D. R. P. 432 399** Kl. 451 vom 9/7. 1924, ausg. 4/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Friedrich Körber, *Über Gegenwartsprobleme der Eisenhüttenkunde.* (Naturwissenschaftliche Monatshefte **5**. 224—33. 1925. Düsseldorf, Sep. v. Vf.) PFLÜCKE.

A. Wagner, *Die Einwirkung der Temperatur im Hochofen auf die Eigenschaften des Roheisens.* Roheisen wurde unter sonst gleichen Bedingungen bei 2 verschiedenen Tempp. erblasen u. die Proben chem., physikal. u. metallogr. untersucht. Dabei konnte ein grundsätzlicher Unterschied der Eigenschaften nicht festgestellt werden. Die Abweichungen der Zus. sind auf das verhältnismäßig starke Temperaturgefälle

in der Windperiode zurückzuführen. Von großem Einfluß ist auch der Wärmeinhalt der Schlacke. (Stahl u. Eisen **46**. 1005—12. Duisburg.) LÜDER.

E. de Loisy, *Über die Geschwindigkeit der Entfernung des Kohlenstoffs im Martinofen.* Bei den üblichen Arbeitsvorgängen im Martinofen, wenn also das Bad mit einer reichlichen Schlackenmenge überdeckt ist, und bei einem Übermaß an Eisenoxyd ist die Geschwindigkeit der Entkohlung in jedem Augenblick proportional zu der im Bad zurückbleibenden C-Menge; dabei bildet nicht die eigentliche Rk. $FeO + C = CO + Fe$ die Erklärung zu der C-Entfernung, sondern das Gesetz der Diffusion des C im metall. Bad bis zur Berührung mit der Schlacke. Dieses Diffusionsgesetz zeigt ebenfalls, daß die Dauer des Prozesses proportional dem Quadrate der Baddicke ist. Diese Regeln sind auch für alle Rkk. zu verstehen, in denen ein Metallbad durch eine überschwimmende, fl. oder gasförmige Phase gefeinert wird, d. h. für die Mehrzahl der metallurg. Feinerungen. (Rev. de Métallurgie **23**. 369 bis 380.) KALPERS.

Maurice Bouffart, *Führung und Überwachung der Martinöfen.* Die Überwachung des Betriebes, die ständig zu erfolgen hat, sollte umfassen die Zus. der durch die Gaserzeuger gelieferten Gase u. die Zus. der verbrannten Abzugsgase. Weiter sind vorzusehen verschiedene Zähler für die Messung der Luft- u. Gasmenge, Pyrometer an den verschiedenen Kammern u. Druckmesser. (Rev. de Métallurgie **23**. 381 bis 389.) KALPERS.

Grenet, *Bemerkungen, die sich auf das Gleichgewichtsdiagramm Eisen-Nickel beziehen. Nichtumkehrbarkeit der krystallinischen Umwandlungen. Fast Grenzzustände in den krystallisierten Körpern.* Vf. bringt eine ergänzende Betrachtung zu seinen Ausführungen (Rev. de Métallurgie **23**. 143; C. **1926**. I. 3274) u. behandelt hauptsächlich das Gleichgewichtsdiagramm zweier Phasen. (Rev. de Métallurgie **23**. 432.) KALPERS.

Albert Sauveur, *Die Theorien der Härtung von Stahl.* I. Mitt. Einer Reihe hervorragender Fachleute wurde ein Fragebogen vorgelegt, dessen Fragen sich erstreckten auf die Natur des *Martensits*, die Ursache seiner Härte, die für seine B. notwendigen Bedingungen, den sich dabei abspielenden Vorgang, den Zustand des Martensits (feste Lsg. von Fe u. C oder von Fe u. Fe_3C), die Rolle der C-Atome oder Carbidmoleküle im Krystallnetz u. auf die Spannungen beim Härten. Die auf diese Fragen eingegangenen Antworten von 23 Metallurgen werden zusammengestellt. (Rev. de Métallurgie **23**. 392—406.) KALPERS.

Léon Dlougatch, *Über die Verwendung von physikalisch heißem Eisen im Konverter.* Vf. tritt der Auffassung von LEPEYTRE (Rev. de Métallurgie **23**. 82; C. **1926**. I. 2960) entgegen, nach der HOLZ als erster auf den Gedanken gekommen ist, zwischen Mischer u. Stahlwerk einen Siemensofen einzuschalten, u. SPRINGORUM als erster die Bedeutung hervorgehoben hat, die in der Verwendung von nur physikal. heißem Eisen im Konverter besteht. Vielmehr gebührt dem Russen D. K. TSCHERNOFF das Verdienst, zuerst auf den Vorteil hingewiesen zu haben, den die Überhitzung des fl. Roheisens vor dem Gießen in den Konverter bietet, während die theoret. Bedeutung dieses Verf. von M. A. PAVLOW erklärt worden ist, dessen Gedanken im Jahre 1908 von GROUME-GRJIMAILO wiederholt wurden. (Rev. de Métallurgie **23**. 390—91.) KALPERS.

E. Houdremont, **H. Kallen** und **K. Thomsen**, *Verfestigung und Rekrystallisation vergüteter Stähle.* Die Verss. erstreckten sich auf den Einfluß des Kaltziehens auf eine Reihe von vergüteten u. verschieden legierten Stählen. Die Verfestigungskurven sowie die Wrkg. des Anlassens nach erfolgter Kaltverformung wurden in Diagrammen dargestellt. (Stahl u. Eisen **46**. 973—76. Krefeld.) LÜDER.

Schenck, *Über die Röstgleichgewichte zwischen Blei, Sauerstoff und Schwefel.* (Vgl. S. 522.) Vf. behandelt zunächst die Dampfdruckverhältnisse des PbS, weist

dann an Hand des Diagrammes $PbO—PbSO_4$ das Vorhandensein von 3 bas. Sulfaten nach. Alle 5 O_2-haltigen Stoffe können sich mit PbS zu metall. Pb u. SO_2 umsetzen, wobei aber gewisse Bedingungen einzuhalten sind. Es können auch bas. Sulfate oder PbO u. SO_2 entstehen. Im ganzen sind 13 Gleichgewichte möglich, von denen 8 oder 9 der Beobachtung zugänglich sind. (Metall u. Erz **23**. 326. Berlin.) LÜDER.

W. Köster, *Ätzfiguren auf Kathodenkupfer als Beispiel zur Bestimmung der Krystallitenorientierung.* Vf. hat an gewöhnlichem u. rekrystallisiertem Elektrolytkupfer Tiefätzungen mit Hilfe von *Ammoniumpersulfat* u. 30% HNO_3 vorgenommen u. nach TAMMANN die Orientierung der Krystallite bestimmt. Der Arbeit sind einige mkr. Bilder beigefügt. (Ztschr. f. Metallkunde **18**. 219—20. Thun [Schweiz].) LÜ.

R. Girard, *Untersuchungen über die Korrosion und das Einrosten von Stahl und Eisen.* II. (I. vgl. S. 1097.) Der untersuchte Stahl besitzt 0,42% C, 0,07% P u. 0,69% Mn, die verschiedenen Fe-Sorten 3,12—3,29% C, davon 2,47—3,02% Graphit, 1,60—3,25% Si, 0,52—0,59% Mn, 0,027—0,079% S, 1,39—1,85% P. Der Angriff erfolgte in luftarmen u. lufthaltigen Lsgg. Beim Angriff durch luftreiches Seew. erhielt man die Werte:

	Stahl	Eisen 1	Eisen 2	Eisen 3
ursprüngliches Gewicht	59,864	67,189	68,761	65,249
endgültiges Gewicht mit Oxyden	58,828	67,375	68,865	65,251
nach dem Putzen	58,250	65,964	67,614	64,088
Gewichtsverlust	1,604	1,224	1,147	1,160
Gewicht der Oxyde	0,578	1,408	1,250	1,162
Anhaftungskoeffizient im Durchschnitt	0,189	0,565 (Eisen 1 u. 2)		

In Abwesenheit von O korrodieren Stahl u. Eisen auf gleiche Weise, dagegen verhalten sie sich verschieden in Ggw. von O; der Stahl wird dabei örtlich u. tief korrodiert, während das Eisen gleichmäßig mit einer Schutzschicht überzogen wird. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich auf das ungleichartige Gefüge des Eisens zurückzuführen. (Rev. de Métallurgie **23**. 407—17.) KALPERS.

A. Müller, *Die Bearbeitbarkeit des Siliciums.* Verss., Si-Al-Legierungen u. reine Si-Stücke bei verschiedenen Tempp. zu deformieren, zeigten die völlige Sprödigkeit des Si, das schon bei geringster Formänderung Sprünge aufwies. (Ztschr. f. Metallkunde **18**. 233—34. Berlin.) LÜDER.

A. Müller, *Das Zustandschaubild Aluminium-Lithium.* Vf. untersuchte das System Al-Li therm. u. mkr. Al nimmt 3,5% Li in fester Lsg. auf, bildet dann die Verb. AlLi mit 20,4% Li. Beide Krystallarten bilden ein Eutektikum mit 7,3% Li u. dem F. 590°. An feuchter Luft bleiben die Al-Li-Mischkrystalle blank, während die Verb. AlLi weiß ausblüht. (Ztschr. f. Metallkunde **18**. 231—32. Berlin.) LÜDER.

Otto Tiedemann, *Zur Erforschung des Systems Aluminium-Zink.* Im Anschluß an eine frühere Veröffentlichung (Ztschr. f. Metallkunde **18**. 19; C. **1926**. I. 2048) berichtet Vf. über Zerreißverss. an einigen Legierungsreihen von Al mit bis zu 20% Zn, die verschiedener Wärmebehandlung ausgesetzt worden waren. Die beobachteten Alterungserscheinungen u. durch Ausglühen erzeugten Festigkeits- u. Dehnungsänderungen ergeben völlige Übereinstimmung mit dem s. Z. aufgestellten Zustandsdiagramm. (Ztschr. f. Metallkunde **18**. 221—23. Berlin.) LÜDER.

K. L. Meißner, *Vergütbare Aluminiumlegierungen.* Vf. bezieht sich auf die Arbeit von KROLL (vgl. S. 640), die den Ersatz des Mg im Duralumin durch andere Metalle behandelt, u. berichtet über eigene Verss. nach dieser Richtung. Auf Grund derselben wendet sich Vf. gegen die Meinung von KROLL, daß ein Ca-Zusatz die günstigste Alterungstemperatur des Duralumins erhöhe. (Metall u. Erz **23**. 356—58. Berlin.) LÜ.

G. Sachs, *Einige Beobachtungen an Aluminium und Aluminiumlegierungen.* Vf. hat *Duralumin* u. *Aludur* in veredeltem u. unveredeltem Zustande röntgenograph.

untersucht u. dabei keinerlei Änderungen des Krystallgitters feststellen können. Weitere Verss. an verdrillten Al-Krystallen ergaben einen wahrscheinlichen Zusammenhang des Rekrystallisationsbestrebens des Al u. der Verkrümmungen des Krystallgitters; dagegen wurde eine Beziehung zwischen Röntgenbild u. Härteänderung (hervorgerufen durch Wärmebehandlung oder Kaltverformung) nicht gefunden. (Ztschr. f. Metallkunde **18**. 209—12. Berlin-Dahlem.) LÜDER.

A. Lennartz und **W. Henninger**, *Mikroskopische Gefügebilder von Duraluminlegierungen.* Vff. haben zwei Duraluminlegierungen in verschiedenen Zuständen mkr. untersucht, wobei mit Hilfe von konz. H_2SO_4 u. HNO_3 geätzt wurde. Die Wrkg. beider Ätzmittel wird eingehend beschrieben. (Ztschr. f. Metallkunde **18**. 213—15. Frankfurt a. M.) LÜDER.

Willi Claus, *Zur Kenntnis der Seigerungserscheinungen bei Kupfer-Zinklegierungen.* Um die Seigerungserscheinungen an Cu-Zn-Legierungen zu studieren, goß Vf. die Schmelzen in ein 1 m hohes Gefäß voll Eiswasser. Es wurde dabei eine interkrystalline Blockseigerung bei Legierungen mit mehr als 35% Cu festgestellt u. die umgekehrte Blockseigerung einer Legierung mit 15% Cu bestätigt. Ferner werden einige Beispiele techn. Legierungen mit 60—70% Cu angeführt, die umgekehrte Blockseigerung zeigen. (Ztschr. f. Metallkunde **18**. 228—30. Meerane [Sachsen].) LÜDER.

G. Sachs, *Zur Analyse des Zerreißversuches.* Vf. zerlegt die Zerreißprobe der Metalle in ihre Einzelvorgänge u. kritisiert diese. (Mitt. Materialprüfungs-Amt Berlin-Dahlem Sonderheft **2**. 114—27. 1926. Berlin.) LÜDER.

H. Malzacher, *Festigkeitsbeanspruchung von Stahlgußstücken beim Schwinden in der Gußform.* Vf. erörtert die Schwindungsbeanspruchung u. die Schwindungskräfte, die beim Gießen auftreten, ihre Folgerungen, u. Hilfsmittel zur Verminderung der Schwindungsbeanspruchung. Zur Erklärung werden Beispiele aus der Praxis herangezogen. (Stahl u. Eisen **46**. 1013—17. Ternitz.) LÜDER.

L. Rostosky und **E. Lüder**, *Über das Löten von Aluminium in den Vereinigten Staaten von Amerika und in Deutschland.* Vff. vergleichen die Entwicklung des Aluminiumlötens in Amerika u. in Deutschland an Hand einer Veröffentlichung des Bureau of Standards u. eigener Verss. Es wird die geringe Korrosionsbeständigkeit der niedrig fließenden Al-Lote erörtert u. erklärt u. das für Deutschland kennzeichnende Bestreben, Al-reiche Lote zu verwenden, behandelt. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Lote u. die besondere Art ihrer Verarbeitung werden mitgeteilt. (Ztschr. f. Metallkunde **18**. 224—27. Berlin.) LÜDER.

Otremba, *Die Wirkung verschiedener Stellmittel auf das Email.* Die „Stellmittel" dienen zur Ansteifung des Emailbreis. Verwendet werden HCl, NaCl, $MgSO_4$, $Na_2B_4O_7$, MgO, entwässerte Na_2CO_3, NH_4Cl, $(NH_4)_2CO_3$, $1^1/_2$ kohlensaures Ammonium, für Grundemail zuweilen $CoCl_2$-Lsg. Der F. muß unterhalb desjenigen der Email liegen. Harmlose Stellmittel sind die flüchtigen Ammoniumsalze u. MgO. Schädlich sind Sulfate, da H_2SO_4 bei höheren Tempp. entweicht. Wahrscheinlich reagiert der Ton mit den Stellmitteln. Die Viscosität des Email bei Zusatz dieser Stellmittel wurde gemessen. Prüfung des Einflusses der Stellmittel im Viscosimeter ist unerläßlich. (Keram. Rdsch. **34**. 506—07.) SALMANG.

A. Apold, Wien, und **H. Fleissner**, Leoben, *Rösten carbonatischer Erze.* Zum Erhitzen des Bodens des gebrauchten Ofens dient Dampf oder Luft, welche frei sind von CO_2, u. zwecks Befreiung von CO_2 vorher durch die Beschickung geleitet sind. (**E. P. 253 305** vom 18/12. 1924, ausg. 15/7. 1926.) KÜHLING.

F. Krupp A.-G. Grusonwerk, Magdeburg-Buckau, *Behandlung von flüchtigen Metalle enthaltende Erzen.* Die Zn, Sn, Pb, As, Sb, Hg oder Bi enthaltenden Erze werden in einem Ofen mit reduzierenden oder anderen Stoffen in solchen Mengen behandelt, daß Oxyde der Metalle entstehen u. die Reagentien werden ganz oder teilweise dem

Erz erst in dem Ofen zugefügt, z. B. durch Einblasen von Anthrazit o. dgl. in die Reaktionszone des Ofens. Die Verflüchtigung kann durch Mitverwendung von Chloriden o. dgl. unterstützt werden. Gegebenenfalls arbeitet man in 2 Öfen, von denen der erste zum Vorerhitzen, der zweite zur Verflüchtigung der Oxyde dient. Die Reduktionsmittel usw. werden dann dem Erz beim Eintritt in den zweiten Ofen zugesetzt. (**E. P. 252 679** vom 6/4. 1926, Auszug veröff. 28/7. 1926. Prior. 26/5. 1925.) KÜHLING.

H. G. E. Cornelius, Stockholm, *Metalle und Legierungen.* Fein verteilte oxyd. Erze werden mit einer zur völligen Red. nicht ausreichenden Menge eines kohlenstoffhaltigen Stoffes innig gemischt, zu Stücken gepreßt u. im elektr. Ofen erhitzt. Die Schlacke wird durch geeignete Zusätze zähfl. erhalten bezw. ihre elektr. Leitfähigkeit verringert, in ihr enthaltene Metalloxyde werden mittels Ferrosilicium o. dgl. vor dem Abziehen reduziert. Gegen Ende des Vorganges können die Elektroden zwecks Temperaturerhöhung in die Schlacke eingetaucht werden. Die völlige Red. des ausgeschmolzenen Metalls erfolgt während oder nach dem Ablassen mittels Ferromangan oder ähnlicher Zusätze von niedrigem Gehalt an C. (**E. P. 252 017** vom 10/5. 1926, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 11/5. 1925.) KÜHLING.

E. G. T. Gustafsson, Stockholm, *Metallbearbeitung.* Um bei Metallschmelzen oder bei der Metallerzeugung durch Red. von Erzen den Boden des verwendeten *elektr. Ofens* zu schützen, wird dieser vor Beginn des Schmelzvorgangs bezw. der Red. mit fl. Schlacke bedeckt, welche früheren Schmelz- bezw. Reduktionsvorgängen entstammt. Zur Trennung von Metall u. Schlacke können beide aus dem Ofen in einen Kessel entleert u. die Schlacke durch einen Überlauf in den Ofen zurückgeführt werden, wobei sie gegebenenfalls durch Stromzuleitung fl. gehalten bezw. wieder verflüssigt wird. (**E. P. 252 162** vom 11/5. 1926, Auszug veröff. 21/7. 1926. Prior. 16/5. 1925.) KÜHL.

H. G. E. Cornelius, Stockholm, *Eisen und Eisenlegierungen mit geringem Gehalt an Kohlenstoff und Gasen.* Fein verteiltes Eisenerz wird mit gleichfalls fein verteiltem kohlenstoffhaltigem Stoff u. gegebenenfalls anderen Reduktionsmitteln u. desoxydierenden u. entgasenden Mitteln, wie V oder Ti vermischt, zu Stücken gepreßt u. im elektr. Ofen geschmolzen. Zwecks Erzielung einer sauren Schlacke wird der Beschickung Quarz oder Sand zugesetzt. Enthält das Erz aber P oder Schwefel oder beide, so wird durch Zusatz von CaO, Dolomit o. dgl. auf bas. Schlacke hingearbeitet. Das von der Schlacke getrennte Fe wird mit einer oxydierenden Schlacke behandelt. Die bei Mitverwendung von V dieses großenteils enthaltende Schlacke wird gegebenenfalls mit Kohle, Ferrosilicium, Al o. dgl. gemischt, zu Stücken gepreßt u. bei Ggw. von reinem Fe geschmolzen, wobei eine Eisenvanadiumlegierung entsteht. (**E. P. 252 677** vom 26/3. 1926, Auszug veröff. 28/7. 1926. Prior. 26/5. 1925.) KÜHLING.

M. Frankl, Augsburg, *Eisen und Stahl aus Abfällen.* Drehspäne werden in einem sauren Ofen mittels Gase, welche durch Leiten sauerstoffreicher Luft über glühende Kohlen erzeugt werden, u. Stahlabfälle in einem bas. Ofen durch mittels sauerstoffreicher Luft verbrannte Gase geschmolzen. Nach Abziehen der sauren Schlacke wird der geschmolzene Stahl dem geschmolzenen Fe beigemischt u. mittels der bas. Schlacke entschwefelt. (**E. P. 252 708** vom 19/5. 1926, Auszug veröff. 28/7. 1926. Prior. 29/5. 1925.) KÜHLING.

F. G. Martin, Higher Bebington, und **A. T. Wall**, Oxton, England, *Behandlung von Stahlplatten.* Die aus Stahl, der 0,15—0,3% C enthält, hergestellten Platten werden auf Tempp. von 800—900° erhitzt u. dann mittels kräftiger Luftströme oder durch Eintauchen in Öl oder W. rasch abgekühlt. (**E. P. 252 420** vom 26/1. 1925, ausg. 24/6. 1926.) KÜHLING.

New Jersey Zinc Co., New York, übert. von: **G. T. Mahler**, **E. C. Handwerk** und **E. H. Bunce**, Palmerton, V. St. A., *Kondensieren von Metalldämpfen.* Die in einer senkrechten, innerhalb eines elektr. Ofens befindlichen Retorte entwickelten Metall-, besonders *Zink*dämpfe werden durch eine Öffnung in der Decke der Retorte

in einen zylindr. Verdichter geführt u. dort über eine Schicht geschmolzenen Metalles (Zn) geleitet, welche an den Wänden des Verdichters erzeugt wird. Das verdichtete Metall sammelt sich am Boden der Vorr. (**E. P. 251 985** vom 1/5. 1926, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 5/5. 1925.) KÜHLING.

Th. Goldschmidt A.-G., Essen-Ruhr, *Gewinnung von Metallen aus Schlacken, Legierungen u. dgl.*, welche Ferrosilicium enthalten. Die geschmolzenen Rohstoffe werden mit Metallen gemischt, welche mit den zu gewinnenden Metallen Legierungen bilden. Z. B. gewinnt man *Sn* mittels Pb, Bi, Cd, Tl oder einer Mischung dieser Metalle. (**E. P. 251 268** vom 16/4. 1926, Auszug veröff. 7/7. 1926. Prior. 23/4. 1925.) KÜHL.

G. E. Heyl, Westminster, *Wiedergewinnen von Zinn.* Zinngegenstände werden innerhalb eines Heizkanals auf einem Kettenrost, der in Form eines endlosen Bandes geführt wird, ausgeschmolzen. Das leicht schmelzbare Sn u. das Lot werden zu e i n e m Förderband u. die nicht geschmolzenen Anteile zu einem zweiten Förderband geführt. (**E. P. 252 629** vom 24/11. 1925, ausg. 24/6. 1926.) KÜHLING.

Metals Production Ltd., **J. C. Moulden** und **B. Taplin**, London, *Aufbereitung oxydischer Kupfererze.* Die Erze werden auf Tempp. von etwa 700° erhitzt, mit Kohle u. einem Alkali- oder Erdalkalichlorid, vorzugsweise NaCl oder $CaCl_2$ gemischt, u. die Mischung bei 500—700°, z. B. im Drehrohrofen geglüht, wobei metall. Cu entsteht, das mittels ammoniakal. Fll., durch Windsichtung oder durch Schlämmen gewonnen wird. Bas. Bestandteile der Erze sind vor der Red. zu entfernen oder zu neutralisieren. (**E. P. 250 991** vom 29/10. 1924, ausg. 20/5. 1926.) KÜHLING.

H. Dolter, Limoges, *Aluminium.* Zwecks elektrolyt. Gewinnung von Al wird ein aus einer geschmolzenen Mischung von Kryolith, Flußspat u. Al_2O_3 bestehender Elektrolyt verwendet, welchem Aluminiumcarbid, vorzugsweise je 1 Mol. auf 2 Moll. Al_2O_3 zugesetzt ist. Es können an Stelle der üblichen Kohleanoden solche von Aluminiumcarbid oder einer gepreßten u. geglühten Mischung von Aluminiumcarbid u. Kohle benutzt werden. (**E. P. 251 641** vom 28/4. 1926, Auszug veröff. 7/7. 1926. Prior. 4/5. 1925.) KÜHLING.

A. W. Gregory, Greenwich, *Gewinnung von Titan, Wolfram und Tantal aus eisenhaltigen Erzen.* Die Erze werden zunächst bei möglichst niederer Temp. einer reduzierenden Behandlung unterworfen, wobei Eisenverbb. in fein verteiltes Metall übergehen, das mittels verd. Säure entfernt wird. Der Rückstand wird mit Kohle u. einem Alkalisalz, z. B. Na_2CO_3, im geschlossenen Gefäß oder einer neutralen oder reduzierenden Atm. zu heller Rotglut erhitzt, das Erzeugnis mit verd. H_2SO_4 ausgezogen u. die Lsg. in üblicher Weise aufgearbeitet. (**E. P. 251 527** vom 20/10. 1925, ausg. 7/7. 1926.) KÜHLING.

Gewerkschaft Wallram Abteilung Metallwerke, **H. Voigtländer** und **O. Kaufels**, Essen, *Aluminothermische Gewinnung hochschmelzender Metalle.* Die Oxyde des *W, Mo, U, Ti, Cr* u. dgl. werden vor der aluminotherm. Behandlung der Einw. anderer, z. B. gasförmiger Reduktionsmittel ausgesetzt, oder bei Ggw. von Kontaktstoffen (andere Metalloxyde oder Metalle) aluminotherm. reduziert oder es wird das fein verteilte, z. B. zerstäubte Gemisch von Metalloxyd u. Reduktionsmittel im Gegenstrom mittels h. Gase erhitzt. (**E. P. 253 161** vom 7/2. 1925, ausg. 8/7. 1926.) KÜHLING.

General Electric Co., Ltd., London, übert. von: **Patent Treuhand Ges. für elektrische Glühlampen**, Berlin, *Harte Legierungen.* Wolframpulver wird bei 1050° in einem Strom von Leuchtgas oder von durch Bzl. geleitetem H_2 erhitzt, bis ein ungefähr 6,12% C enthaltendes Carbid entstanden ist, letzteres mit 10—20% Fe, Ni, Co o. dgl. gemischt, die Mischung gepreßt u. bis zum schwachen Sintern erhitzt. (**E. P. 251 929** vom 2/9. 1925, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 7/5. 1925.) KÜHLING.

O. von Rosthorn, Wiener Neustadt, *Legierungen.* Geschmolzenes Cu wird mittels einer Cu-Cd-Legierung desoxydiert u. zu der M. eine Cu, Mg u. Cd enthaltende Legierung gegeben. (**E. P. 251 906** vom 19/1. 1926, ausg. 3/6. 1926.) KÜHLING.

New Jersey Zinc Co., New York, übert. von: **W. M. Peirce** und **E. A. Anderson**, Palmerton, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus mindestens 85% Zn, bis zu 0,3% Mg u. 1—15% anderer Metalle, wie Al u. Cu, z. B. aus 4% Al, 3% Cu, 0,1% Mg u. Zn. (**E. P. 252 020** vom 10/5. 1926, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 11/5. 1925.) KÜHL.

P. Berthelemy und **H. de Montby**, Paris, *Legierungen*. Cu, Mn, FeSi, W, Mg u. gegebenenfalls Cd oder Na werden mit etwas Al in einem mit einer Mischung von Kohlepulver, CaF_2, Mg u. As_2O_3 beschicktem, mit MgO ausgekleidetem Tiegel zusammengeschmolzen u. die Schmelze zu der für sich geschmolzenen Hauptmenge des Al gegeben. Das Mg u. das Cd oder Na können auch erst nach der Zugabe der Cu-haltigen Legierung zu der Hauptmenge des Al beigefügt werden, während die Mischung nicht mehr als 725° w. ist. (**E. P. 252 028** vom 11/5. 1926, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 11/5. 1925.) KÜHLING.

W. S. Smith, Newton Poppleford, und **H. J. Garnett**, Sevenoaks, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus 58—65% Fe, 30—33% Ni u. 2—6% Cu, gegebenenfalls 1% Ni u. bis zu 3% Cr, V, W, Mo, Si, Al oder Ti. Die Legierungen, welche frei von C sein sollen, werden in einer Atm. von N bei 850—930° geglüht u., ebenfalls in einer Atm. von N abgekühlt. Sie sind besonders zur Herst. von Drähten u. dgl. für Fernsprechanlagen geeignet. (**E. P. 252 074** vom 17/2. 1925, ausg. 10/6. 1926.) KÜHLING.

Metallbank und Metallurgische Ges., A.-G., Frankfurt a. M., *Legierungen*. Im elektr. Ofen werden zunächst carbidfreie Legierungen von Al u. Si mit einem Gehalt von 34—47% Si erschmolzen u. diese mit größeren Mengen von Al legiert, um Legierungen von üblichem Gehalt an Si zu gewinnen. Kleine Mengen von Cu oder anderen Metallen können beigefügt werden. (**E. P. 252 160** vom 10/5. 1926, Auszug veröff. 21/7. 1926. Prior. 12/5. 1925.) KÜHLING.

A. Passalacqua, Paris, *Verbinden von Aluminium*. Auf die mittels Gebläses erhitzten Al-Stücke wird eine Legierung von Al, Sn, Zn, Bi, Cd, Mn, Mg u. Co oder von Sn, Sb, Zn, Al, Mg, Pb, Na, P u. Cu geblasen. (**E. P. 252 374** vom 18/5. 1926, Auszug veröff. 28/7. 1926. Prior. 23/5. 1925.) KÜHLING.

S. Daniels und **A. C. Zimmerman**, Dayton, und **J. A. Watson**, Catonsville, V. St. A., *Behandeln von Metallen und Legierungen*. Al, Mg, deren Legierungen, sowie andere Metalle werden, gegebenenfalls nach vorherigem Erhitzen mit Alkalisilicatlsg. behandelt u. mit der anhaftenden Lsg. auf mehr als 100° betragende Tempp. erhitzt. Die Metalle werden durch diese Behandlung flüssigkeitsdicht u. beständig gegen zerstörende Einflüsse. (**E. P. 252 070** vom 16/2. 1925, ausg. 10/6. 1926.) KÜHLING.

F. A. Neher, Edmonton, Kanada, *Metallhärtungsbad*, bestehend aus einer wss. Lsg. von Na_2SO_4, Ferrocyanalkali, Alkalicyanid u. NaCl. (**E. P. 253 016** vom 4/1. 1926, ausg. 1/7. 1926.) KÜHLING.

Wilhelm Schuen, Mertendorf b. Naumburg a. S., *Masse zur Herstellung von Dauerformen*, dad. gek., daß man als Formmasse Eisen- oder Stahlspäne, welche mit Zn, Al, Ferrosilicium oder Mischungen dieser Metalle überzogen sind, mit Zement gemischt benutzt. — Die M. erhält nach dem Abbinden eine solche Festigkeit, daß die Formen das Abgießen vieler Stücke aushalten. (**D. R. P. 432 181** Kl. 31c vom 29/4. 1925, ausg. 28/7. 1926.) OELKER.

Waterproofing Co., Ltd., Barrhead, England, und **T. N. Thomson**, *Überziehen von Metallplatten*. Die Platten werden mittels Säure gebeizt, die Säure neutralisiert, die Platten gewaschen, getrocknet u. unter Durchziehen durch Walzen eine aus Holzmehl, Kreide, Farbstoff, Leinöl u. einem Trockenmittel bestehende Mischung aufgepreßt u. gegebenenfalls gemustert. (**E. P. 252 257** vom 23/2. 1925, ausg. 17/6. 1926.) KÜHL.

R. Blumrich, Reichenberg, Tschechoslovakei, *Flußmittel für Lötungen*, besonders von Al, bestehend aus einer Mischung von 16 Teilen Boraxpulver, 3 Teilen Schwefelblumen u. 2,5 Teilen gepulvertem CaO. Die Mischung wird mit der gleichen Menge gepulvertem Carmin versetzt. (**E. P. 253 010** vom 19/12. 1925, ausg. 1/7. 1926.) KÜHL.

R. A. Auger, London, *Emaillieren von Messinggegenständen*, besonders von Wasserhähnen. Die Gegenstände werden zunächst elektrolyt. mit einem sehr dünnen Belag von Kupfer versehen, bei 900° geglüht, langsam abgekühlt, dann in üblicher Weise emailliert u. wieder langsam abgekühlt. (**E. P. 251 327** vom 27/1. 1925, ausg. 27/5. 1926.) KÜHLING.

Metropolitan-Vickers Electrical Co., Ltd., und **E. A. Ollard**, London, *Elektrolytische Erzeugung von Nickelbelägen*. Während der Elektrolyse wird ein Strom von ozonisierter Luft oder ozonisiertem O_2 durch den Elektrolyten geleitet. Der Gehalt des Stromes an O_3 soll ziemlich hoch u. er soll prakt. frei von Stickoxyden sein. (**E. P. 251 010** vom 21/1. 1925, ausg. 20/5. 1926.) KÜHLING.

J. von Bosse, K. Richter, K. Lauch und **Siegelberg & Koch**, Leipzig, *Metallisieren organischer Stoffe*. Baumwolle, Wolle, Seide, Kunstseide u. dgl. werden im Vakuum der Einw. von Kathodenstrahlen ausgesetzt, wobei die Kathoden aus dem Metall bestehen, mit dem die organ. Stoffe beladen werden sollen. Bei Vergoldungen können die Kathoden aus elektr. vergoldetem Cu bestehen. Die Kathoden können als Röhren ausgebildet sein, durch welche Kühlwasser geleitet wird. (**E. P. 252 710** vom 20/5. 1926, Auszug veröff. 28/7. 1926. Prior. 27/5. 1925.) KÜHLING.

James H. Gravell, Elkins Park, Pennsylvan., *Rostschutz*. Man überzieht die zu schützende Metallfläche mit einem Gemisch von H_3PO_4 u. einem Schwimmöl (Kiefernöl) u. gegebenenfalls einem Alkohol (Butylalkohol). (**A. P. 1 592102** vom 20/1. 1923, ausg. 13/7. 1926.) KAUSCH.

IX. Organische Präparate.

J. Mc Lang, *Vanillinfabrikation. Gewinnung aus Guajacol.* Beschreibung der Verff. von GEIGY u. GASSNER. (Chem. Trade Journ. **79**. 35—36.) LINDENBAUM.

Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges., übert. von: **Erich Krause** und **Koloman Roka**, Konstanz i. B., *Verfahren zum Chlorieren gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe*. Man behandelt CH_4 oder dessen Homologen mit Cl_2 in Ggw. von O_2 oder diesen enthaltenden Gasen bei 300—650°, mit oder ohne Zusatz von Cl_2-Überträgern, wobei die Mengen des O_2 u. die Strömungsgeschwindigkeit der Gase so geregelt wird, daß unerwünschte Oxydationen der KW-stoffe vermieden werden. — Als Katalysatoren eignen sich Metallhalogenide, wie $CuCl_2$, $FeCl_3$, $TlCl_3$, Chloride der alkal. Erden u. seltenen Erden, ferner Tierkohle u. akt. Kohle. Das Verf. bietet den Vorteil, daß, ohne Nebenrkk. wie Oxydationen der KW-stoffe, Abscheidung von C, oder Explosionen, daß Cl_2 ausschließlich in organ. Cl-Verbb. umgewandelt wird. Bei Verwendung von CH_4 verläuft die Rk. im Sinne der Gleichung: $2CH_4 + Cl_2 + {}^1/_2O_2 = 2CH_3Cl + H_2O$. Das hierbei entstandene W. dient gleichzeitig als Verdünnungsmittel u. verhindert Explosionen. Man kann dem Gasgemisch auch von vornherein Verdünnungsmittel, wie überhitzten Dampf oder HCl, zusetzen. Die bei der Oxydation des aus den KW-stoffen abgespaltenen H_2 zu W. entstehende Wärme kann gleichzeitig für die Chlorierung nutzbar gemacht werden. Folgende Beispiele sind angegeben: In ein Rohr von 30 mm innerem Durchmesser u. 60 cm heizbarer Länge, das mit $CuCl_2$ imprägnierte Schamottestückchen enthält, werden im Verlauf 1 Stde. bei 450—500° 25 l *CH_4*, 31 l *Luft* u. 6 l *Cl_2* eingeleitet. Hierbei werden 93% des Cl_2 in *Cl-Substitutionsprodd.* des *CH_4* umgewandelt. — Bei Verwendung von 13 l *CH_4*, 6 l Cl_2 u. 22 l *Luft* unter sonst gleichen Bedingungen werden 89% des Cl_2 zur B. von *Cl-Verbb.* verbraucht. — Beschickt man ein Rohr von 30 mm innerem Durchmesser in einer Länge von 60 cm mit gewöhnlichen Schamottestückchen u. den übrigen Teil mit solchen, die mit $CuCl_2$ getränkt sind, leitet im Verlauf von 1 Stde. ein Gemisch von 25 l CH_4 u. 6 l Cl_2 derart ein, daß das Gasgemisch zunächst durch den mit den einfachen Schamottestückchen gefüllten Rohrteil streicht u. führt dann, ebenfalls während 1 Stde. an der Berührungsstelle der nicht imprägnierten u. der impräg-

nierten Schamottestückchen 28 l Luft ein, wobei die Temp. des ersten Rohrteiles bei 360°, die des zweiten bei ca. 450—500° gehalten wird, so werden 95% des eingeführten Cl_2 in Cl-Substitutionsprodd. umgewandelt. — 88% des eingeführten Cl_2 gehen in *Cl-Verbb.* über, wenn man unter sonst gleichen Bedingungen, wie vorstehend, 12 l *CH_4*, 6 l Cl_2, ca. 25 l *Dampf* u. zuletzt 25 l *Luft* verwendet. (**A. P. 1 591 984** vom 4/6. 1924, ausg. 13/7. 1926. D. Prior. 15/11. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Standard Development Company, Delaware, übert. von: **Carl O. Johns**, Roselle, New Jersey, V. St A., *Reinigung von Isopropylalkohol.* Der rohe Isopropylalkohol wird mit akt. Kohle, die mit O_2 beladen ist, erhitzt u. der alsdann geruchlos gewordene Isopropylalkohol abdest. — Zur Herst. der akt. Kohle wird Holzkohle bis zur Rotglut erhitzt u. hierauf in einem Rohr mit O_2 behandelt, der hierbei von der Kohle absorbiert wird. Man setzt von dieser Kohle bis zu 5%, zweckmäßig 1%, zu dem rohen Alkohol u. erhitzt am Rückflußkühler oder im Autoklaven $^1/_4$—1 Stde., worauf der reine *Isopropylalkohol* abdest. u. kondensiert wird. Es gelingt so, die dem rohen Isopropylalkohol aus Propylen hartnäckig anhaftenden Spuren von riechenden Verunreinigungen, vermutlich komplexe S-Verbb., restlos zu beseitigen. (**A. P. 1 593 304** vom 17/8. 1921, ausg. 20/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Établissements Poulenc Frères, Paris, und **Carl Joseph Oechslin**, Ablon s. S., *Herstellung von Alkyloxalkyl- und Dioxalkylarsinsäuren.* Man läßt Alkyl- oder Oxalkylhalogenide auf die Na-Salze von Oxalkyl- bezw. Alkylarsinen einwirken. — Z. B. wird eine wss. Lsg. von *monomethylarsinsaurem Na* mit SO_2 bei 45° reduziert u. mit NaOH 36° Bé. neutralisiert. In die Lsg. läßt man *Glykolchlorhydrin* bei 30° einfließen, rührt 6—8 Stdn., säuert mit H_2SO_4 an, dampft im Vakuum ein, extrahiert den Rückstand mit h. A. u. läßt die alkoh. Lsg. krystallisieren, bezw. fällt mit Aceton oder Ä. die *Methyloxäthylarsinsäure,* $(CH_3)\cdot(CH_2[OH]\cdot CH_2)\cdot AsO_2H$, zwischen 80—103° erweichende Krystalle, sll. in W., CH_3OH, h. A., zl. in k. A., wl. in Ä., Aceton u. Bzn., bildet in W. ll. Salze, aus. — Dieselbe Säure erhält man auch aus dem Na-Salz des *Oxäthylarsins* u. *CH_3J.* — Durch Einw. von *Glykolbromhydrin* auf das *Na-Salz* des *Oxäthylarsins* entsteht die *Dioxäthylarsinsäure,* $(OH\cdot CH_2\cdot CH_2)_2AsO_2H$, Ba-Salz schwach hygroskop. Krystalle, l. in A., sll. in W. u. CH_3OH, unl. in Aceton u. Ä. — Behandelt man das Na-Salz des *Oxäthylarsins* mit *Allylbromid* bei 60°, so erhält man die *Allyloxäthylarsinsäure,* nur wenig krystallisierender Sirup; *Ba-Salz* schwach hygroskop. Krystalle, sll. in W. u. CH_3OH, l. in A., unl. in Aceton u. Ä., die wss. Lsg. wird durch H_2S nicht gefällt. (**F. P. 585 970** vom 15/11. 1923, ausg. 12/3. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Nikolaus Moskovits, Budapest, *Verfahren zur Gewinnung von Aceton und anderen Produkten durch Vergärung von kohlenhydrathaltigen Stoffen* mittels acetonerzeugender Gärungserreger in geschlossenen Gefäßen, 1. dad. gek., daß die Vergärung in denselben Gefäßen erfolgt, in welchen die Dämpfung der Rohstoffe u. die Vorbereitung der Maische stattfand. — 2. dad. gek., daß das gemeinsame Dampf- u. Gärgefäß bezw. die Gefäße nach erfolgter Dämpfung mit einem unter Druck stehenden, die Gärung nicht hindernden Gase enthaltenden Gasbehälter verbunden werden, wobei diese Gase in die Gärgefäße in demselben Maße eintreten, in dem der beim Dämpfen herrschende Druck zufolge Abkühlung der Maische sinkt, wodurch das Eindringen der äußeren, fremde Organismen enthaltenden Luft in die Gärbottiche sowohl vor als während der Gärung verhindert wird. — Als sterile Gase eignen sich Luft, O_2, N_2 oder NH_3. Die sonstige Ausführung der Gärung erfolgt in der für die Gewinnung von *Aceton* durch Vergären kohlenhydrathaltiger Stoffe, wie *Kartoffeln, Mais* u. dgl., mit z. B. dem *Bacillus macerans,* üblichen Weise. Der Maische können indifferente Stoffe, wie Asbest, Filtrierpapier, Biertreber, Kartoffelschalen, Stroh, Häcksel, ferner N-reiche organ. Nährstoffe, wie Preßhefe, Hefeextrakt, Malzkeime, zugesetzt werden. Ebenso kann man beim Sterilisieren der Maische Säuren zusetzen. (**Oe. P. 102 927** vom 6/3. 1922, ausg. 25/3. 1926.) SCHOTTL.

Edmund C. Missbach, Berkeley, California, V. St. A., *Herstellung von Alkalimetallxanthogenaten.* Man behandelt eine k. Lsg. von äquimolekularen Mengen CS_2 u. eines wasserfreien einwertigen Alkohols mit 1 Mol. eines nahezu wasserfreien, gemahlenen u. gepulverten Alkalihydroxyds unter Rühren. — Zweckmäßig wird das Alkalihydroxyd ganz allmählich in die Lsg. eingetragen. Man erhält so unmittelbar die festen, lediglich Krystallwasser enthaltenden Alkalimetallxanthogenate ohne Mutterlauge u. B. von Alkalitrithiocarbonat als Nebenprod. Beispiele für die Herst. von *Natrium-* u. *Kaliumäthylxanthogenat,* sowie der entsprechenden *Alkalimetallmethylxanthogenate* aus denat. *absol. A.* bezw. *CH_3OH* sind angegeben. (**A. P. 1 591 723** vom 1/6. 1925, ausg. 6/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

E. Merck (Erfinder: **Wilhelm Krauß**), Darmstadt, *Darstellung von primären und sekundären aromatischen Aminen,* darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 407487 u. des D. R. P. 417926 [Zus.-Pat.]; C. **1926**. I. 226 sek. oder tert. Amine der allgemeinen Formel: Aryl·N(R)·(R_1), worin R = H, einen Alkyl- oder Benzylrest, R_2 einen Benzyl- oder substituierten Benzylrest bedeutet, mit H_2 in Ggw. von Metallkatalysatoren behandelt. — Z. B. wird mit A. versetztes *N-Äthylbenzylanilin* bei Ggw. von Pd-Kohle mit H_2 geschüttelt, wobei genau 1 Mol. des letzteren aufgenommen wird. Bei der Aufarbeitung wird *Toluol* u. *N-Äthylanilin* abgeschieden. Die Spaltung verläuft quantitativ. — In gleicher Weise lassen sich folgende Amine spalten: *N-Methylbenzylanilin* in *N-Monomethylanilin* u. *Toluol,* — *Benzylanilin* in *Anilin* u. Toluol, — *Dibenzylanilin* in *Anilin* u. 2 Moll *Toluol,* — *N-3,4-Methylendioxybenzylanilin* in *Anilin* u. *3,4-Methylendioxy-1-methylbenzol,* — sowie *N-2-Oxybenzylanilin* in *o-Kresol* u. *Anilin.* (**D. R. P. 432 151** Kl. 12q vom 21/8. 1924, ausg. 24/7. 1926. **Zus. zu D. R. P. 407 487; C. 1925. I. 1808.**) SCHOTTLÄNDER.

Dow Chemical Company, übert. von: **Ivan F. Harlow** und **Edgar C. Britton**, Midland, Michigan, V. St. A., *Herstellung von β-Phenyläthylalkohol.* Eine mit Bzl., Toluol oder Xylol versetzte äth. Lsg. von *Benzolmagnesiumhalogenid* wird unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt u. zu der rückfließenden Lsg. allmählich gasförmiges oder fl. *Äthylenoxyd* gegeben. — Nach Beendigung der Umsetzung wird abgekühlt u. durch Zugabe verd. Mineralsäure zu dem Reaktionsgemisch der *Phenyläthylalkohol* abgeschieden. Arbeitet man bei Zugabe des Äthylenoxyds bei gewöhnlicher Temp. u. zers. dann mit W., so entsteht als Hauptprod. *Glykolhalogenhydrin,* was durch die obige Arbeitsweise vermieden werden kann. (**A. P. 1 591 125** vom 4/2. 1924, ausg. 6/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Mathieson Alkali Works, New York, übert. von: **Fritz E. Stockelbach**, Douglaston, Queens Borough, New York, V. St. A., *Herstellung von Benzoesäure aus Benzotrichlorid.* Man gibt das Benzotrichlorid langsam u. in kleinen Anteilen zu einer 90° h. wss. Suspension von $CaCO_3$, dest. die flüchtigen Verunreinigungen ab u. fällt die Benzoesäure aus der Ca-Benzoatlsg. durch eine Mineralsäure aus. — Die abfiltrierte *Benzoesäure* wird in üblicher Weise durch Krystallisation oder Sublimation gereinigt u. enthält nur Spuren Cl_2 u. anderer organ. Verbb. (**A. P. 1 591 245** vom 26/5. 1921, ausg. 6/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Harry D. Gibbs**, Penns Grove, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Phthalsäureanhydrid.* Man leitet ein Gemisch von Luft u. Methylnaphthalin bezw. diesem u. Naphthalin unter 2—4 at. Druck bei 300—650° über V- oder Mo-Oxyd enthaltende Katalysatormassen. — Man verdampft z. B. *Methylnaphthalin* oder *Rohnaphthalin,* das beträchtliche Mengen des ersteren enthält, in einem *Luftstrom* in einem solchen Mengenverhältnis, daß der O_2 der Luft das Doppelte der zur Oxydation der KW-stoffe theoret. erforderlichen Menge beträgt u. leitet dies Gemenge bei ca. 400° unter 2—4 at. Druck über, durch oder in eine V-Oxyd enthaltende Katalysatormasse. Die Abscheidung des *Phthalsäureanhydrids* neben *Naphthalsäureanhydrid* u. *Benzoesäure* aus dem austretenden

Gasstrom erfolgt in üblicher Weise durch fraktionierte Kondensation. (**A. P. 1 591 619** vom 30/10. 1920, ausg. 6/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

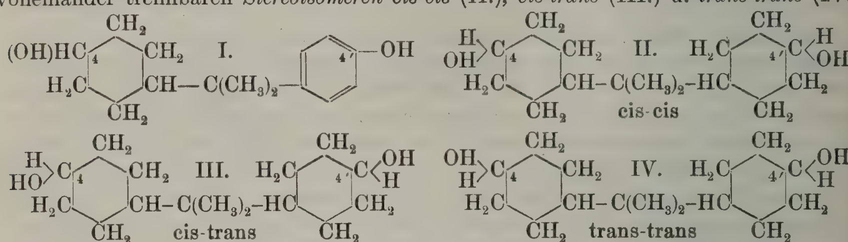
Salo Rosenzweig, Wien, und **Helmut Legerlotz**, Berlin, *Darstellung von Carbonsäureestern mehrwertiger, halogenierter Alkohole*, dad. gek., daß man auf ein Gemisch eines mehrwertigen Alkohols u. einer Carbonsäure trockenen Halogenwasserstoff bei geeigneten Tempp. einwirken läßt. — Z. B. wird in ein Gemisch von *p-Acetylaminobenzoesäure* u. *Glykol* während mehrerer Stdn. bei 110—120° trockenes HCl-Gas eingeleitet u. das gebildete *Äthylenchlorhydrin* abdest. Gießt man den Rückstand in überschüssige Na_2CO_3-Lsg., so fällt der *p-Aminobenzoesäure-β-chloräthylester*, $C_6H_4(NH_2)^1\cdot(CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Cl)^4$ krystallin. aus. Aus verd. A. Blättchen, F. 85—86°. — Analog erhält man aus *p-Nitrobenzoesäure*, *Glykol* u. HCl-Gas bei 100—110° den *p-Nitrobenzoesäure-β-chloräthylester*, aus verd. A. Krystalle, F. 54—55°. — Leitet man in ein Gemisch gleicher Teile wasserfreien *Glycerins* u. *Eg.* bei 140—160° trockenen HBr, unter gleichzeitigem Abdest. des gebildeten Esters, behandelt das Destillat mit verd. Na_2CO_3-Lsg., trocknet das ausgeschiedene Öl mit $CaCl_2$ u. dest. im Vakuum, so gewinnt man das *Monoacetat des Monobromhydrins*, $Br\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2O\cdot CO\cdot CH_3$, Öl, $Kp._{100}$ 172 bis 174°. Das Verf. ermöglicht die glatte Darst. der auf anderen Wegen oft schwierig u. mit mäßigen Ausbeuten erhältlichen, als Zwischenprodd. für die Herst. techn. wertvoller Stoffe wichtigen Carbonsäurehalogenalkylester. (**Oe. P. 101 671** vom 9/11. 1923, ausg. 25/11. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik vormals Sandoz, Basel (Schweiz), *Herstellung von Ureiden hexahydrierter aromatischer oder fett-aromatischer Carbonsäuren.* Diese Carbonsäuren bezw. deren in der α-Stellung zur CO_2H-Gruppe monobromsubstituierten Derivv. werden nach den üblichen Methoden durch Einw. von Harnstoff in die Ureide übergeführt. — Man kann entweder von den freien Carbonsäuren oder deren Nitrilen, Estern, Amiden oder Chloriden ausgehen. Z. B. wird 1 Mol. *Hexahydrobenzoesäurechlorid*, $Kp._{15}$ 75—77°, mit 2 Moll. *Harnstoff* oder 1 Mol. des letzteren u. Pyridin, Chinolin oder Dialkylanilin, einige Tage stehen gelassen u. zum Schluß einige Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Die k. M. wird mit W. ausgezogen u. der Rückstand aus W., CH_3OH, A. oder Pyridin umkrystallisiert. Das *Hexahydrobenzoesäureureid* prismat. Nadeln, F. 230 bis 232° (korr.), ist in k. W. kaum l., in h. W. wl., zl. in w. CH_3OH u. A., swl. in k., zll. in w. Pyridin. — Analog erhält man aus dem *α-Bromhexahydrobenzoesäurechlorid*, $Kp._3$ 78—82°, u. *Harnstoff*, das *α-Bromhexahydrobenzoesäureureid*, aus CH_3CO_2H prismat. Nadeln, F. 155—157°. — Das *Hexahydrophenylessigsäurechlorid*, $Kp._{12}$ 86—90°, gibt bei der Kondensation mit *Harnstoff* ebenfalls das entsprechende *Ureid*, aus verd. CH_3OH oder A. prismat. Nadeln, F. 226—228°. — Behandelt man das *Hexahydrophenylessigsäurechlorid* bei 90—100° mit 2 Atomen Br u. dest. das Reaktionsprod. im Vakuum, so erhält man das *β-Hexahydrophenyl-α-bromessigsäurechlorid*, $Kp._{11}$ 116—119°. Dieses liefert beim Behandeln mit NH_3 das *Amid*, aus verd. A. prismat. Nadeln, F. 146 bis 147°, u. mit *Harnstoff* das *β-Hexahydrophenyl-α-bromessigsäureureid*, aus A. oder wss. Pyridin prismat. Nadeln, F. 193—195°, wl. in h. W., zll. in h. CH_3OH u. A., ll. in h. Pyridin. Die bei geringer Toxicität *sedative* u. *hypnot.* Eigenschaften aufweisenden Prodd. finden *therapeut.* Verwendung. (**E. P. 230 432** vom 14/2. 1925, Auszug veröff. 29/4. 1925. Schwz. Prior. 10/3. 1924. **F. P. 592 541** vom 31/1. 1925. ausg. 4/8. 1925. Schwz. Prior. 10/3. 1924. **Schwz. P. 109 582** vom 10/3. 1924, ausg. 1/4. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

National Aniline & Chemical Company, Inc., New York, übert. von: **William L. Spalding**, Buffalo, New York, V. St. A., *Verfahren zur Gewinnung von Benzidin in Schuppen- oder Schnitzelform.* Eine innen gekühlte, sich drehende Walze taucht in geschmolzenes, reines oder rohes Benzidin genügend tief ein, daß eine gleichmäßige Schicht auf ihr erzeugt werden kann, die fortdauernd abgeschabt wird. — Das Prod.

ist leichter verpackbar u. transportfähig als das durch Zerkleinerung eines Benzidinkuchens zu gewinnende. (**A. P. 1591688** vom 18/6. 1923, ausg. 6/7. 1926.) SCHOTTL.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, übert. von: **Hans Jordan**, Berlin-Steglitz, *Herstellung von hydrierten Derivaten der Dioxydiaryldialkylmethane.* Man behandelt Dioxydiaryldialkylmethane mit H_2 in Ggw. geeigneter metall. Katalysatoren bis zur Aufnahme von 6 bezw. 12 Atomen H in das Mol. der bzgl. Verb. — Folgende Beispiele sind angegeben: Das durch Kondensation von 1 Mol. *Aceton* u. 2 Moll. *Phenol* erhältliche *4,4'-Dioxydiphenyldimethylmethan* wird mit einem Ni-Katalysator gemischt u. in einem Autoklaven unter 10—15 at. Druck bei 170—180° mit H_2 bis zur Aufnahme von 6 Atomen H behandelt. Das vom Ni befreite *4-Oxy-cyclohexanyl-4'-oxyphenyldimethylmethan* (I.), $Kp._{0,8}$ 213°, erstarrt in der Kälte zu einer glasartigen M. — Analog erhält man aus dem durch Kondensation von *Aceton* mit *o-Kresol* gewonnenen *4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyldiphenyldimethylmethan* durch Einw. von H_2 in Ggw. von Ni-Katalysator unter Druck bei 150—170° bis zur Aufnahme von 6 Atomen H das *4-Oxy-3-methyl-cyclo-hexanyl-4'-oxy-3'-methylphenyldimethylmethan*, $Kp._{0,8}$ 218°, in der Kälte glasige M. — Mischt man das *4,4'-Dioxydiphenyldimethylmethan* mit kolloidalem Pd u. leitet bei 50° bis zur völligen Absorption (d. h. Aufnahme von 12 Atomen) H_2 ein, so erhält man das *4,4'-Dioxydicyclohexanyldimethylmethan*, nach *Maiglöckchen* riechendes Öl, $Kp._{12}$ 102—106°. Die weiten Grenzen des Kp. sind auf die B. von 3, voneinander trennbaren *Stereoisomeren cis-cis* (II.), *cis-trans* (III.) u. *trans-trans* (IV.)



zurückzuführen. — Beim Behandeln des *4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyldiphenyldimethylmethans* mit H_2 unter Druck bei 150—170° in Ggw. von Ni-Katalysator bis zur Aufnahme von 12 Atomen H geht es in das *4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyldicyclohexanyldimethylmethan* über, sehr angenehm nach *Hyacinthen* riechendes Öl, $Kp._{12}$ 108—112°. Theoret. sind *12 Stereoisomere* möglich, von denen sich verschiedene durch sorgfältige Fraktionierung abtrennen lassen. — Das *Kondensationsprod.* aus *Methyläthylketon* u. *Phenol*, das *4,4'-Dioxydiphenylmethyläthylmethan* gibt bei der Totalhydrierung mit H_2 unter Druck in Ggw. eines Ni-Katalysators das *4,4'-Dioxydicyclohexanylmethyläthylmethan*, aus mehreren *Stereoisomeren* zusammengesetztes Öl von blumenartigem Geruch, $Kp._{14}$ 120 bis 125°. Die Prodd. finden als solche therapeut. u. techn. Verwendung u. sind mannigfaltiger Umsetzungen zu anderen Verbb. fähig. (**A. PP. 1 593 080** u. **1 593 081** vom 8/9. 1925, ausg. 20/7. 1926. D. Prior. 20/9. 1924. **E. P. 252 594** vom 9/9. 1925, ausg. 24/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Felix Neumann, Graz, *Herstellung mercurierter, hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe*, dad. gek., daß mono- oder polycycl., ganz oder teilweise hydrierte, aromat. Verbb. bei höheren Tempp., etwa zwischen 150—250°, mit Mercurisalzen behandelt werden. — Z. B. wird *Tetrahydronaphthalin* mit weniger als 1 Mol. *Hg^{II}-Acetat* unter Druck 1/2 Stde. auf ca. 200° erhitzt. Das *mercurierte Tetrahydronaphthalin*, aus Bzl. Nadeln, hat keinen deutlichen F. u. zers. sich langsam beim Erhitzen. — Die aus *Dekahydronaphthalin* u. *Hg^{II}-Acetat* durch Erhitzen unter Druck auf 250° erhältliche *mercurierte Verb.* bildet, aus Bzl. umkrystallisiert, Nadeln. — Erhitzt man *Hexahydrophenol* mit *Hg^{II}-Acetat* unter Druck auf 200°, so wird eine *mercurierte Verb.* gewonnen, die aus Bzl. nur schwierig krystallisiert. Die Krystalle werden schon bei 15° schmierig.

Die in indifferenten organ. Lösungsmm., wie CS_2, l. Prodd. sind stark tox. u. finden als *Bekämpfungsmittel* von *Pflanzenschädlingen* u. als *Desinfektionsmittel* Verwendung. (**Oe. P. 100 723** vom 14/11. 1923, ausg. 10/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

National Aniline & Chemical Company, Inc., New York, übert. von: **Harry F. Lewis**, Buffalo, New York, V. St. A., *Reines Anthrachinon aus dem durch Oxydation von Rohanthracen gewonnenen Produkt.* Das Rohanthrachinon wird mit der 5—10-fachen Gewichtsmenge einer h. NaOH-Lsg. extrahiert. — Z. B. wird das durch Einw. von CrO_3 auf *Rohanthracen* erhältliche Prod. solange mit h. NaOH erhitzt, bis die in Alkali l. Verunreinigungen, wie Oxydationsprodd. des *Carbazols*, sowie die durch Oxydation von *Methylanthracen*, *Phenanthren* oder *Acenaphthen* entstandenen *Carbonsäuren* u. *Oxyverbb.*, in Lsg. gegangen sind. Von dem ungel. Anthrachinon u. in Alkali unl. Verunreinigungen wird h. abfiltriert u. das wesentlich reinere *Anthrachinon* erst mit h. Alkalilauge u. zum Schluß mit W. alkalifrei gewaschen. (**A. P. 1 591 712** vom 4/3. 1920, ausg. 6/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Herstellung von 2-Mercaptoanthracen-3-carbonsäure* u. *Anthracen-2-thioglykol-3-carbonsäure*, dad. gek., daß man die 2-Mercaptoanthrachinon-3-carbonsäure mit Reduktionsmitteln behandelt u. die entstandene 2-Mercaptoanthracen-3-carbonsäure (1 Mol.) mit $Cl\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (1 Mol) kondensiert. — Z. B. erwärmt man die *2-Mercaptoanthrachinon-3-carbonsäure* 4—5 Stdn. unter Rühren mit $12^0/_0$ig. wss. NH_3 u. Zn-Staub. Die zunächst tief kirschrote Lsg. geht während der Red. in braun über. Man saugt ab u. fällt das Filtrat mit Säure. Die *2-Mercaptoanthracen-3-carbonsäure*, hellorangefarbenes, in H_2SO_4 mit brauner Farbe l. Pulver, wird aus der schwefelsauren Lsg. in olivbraunen Flocken gefällt. Alkalien lösen gelbbraun, während die alkal. Lsgg. der 2-Mercaptoanthrachinon-3-carbonsäure rotviolett gefärbt sind. Erwärmt man die Säure mit $Cl\cdot CH_2\cdot CO_2H$ u. alkoh. KOH, so geht sie in die bereits im Hauptpatent beschriebene *Anthracen-2-thioglykol-3-carbonsäure* über. (**Schwz. PP. 110 414** u. **110 415** vom 22/7. 1924, ausg. 1/6. 1925. **Zus. zu D.R.P. 103 647; C. 1925. I. 2411.**) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Herstellung von Anthrachinon-2-glycin-3-carbonsäure*, dad. gek., daß man äquimolekulare Mengen 2-Chloranthrachinon-3-carbonsäure u. *Glykokoll* kondensiert. — Man erhitzt z. B. *2-Chloranthrachinon-3-carbonsäure* mit *Glykokoll*, MgO, W. u. Cu-Pulver längere Zeit auf 120—130°, säuert an, filtriert den Nd. ab u. reinigt ihn durch Umlösen aus Na_2CO_3-Lsg. Die *Anthrachinon-2-glycin-3-carbonsäure*, orangefarbenes Pulver, ll. in konz. H_2SO_4 mit tieforanger, in Alkalien mit roter, in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lsg. mit weinroter Farbe, in h. Nitrobenzol u. Xylidin swl. mit gelboranger Farbe, ist ein wertvolles *Zwischenprod.* zur Herst. von *Farbstoffen.* (**Schwz. P. 109 067** vom 30/11. 1923, ausg. 16/2. 1925. **Zus. zu Schwz. P. 103 217; C. 1925. I. 2411.**) SCHOTTLÄNDER.

National Aniline & Chemical Company, Inc., New York, übert. von: **Chauncey A. Lyford**, East Aurora, New York, V. St. A., *Reinigung von Benzanthron durch Sublimation.* Das zu walnußgroßen Stücken zerkleinerte rohe Benzanthron wird zunächst bei Tempp. bis zu 100° getrocknet u. alsdann durch die M. ein Strom überhitzten Dampfes bei 225—250° geleitet. Hierauf wird das verflüchtigte Benzanthron u. der austretende Dampf kondensiert. — Es gelingt so, das *Benzanthron* von den nicht flüchtigen Verunreinigungen zu befreien u. als dichtes, feines Pulver zu gewinnen. (**A. P. 1 591 715** vom 2/4. 1920, ausg. 6/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Otto Lustig und **Ernst Katscher**, Wien, *Darstellung von Di- und Polysulfochloriden iso- und heterocyclischer ein- und mehrkerniger, aromatischer Verbindungen und deren Substitutionsprodukten*, dad. gek., daß der bzgl. Ausgangsstoff mit einem Überschuß an $Cl\cdot SO_3H$ u. zwar der mindestens 5-fachen Menge, längere Zeit, mindestens 5 Stdn., bei der Siedetemp. des Reaktionsgemisches oder knapp unterhalb derselben erhitzt werden. — Beispiele für die Herst. von *m-Xyloldisulfochlorid* aus

Xylol u. *Cl·SO₃H*, — von *1-Chlorbenzol-2,4-disulfochlorid* aus *Chlorbenzol* u. *SO_3H·Cl*, — sowie von *Carbazoltetrasulfochlorid* aus *carbazolsulfosaurem K* u. *Cl·SO_3H* sind angegeben. Die krystallin. Prodd. werden in einer Ausbeute von 75—80⁰/₀ der Theorie erhalten. (**Oe. P. 101 667** vom 9/5. 1923, ausg. 25/11. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Herstellung von 2,3-Anthrachinonindoxyl*, dad. gek., daß man Anthrachinon-2-glycin-3-carbonsäure mit Kondensationsmitteln behandelt. — Z. B. wird *Anthrychinon-2-glycin-3-carbonsäure* einige Zeit mit entwässertem Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid unter Rückfluß erhitzt. Aus der braunen Lsg. scheiden sich bräunlichgelbe Krystalle ab, die k. abgesaugt, zuerst mit Eg., dann mit W. gewaschen u. getrocknet werden. Das *Anthrachinon-2,3-indoxyl* ist in k. konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe l., W. fällt aus der Lsg. grünlichgelbe Flocken aus, in Nitrobenzol mit gelbbrauner Farbe l. Mit $Na_2S_2O_4$ u. NaOH entsteht eine anfangs braune, dann olivgrüne Küpe. Das Prod. findet als Ausgangsstoff für die *Farbstoffherst.* Verwendung. (**Schwz. P. 110 416** vom 30/11. 1923, ausg. 1/6. 1925. **Zus. zu Schwz. P. 103 648; C. 1925. I. 2514.**) SCHOTTL.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Herstellung von Anthracen-2,1-thioindoxyl*, dad. gek., daß man die entweder durch Kondensation von 2-Mercaptoanthracen mit $Cl·CH_2·CO_2H$ oder durch Red. der Anthrachinon-2-thioglykolsäure erhältliche Anthracen-2-thioglykolsäure mit kondensierend wirkenden Mitteln behandelt. — Man erwärmt z. B. das *2-Mercaptoanthracen* in wss. alkal. Lsg. mit einer neutralen wss. Lsg. des Na-Salzes der *$Cl·CH_2CO_2H$* auf 70—80⁰ u. säuert mit HCl an oder erwärmt die *Anthrachinon-2-thioglykolsäure* mit 12⁰/₀ig. NH_3 u. Zn-Staub bis zum Verschwinden der anfänglich tiefroten Farbe der Lsg. auf 100⁰, filtriert aus der k. Lsg. den Nd. ab, extrahiert diesen mit h. verd. NaOH u. säuert die Lsg. an. Die *Anthracen-2-thioglykolsäure*, aus Bzn. gelbe Nadeln, F. 105⁰, wird durch Einw. von PCl_5 in das *Anthracen-2-thioglykolsäurechlorid* übergeführt, dieses in Chlorbenzol gel., mit $AlCl_3$ versetzt u. einige Stdn. bis zur Beendigung der HCl-Entw. erwärmt. Nach dem Eintragen des Reaktionsprod. in Eis u. HCl wird das Lösungsm. mit Wasserdampf abgetrieben u. aus dem Rückstand mit verd. w. NaOH das *Anthracen-2,1-thioindoxyl*, aus verd. A. gelbe Nadeln, F. 172⁰, extrahiert. Es ist ein wertvoller Ausgangsstoff zur Herst. von *Farbstoffen.* (**Schwz. P. 111 997** vom 14/1. 1925, ausg. 16/2. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Herstellung von Anthrachinonthioxanthonen und -acridonen.* Man kondensiert 1 Mol. 1-Chlor-4-acylaminoanthrachinon bezw. des 1-Chlor-4-aminoanthrachinons selbst mit 1 Mol. 5-Chlor-1-mercaptobenzol-2-carbonsäure bezw. 1 Mol. 5-Chlor-1-aminobenzol-2-carbonsäure, spaltet gegebenenfalls in den Zwischenprodd. die N-Acylgruppe ab u. führt durch Einw. von Kondensationsmitteln, wie $Cl·SO_3H$, Ringschluß zum Thioxanthon- bezw. Acridonderiv. herbei. — Z. B. wird *1-Chlor-4-carboxäthylaminoanthrachinon* mit *1-Mercapto-5-chlorbenzol-2-carbonsäure*, K_2CO_3 oder Na_2CO_3 u. Amylalkohol auf 120—130⁰ erwärmt, der Alkohol abdest., der Rückstand mit verd. NaOH ausgezogen u. die alkal. Lsg. angesäuert. Die *4-Carboxäthylaminoanthrachinonyl-1-mercapto-5'-chlorbenzol-2'-carbonsäure*, violettbraune Flocken, wird durch Behandeln mit 90⁰/₀ig. H_2SO_4 bei 15—20⁰ zur freien *Aminoverb.* verseift. Trägt man diese in $Cl·SO_3H$ ein u. hält solange auf 40⁰, bis eine mit Eiswasser verd. Probe reine blaue Flocken ausscheidet, so erhält man das *Anthrachinon-4-amino-4'-chlor-2,1-thioxanthon*, bläuliches, in konz. H_2SO_4 mit rotoranger Farbe l., mit $Na_2S_2O_4$ u. NaOH eine violette Küpe gebendes Pulver. — Die *4-Aminoanthrachinonyl-1-mercapto-5'chlorbenzol-2'-carbonsäure*, ebenfalls violettbraune Flocken, läßt sich auch durch Kondensation von *5-Chlor-1-mercaptobenzol-2-carbonsäure* mit *1-Amino-4-chloranthrachinon* in Ggw. von wss. NaOH u. A. bei 80⁰ gewinnen. — Erhitzt man das *1-Chlor-4-carboxäthylaminoanthrachinon* mit *5-Chlor-1-aminobenzol-2-carbonsäure*, K_2CO_3, etwas Cu_2Cl_2 u. Amyl-

alkohol längere Zeit unter Rückfluß, so geht es in das *4-Carboxäthylamino-1,5',2'-chlorcarboxyphenylaminoanthrachinon* über, das bei der Verseifung mit 85%ig. H_2SO_4 bei 15—20° das *4-Amino-1,5',2'-chlorcarboxyphenylaminoanthrachinon* liefert. Behandelt man dieses mit $Cl \cdot SO_3H$ bei 15° bis zum Umschlagen der blauen Lsg. nach rot, so erfolgt Ringschluß zum *Anthrachinon-4-amino-4'-chlor-2,1-acridon,* blaue, in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe l., mit $Na_2S_2O_4$ u. NaOH eine violette Küpe gebende Nadeln. Die Prodd. finden zur Herst. von *Farbstoffen* Verwendung. (**Schwz. P. 110749** vom 16/4. 1924, ausg. 16/6. 1925 u. **Schwz. PP. 111 500, 111 501** [Zus.-Patt.] vom 16/4. 1924, ausg. 17/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Anthrachinonacridinfarbstoff.* Cyanurchlorid (1 Mol.) wird mit 8-Amino-2,1-anthrachinonacridon (weniger als 3 Moll.) umgesetzt. — Man trägt z. B. *8-Amino-2,1-anthrachinonacridon* in Nitrobenzol ein, gibt *Cyanurchlorid* hinzu, erwärmt allmählich auf 190 bis 200° u. rührt einige Stdn. bei dieser Temp. weiter. Das abfiltrierte *Kondensationsprod.* bildet nach dem Waschen mit Nitrobenzol u. A. ein dunkelviolettes, in konz. H_2SO_4 mit rotoranger Farbe l. Pulver. Aus der violettbraunen Hydrosulfitküpe wird *Baumwolle* licht-, wasch- u. chlorecht in *rotvioletten* Tönen angefärbt. (**Schwz. P. 111 502** vom 13/5. 1924, ausg. 17/8. 1925. **Zus. zu Schwz. P. 97059; C. 1923. II. 1117.**) SCHOTTLÄNDER.

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel (Schweiz), *Herstellung von Verbindungen der Dialkyl- bezw. Arylalkylbarbitursäuren.* Zu dem Ref. nach E. P. 237 590; C. **1926**. I. 238, ist folgendes nachzutragen: *Verb.* aus 1 Mol. *Isopropylbarbitursäure* u. 1 Mol. *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon* schm. rein bei 96° u. nicht, wie im Ref. nach Schwz. P. 97 751; C. **1923**. IV. 692, angegeben wurde, bei 92—93°. — *Verb.* aus: *Diäthylbarbitursäure* u. *Pyrazolonderiv.*, F. 115°. — *Verb.* aus: *Phenyläthylbarbitursäure* u. *Pyrazolonderiv.*, F. 129°. — *Verb.* aus: *Diallylbarbitursäure* u. *Pyrazolonderiv.*, F. 88°. — Sämtliche Prodd. sind gelb gefärbt u. in den meisten organ. Lösungsmm. ll. (**Schwz. P. 113 056** vom 23/7. 1924, ausg. 16/12. 1925 u. **Schwz. PP. 113 295, 113 296, 113 297** [Zus.-Patt.] vom 23/7. 1924, ausg. 2/1. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel (Schweiz), *Verbindungen der Dialkyl- bezw. Arylalkylbarbitursäuren.* Zu den Ref. nach E. P. 237 590; C. **1926**. I. 238, ist folgendes nachzutragen: *Verb.* aus 1 Mol. *Dipropylbarbitursäure* u. 1 Mol. *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon,* F. 91—92°, hellgelbe Krystalle, ll. in den üblichen organ. Lösungsmm. — Die durch Zusammenschmelzen von äquimolekularen Mengen *Isopropyl-β-bromallylbarbitursäure* u. *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon* bei 140° erhältliche *Doppelverb.* ist eine in organ. Lösungsmm. ll., in W. wl. gelbe M., die gleichzeitig analget. u. schlafmachend wirkt. (**Schwz. P.P 113 103, 113 104, 113 105** vom 23/7. 1924, ausg. 16/12. 1924, **114 226** vom 24/12. 1924, ausg. 16/3. 1926. **Zuss. zu Schwz. P. 97751; C. 1923. IV. 692.**) SCHOTTL.

Ludwig Kofler und **Salo Rosenzweig**, Wien, *Herstellung eines sauren, krystallisierten Saponins aus Primulaarten,* 1. dad. gek., daß Primulaarten mit wss. Alkalilsgg. ausgezogen u. aus den so gewonnenen Auszügen das Saponin durch Säuren ausgefällt u. abfiltriert wird, worauf das so gewonnene Rohsaponin in h., verd. A. gel., die Lsg. mit Entfärbungskohle versetzt, einige Zeit erhitzt, dann filtriert u. aus dem Filtrat das Saponin nach Abdest. der Hauptmenge des A. durch allmählichen Zusatz von W. ausgefällt u. zum Schluß aus geeigneten Lösungsmm. umkrystallisiert wird. — 2. dad. gek., daß Primulaarten in der Wärme mit verd. A. ausgezogen werden u. aus dem so gewonnenen Auszug das Saponin nach Abdest. der Hauptmenge des A. durch allmählichen Zusatz von W. ausgefällt, filtriert, erneut in h., verd. A. gel. u. in der vorstehend angegebenen Weise gereinigt wird. — 3. dad. gek., daß die Endprodd. oder andere Zwischenprodd. dieses Verf. in wss.-alkal. Lsg. der Elektrodialyse

unterworfen werden. — Z. B. wird zerkleinerte *Primulawurzel* 2-mal mit 1⁰/₀ig. wss. Na_2CO_3-Lsg. ausgekocht, die vereinigten Auszüge mit verd. HCl angesäuert, der Nd. abfiltriert, mit W. gewaschen u. im Vakuum getrocknet. Die weitere Verarbeitung erfolgt nach dem früheren, von Kofler u. Frauendorfer, Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **262**. 318; C. **1924**. II. 1929, beschriebenen Verf. Die alkal. Lsgg. schäumen beim Schütteln, wirken nach Zusatz von 9⁰/₀ NaCl stark hämolyt. u. werden durch Pb-Zucker gefällt. Cholesterin erzeugt in der alkoh. Lsg. einen Nd. Das trockene Pulver reizt heftig zum Niesen. — Engt man den mit 1⁰/₀ig. wss. Na_2CO_3-Lsg. aus der Primulawurzel erhältlichen Auszug ein u. unterwirft ihn in einem Dreizellenapp. der Elektroosmose, so fällt das *Saponin* unter Zerlegung der Alkaliverb. in der Mittelkammer aus, worauf es durch Lsg. in verd. 70⁰/₀ig. A. u. Behandeln mit Tierkohle gereinigt wird. Durch die Elektrodialyse werden aus der Rohdroge stammende Verunreinigungen anorgan. Natur, wie Mg- oder Ca-Salze, vollständig entfernt. Das *Rohsaponin* findet für techn. Zwecke als *Schaummittel* u. für *therapeut.* Zwecke in Form von Pulver, Tabletten oder Lsgg. innerlich, das *reine Saponin* zur Herst. von Injektionsfll. Verwendung. (**Oe. P. 101486** vom 21/3. 1924, ausg. 10/11. 1925.) Schottländer.

C. H. Boehringer Sohn, Chemische Fabrik (Erfinder: **Otto Dengler**), Nieder-Ingelheim a. Rh., *Herstellung von reinem Lecithin*, 1. dad. gek., daß man mit Verunreinigungen, wie Cholesterin u. Fetten, behaftetes Lecithin in Verbb. mit gallensauren Salzen überführt, letztere mit Hilfe geeigneter Lösungsmm. von den zu entfernenden Verunreinigungen befreit u. aus den so gereinigten Verbb. das Lecithin zurückgewinnt. — 2. dad. gek., daß man die Verbb. des Lecithins mit gallensauren Salzen in gel. Form wie unter 1. zweckmäßig derart behandelt, daß wss. Lsgg. gallensaurer Salze mit Lecithin gesätt. werden u. die Lsg. ohne zuvorige Abscheidung der Lecithinverbb. mit Lösungsmm. zur Entfernung der Verunreinigungen behandelt u. dann auf Lecithin weiter verarbeitet wird. — Im Gegensatz zu anderen Verff. zur Gewinnung von Lecithin ermöglicht das vorliegende die nahezu restlose Entfernung von Cholesterin u. Fetten aus dem Lecithin des Handels. Z. B. wird eine wss. *Na-Cholat*-Lsg. mit *Lecithin* bis zur Lsg. verrührt, dann A. u. schließlich Ä. bis zur Trübung zugesetzt. Durch vorsichtigen weiteren Zusatz von Ä. erhält man fast die Gesamtmenge der *Doppelverb.* als lange, feine Nadeln. (Hierzu vgl. auch D. R. P. 399148; C. **1924**. II. 1515.) Diese werden mit Ä. extrahiert, in W. gel., die wss. Lsg. mit Ä. überschichtet u. 10⁰/₀ig. HCl zugegeben. Nach dem Durchschütteln wird der abgehobene Ä. zwecks Entfernung der Gallensäure mit sehr verd. Na_2CO_3-Lsg. gereinigt u. dann eingedampft. — Oder man verreibt eine 50⁰/₀ig. *Na-Cholat*-Lsg. mit *Lecithin* bis zur B. einer homogenen Fl., schüttelt zur Entfernung von Verunreinigungen (Fett u. Cholesterin) 2-mal mit Ä. oder Bzl. u. dampft die wss. Lsg. im Vakuum ein. Der feste Rückstand wird zwecks Entfernung des *Lecithins* mit Ä. behandelt, nach kurzem Stehen filtriert u. die äth. Lsg. eingedampft. Zur Überführung des Lecithins in die krystallisierte Doppelverb. können auch andere gallensaure Salze, wie *desoxycholsaures, glykocholsaures* oder *apocholsaures Alkali*, verwendet werden. (**D. R. P. 432377** Kl. 12q vom 7/10. 1923, ausg. 4/8. 1926. **A. P. 1586145** vom 11/5. 1925, ausg. 25/5. 1926.) Schottländer.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

F. Mayer, *Fortschritte der Farbstoffchemie im Jahre 1925.* (Chem.-Ztg. **50**. 465 bis 467. 514—16. 565—67. 586—87. Frankfurt a. M.) Pflücke.

Franz Weiß, *Über Konstitution und Echtheitseigenschaften der Farbstoffe.* Vf. zeigt die Abhängigkeit der Echtheitseigenschaften von der Konst. an einigen Beispielen der verschiedenen Farbstoffgruppen u. kommt zu dem Ergebnis, daß die Rk.-Fähigkeit eines Farbstoffs um so geringer ist, je größer sein Mol. ist; daß in sich

geschlossene Ringsysteme stabiler als offene Ketten sind; daß Seitenketten die Angriffspunkte für chem. Einflüsse ebenso das Vorhandensein von Doppelbindungen vermehren. Intramolekulare Konstitutionswechsel, wie B. von tautomeren Formen, die im Gleichgewichtszustand nebeneinander vorhanden sind, erhöhen die Rk.-Fähigkeit u. verringern damit die Echtheit. (Melliands Textilber. **7**. 448—50. 533—34. 618—19.) Br.

William J. Sayers, *Die Verwendung von Schutzmitteln in der Färberei von Mischgeweben mit Schwefelfarbstoffen.* Eine zu große Menge Schutzstoff, wie sie in der Färberei von Wolle u. Seide mit Schwefelfarbstoffen gebraucht wird, verhindert das Aufziehen derselben auf diese. Davon wird beim Färben von Mischgeweben Gebrauch gemacht. Vf. stellt eine Reihe von Verss. an mit wechselndem Schutzmittel, Temp., Farbstoffen, Zusätzen u. Bädern mit dem Ergebnis, daß eine gewisse Menge Leim immer notwendig ist, weniger um die Faser zu schützen, als der Seide gewisse Eigenschaften zu erhalten. Um eine Schwächung der Faser bei hoher Temp., bei der Wolle vom Alkali stärker angegriffen wird als Seide, zu vermeiden, muß man eine große Menge Schutzmittel zusetzen, kann dann aber an Sulfid u. Farbstoff sparen. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. **1926**. 117. 150—51.) Brauns.

A. Spingbok, *Bleichen und Färben von Futterleder.* Angabe von Verff. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. **1926**. 24—55.) Brauns.

Siegfried Kosche, *Überfärben von Zephir mit Küpenfarbstoffen.* Es werden Vorschriften zum Überfärben von Zephir mit Indanthrenfarbstoffen gegeben. (Melliands Textilber. **29** 426—27.) Brauns.

P. Castan, *Die Chemie der Farbstoffe des Jahres 1925.* Vf. behandelt in einer Literaturübersicht die Zus. u. Konst. der im Jahre 1925 erschienenen Farbstoffe. (Moniteur scient. [6] **16**. 121—27. 151—58.) Brauns.

C. Capax, *Über die Deckfähigkeit des Ockers.* Auf Grund prakt. Erfahrung kommt Vf. zu dem Schluß, daß es nicht möglich ist, die Deckkraft eines Ockers am trockenen Material allein zu erkennen, sondern daß nur ein prakt. Vers. darüber Aufschluß gibt. Die Deckkraft ist um so größer, je weniger der Ton des Leinöls beim Vermischen mit dem Ocker verdunkelt wird. (Farbe u. Lack **1926**. 391.) Brauns.

Erich Sellner, *Zur Kenntnis der roten Erdfarben.* Aufzählung der für rote Erdfarben in Betracht kommenden Mineralien, ihre Zus. u. ihr V. Nähere Besprechung von *roten Bolus, Roteisenerz, rotem Ocker, Brauneisenerz,* die Aufbereitung derselben, ihre Herst. aus Pyrit u. Vitriolschlamm u. ihre chem. Unters. (Farbe u. Lack **1926**. 370. 380. 391.) Brauns.

Albert Stanger, *Bleimetallisierung durch Anstrich. Ein neues Rostschutzverfahren für Eisenkonstruktion.* Nach einigen Betrachtungen über die Rostbildung u. Schilderung der Nachteile der bisherigen Rostschutzbleifarben bespricht Vf. die neue, sogenannte *B M*-Bleifarbe, die aus niederen Oxyden u. Carbonaten des Bleis u. einer kolloidalen Emulsion eines nach besonderem Verf. polymerisiertem Leinöls besteht. Das Bleioxydul gleicht also in seiner Wrkg. den Oxydulhäutchen, welches eine blanke Bleifläche vor weiteren atmosphär. Einflüssen schützt, so daß die *B M*-Farbe als Anstrich prakt. einer Verbleiung gleichkommt. (Zellstoff u. Papier **6**. 366—67. Stuttgart.) Br.

A. V. Blom, *Die Bereitung von Rostschutzfarben.* Vf. wendet sich gegen die Kurzprüfung von Rostschutzfarben u. fordert gewisse Normen zur Bewertung von Anstrichmassen gegen Rostschutz. (Farbe u. Lack **1926**. 405.) Brauns.

W. Kopaczewski, *Elektrocapillaranalyse von Farbstoffen.* (Vgl. C. r. d. l'Aca. des sciences **180**. 1530; C. **1926**. I. 173.) Vf. untersucht eine große Anzahl Farbstoffe in 0,1$^0/_0$ig. Lsg. mit der Elketrokapillaranalysenmethode u. kommt zu den gleichen Resultaten wie früher. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. **1926**. 34 bis 45.) Brauns.

A. Schob, *Grundsätzliches über Kurz- oder Schnellprüfung von Anstrichen.* Die Größe der Beanspruchungsarten u. die Geschwindigkeit ihrer Aufeinanderfolge machen

das sogenannte Kurz- oder Schnellprüfverf. zu einer mehr indirekten Methode. (Farben-Ztg. **31**. 2608. Berlin-Dahlem.) BRAUNS.

M. Schulz und **F. Krämer**, *Die Storch-Morawskische Reaktion zum qualitativen Nachweis von Harz (Abietinsäure) oder Harzverbindungen in Anstrichstoffen.* Vff. wenden sich gegen die Veröffentlichungen von WOLFF (Farben-Ztg. **30**. 2795. **31**. 917; C. **1926**. I. 2152) u. EIBNER u. TITTEL (Korrosion u. Metallschutz **2**. 43; C. **1926**. I. 3577) u. kommen auf Grund zahlreicher Verss. zu dem Schluß, daß die Storch-Marowskische Rk. nur dann positiv ausfällt, wenn der zu untersuchende Anstrichstoff tatsächlich harzhaltig ist. Es folgt Mitteilung der Ausführungsweise der Best. in der chem. Versuchsanstalt bei der Reichsbahngesellschaft. Auch die Ggw. von *Phytosterin* stört die Probe nicht. (Farben-Ztg. **31**. 2556—58.) BRAUNS.

Hans Wolff, *Die Storch-Morawskireaktion und die Resinatfirnisse.* Erwiderung auf vorst. Arbeit. (Farben-Ztg. **31**. 2611—12. Berlin.) BRAUNS.

Gustav Durst und **Hans Roth**, *Zur technischen Analyse von Indanthrenfarbküpen.* Vff. geben Vorschriften von techn. Analysenmethoden der Indanthrenfarbküpen. Das freie *Hydrosulfit* wird nach Ausfällen des Farbstoffs mit Formaldehydessigsäure durch Titration des Filtrates mit $^1/_{10}$-n. Ferriammonsulfatlsg., die Menge des vorhandenen *Farbstoffes* gewichtsanalyt. nach Ausfällen mit einer essigsauren Ferriammonsulfatlsg. u. gründlichem sauren u. alkal. Auswaschen u. das freie *NaOH* nach Fällen mit neutralem $BaCl_2$ u. neutralem Formaldehyd durch Titration ohne vorheriges Filtrieren mit $^1/_{10}$-n. Essigsäure u. Phenolphthalein bestimmt. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 900—903. Konstanz.) BRAUNS.

T. W. Morse, Manhattan, N. Y., *Umdrucke.* Umdruckblätter zum Aufbringen von Zeichen auf Gewebe werden mit einer Farbe bedruckt, die den Umdruck bei gewöhnlicher Temp. gestatten Man bringt sie bei höherer Temp. auf die Gewebe. Die Aufdrucke lassen sich durch Waschen beseitigen. (**E. P. 252402** vom 25/5. 1926, Auszug veröff. 28/7. 1926. Prior. 23/5. 1925.) KAUSCH.

Nathan Sulzberger, New York, *Kopieren.* Man bringt auf den zu kopierenden bedruckten Gegenstand eine Schicht von absorbierendem Asbeststoff, setzt ein Lösungsm. (Bzl.) für die Druckfarbe zu, wobei die letztere in Berührung mit der Asbestschicht kommt. Letztere absorbiert die Druckfarbe in solcher Menge, daß eine Kopie des Drucks entsteht. Man behandelt darauf die letztere mit Na_2SiO_3 u. Glycerin oder Celluloseesterlsg. (**A. P. 1592394** vom 15/8. 1922, ausg. 13/7. 1926.) KAUSCH.

C. H. Smith, Bristol, *Verzierung von Kupferplatten.* Die Platten werden mit einer Deckschicht, z. B. von Ruß, versehen, durch Auskratzen eine Zeichnung o. dgl. entworfen, die bloß gelegten Teile der Platte mit einem Flußmittel u. dann mit einem Metall, wie Pb, Sn, Zn, Sb oder einer Legierung dieser Metalle bedeckt, die noch vorhandene Rußschicht durch mit Borax gemischten Ton o. dgl. ersetzt u. die Platten auf 800—1000° erhitzt. Man kann auch die nicht mit der Zeichnung bedeckten Teile der Platte mit Borax, $NaHSO_4$ oder NH_4Cl behandeln u. gegebenenfalls auf die so behandelten Flächen mit NaOH oder KOH o. dgl. einwirken. (**E. P. 251325** vom 26/1. 1925, ausg. 27/5. 1926.) KÜHLING.

J. Blumenfeld, London, und **M. Mayer**, Karlsbad, *Titanfarbstoff.* TiO_2 oder $Ti(OH)_4$ wird in der Lsg. eines Titan-, Thorium-, Zirkon- oder Cer-Salzes suspendiert u. aus der Lsg. ein Nd. auf dem suspendierten Oxyd bezw. Hydroxyd erzeugt, z. B. durch Erhitzen unter Druck, oder die Suspension erfolgt in einer kolloiden Lsg. des Oxydes oder Hydroxydes eines der erwähnten Metalle u. Abdampfen der Mischung. (**E. P. 252262** vom 28/11. 1924, ausg. 24/6. 1926.) KÜHLING.

A. van Lerberghe, Courtrai, Belgien, *Farben.* ZnO, PbO, Bleiweiß oder Lithopon werden mit W. zu einem dicken Brei verrührt u. dieser mit einem Trockenmittel ver-

mischt, welches freie Fettsäure, z. B. Leinölsäure, enthält, so daß eine gewisse Menge Metallseife entsteht. Das überschüssige W. wird entfernt u. der Rückstand gemahlen. (**E. P. 252 756** vom 2/1. 1925, ausg. 1/7. 1926.) Kühling.

W. P. Heskett und **K. Heskett**, Withernsea, und **H. B. Molesworth**, Westminster, England, *Metallpulver.* Ein oder mehrere der Metalle Fe, Mn, Cu, Zn, Sn, Pb, Al, Sb, Bi, Co, Ni u. As werden mit einer oder mehreren Verbb. dieser Metalle zusammengeschmolzen. Die Erzeugnisse zerfallen entweder freiwillig oder werden gepulvert u. zwecks Herst. von Farben mit einem Träger vermischt. Zur Erzeugung desinfizierend wirkender Farben werden Pulver verwendet, welche As, Sb oder Bestandteile enthalten, welche mit W. giftige Gase entwickeln. (**E. P. 252 766** vom 26/2. 1925, ausg. 1/7. 1926.) Kühling.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Staehlin**, Höchst a. M.), *Herstellung blaugrüner Farblacke*, darin bestehend, daß man die durch Behandeln der in 8-Stellung durch Halogene substituierten Sulfosäuren des 1,2-Naphthylendiamins mit Ferrisalzen erhaltenen Farbstoffe in der üblichen Weise in Farblacke überführt. — Die Lacke besitzen klare blaue Farbe u. sehr gute Echtheitseigenschaften. (**D. R. P. 431 943** Kl. 22f vom 25/12. 1923, ausg. 20/7. 1926.) Kühl.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Hans Wolff, *Zur Untersuchung von Kauristaub.* Vf. teilt ältere Untersuchungsergebnisse an Kauristaub mit, die er nachträglich auch auf die SZ., VZ. u. JZ. ausgedehnt hat u findet in Übereinstimmung mit Worstall, daß die Tatsache der geringen Variation der Summe von VZ. u. JZ. auch für den l. Anteil des Kauristaubs zutrifft; sie liegt jedoch höher als die von Worstall gefundenen, der allerdings nicht die VZ. sondern die indirekt bestimmte SZ. bestimmte. Weiter wird eine Methode zum *Nachweis von Kolophonium* mitgeteilt u. die Veränderungen die ein Kauristaub nach langjährigem Lagern aufweist. (Farben-Ztg. **31**. 2609—11. Berlin.) Brauns.

L. Brandt, *Neue Methoden der Automobillackierung mit Nitrocelluloselacken.* Die Herst. von *Pyroxylin*, Lösungsmm. dafür, das *Duco*-Verf. in der Lackfabrikation u. die Methoden seiner Anwendung in der Automobilindustrie werden besprochen. (Farbe u. Lack **1926**. 393. Hamburg.) Brauns.

G. J. Ward, *Richtlinien für die Herstellung streichfähiger Nitrolacke.* Besprechung der Ausgangsmaterialien u. Mitteilung von Herstellungsvorschriften. (Farbe u. Lack **1926**. 404.) Brauns.

L. Auer, *Ausugel, ein veredelter Rohstoff der Lackfabrikation.* Nach Schilderung der Nachteile des Lein-, Stand- u. Holzöls bespricht Vf. ein auf kolloidchem. Wege verändertes Leinöl, *Ausugel* genannt, das in allen Lösungsmm. l. ist, rasch trocknet u. ausgiebiger, härter, säure- u. alkaliechter u. wetterfester als Leinölfirnis ist. (Farben-Ztg. **31**. 2612—13. Budapest.) Brauns.

L. Clément und **C. Rivière**, *Die Celluloselacke.* Vf. besprechen die Ausgangsmaterialien für Celluloselacke, wie Nitro- u. Acetylcellulose u. Celluloseäther u. die allgemeine Zus. eines Lackes oder Überzuges; ferner die Lösungsmm., Plastifizierungsmittel u. andere Zusätze, die Fabrikation von Celluloselacken u. ihre verschiedene Verwendung, wie die Herst. von Filmen, imprägnierten Stoffen u. besonders die verschiedenen Lacke für Metall-, Holz- u. andere Gegenstände. (Rev. gén. des Matières plastiques **2**. 175—79.) Brauns.

Paul Bary, *Die beim Trocknen von Lacken auftretenden Erscheinungen.* Vf. gibt eine ausführliche Literaturübersicht über die beim Trocknen von Lacken auftretenden Erscheinungen, von denen er zahlreiche im Bilde bringt. Er kommt zu dem Schluß, daß es unmöglich ist, eine allgemeine Vorschrift zu geben, um das Auftreten von Fehlern zu vermeiden u. hält die mkr. Unters. für das sicherste Mittel die Ursachen, derselben aufzufinden. (Rev. gén. des Matières plastiques **2**. 347—57.) Brauns.

E. Fonrobert und **F. Pallauf**, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Farbtiefe oder Helligkeit von Harzen, Lacken, Ölen und ähnlichen Stoffen.* (Ölmarkt **8.** 69—71. 81—83. 93—94. 105—06. — C. **1926**. II. 128.) BRAUNS.

Gesellschaft für hygienische Erzeugnisse G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Phonographenplatten und anderen unzerbrechlichen Gegenständen.* Auf einen Träger aus Pappe wird ein Gemisch aus *β-Naphthol*, einem oder mehreren *mehrwertigen Phenolen*, wie *Resorcin* oder *Brenzcatechin*, CH_2O u. einem Katalysator aufgetragen u. durch Erhitzen unter Druck mit einer Matrizenpresse gleichzeitig eine Kondensation zur Harzschicht u. Bedrucken der Platte mit den Tonzeichen bewirkt. — Um die Elastizität der Harzschicht zu vergrößern, kann man den Harzkomponenten ein durch unvollständige Verbrennung von *Naphthalin* erzeugtes Fett zusetzen. — Die Verwendung der erwähnten aromat. Oxyverbb. bietet gegenüber derjenigen von Phenol oder dessen Homologen den Vorteil, daß im Augenblick der Heißpressung kein an den Matrizen der Presse festhaftender Nd. gebildet wird. (**F. P. 593 897** vom 6/1. 1925, ausg. 1/9. 1925. D. Prior. 17/9. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Carleton Ellis, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen, Acetaldehyd und Furfurol.* Man behandelt zunächst *Phenole* mit CH_3CHO in Ggw. eines sauren Katalysators, unter Verwendung eines Phenolüberschusses, u. die entstandenen leicht schm. *Harze* in Ggw. von Alkalicarbonaten mit einer zur Bindung des freien Phenols ausreichenden Menge *Furfurol.* — Z. B. werden *Phenol, Paraldehyd* u. etwas H_2SO_4 zur Einw. gebracht, hierauf mit K_2CO_3 u. *Furfurol* versetzt u. 3 Stdn. unter Rückfluß auf 145—155° erhitzt. Die nicht in Rk. getretenen Bestandteile werden durch Wasserdampfdest. entfernt, wobei ein in A. l. *harzartiges Kondensationsprod.* zurückbleibt. Zur Herst. *plast. MM.* kann es mit Füllmitteln u. $C_6H_{12}N_4$ versetzt u. in üblicher Weise gehärtet werden. (**A. P. 1 592 296** vom 11/9. 1922, ausg. 13/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Carleton Ellis, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden.* Man läßt auf *Phenole* in beliebiger Reihenfolge CH_3CHO oder diesen u. *Butylaldehyd* in Ggw. saurer Katalysatoren, sowie *Furfurol* in Ggw. bas. Katalysatoren bis zur B. in der Kälte leicht zerreiblicher, zwischen den Fingern nicht klebender *Harze* einwirken u. kondensiert diese gegebenenfalls mit $C_6H_{12}N_4$ nach. — Z. B. wird *Phenol* geschmolzen, auf ca. 70° erwärmt, mit konz. HCl versetzt u. am Rückflußkühler allmählich in kleinen Anteilen mit *Paraldehyd* gemischt, wobei die Temp. auf 100—102° ansteigt. Man erwärmt dann allmählich während 2—2$^1/_2$ Stdn. auf 150°, läßt das Reaktionsgemisch auf 125° abkühlen, gibt unter Rühren in kleinen Anteilen K_2CO_3 u. auf einmal Furfurol hinzu. Nach Beendigung der exothermen Rk. wird schließlich noch 3 Stdn. auf 150° erhitzt. Das leicht zerreibliche, rötlich braune, in A. l. *Kondensationsprod.* erweicht bei ca. 65 u. schm. bei 85°. Zur Herst. formbarer MM. wird die alkoh. Lsg. mit $C_6H_{12}N_4$ innig gemischt u. mit Sägemehl, sowie gegebenenfalls Nigrosin zur Erzielung schwarzer MM., versetzt, an der Luft getrocknet u. unter Zusatz von Al-Palmitat gemahlen. (**A. P. 1 592 773** vom 18/5. 1923, ausg. 13/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Joseph V. Meigs, Jersey City, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Hexosen.* Phenole werden mit Hexosen oder mit diese leicht liefernden Disacchariden in Ggw. von Katalysatoren auf Tempp. über 100° erhitzt. — Z. B. wird *Phenol* mit 0,8$^0/_0$ konz. H_2SO_4, D. 1,84, auf 130° erhitzt, *Glucose* allmählich dazu gegeben u. weiter auf 126° erhitzt, wobei ein Teil des W. abdest. Das Erhitzen wird noch 3 Stdn. fortgesetzt, wobei die Temp. zuletzt auf 180° ansteigt. Wenn kein W. mehr abdest., ist die Rk. beendet. Aus dem Rückstand wird das freie, überschüssige Phenol im Vakuum abdest. Man erhält ein festes, schwarzes, leicht pulverisierbares, in A. l. *Harz*, das beim Erhitzen zu einer

viscosen Fl. schm. Beim Erhitzen mit $C_6H_{12}N_4$ auf ca. 140° geht es in eine harte, unl. u. nicht mehr schm. M. über. Außer H_2SO_4 können andere saure oder auch bas. Katalysatoren, ferner Salze aromat. Amine mit Säuren Verwendung finden. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. von *harzartigen Kondensationsprodd.* aus *Phenolen* u. *Glucose* unter Verwendung von *Anilin* bezw. *Hexamethylentetramin* als Katalysatoren. (**A. P. 1593342** vom 30/11. 1925, ausg. 20/7. 1926.) Schottländer.

John Stogdell Stokes, Summerdale b. Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Furfurol. Phenole* werden in Ggw. saurer oder bas. Katalysatoren oder ohne solche mit *Furfurol* kondensiert u. die entstandenen *l. Harze* gegebenenfalls durch Behandeln mit CH_2O, *Paraformaldehyd*, $C_6H_{12}N_4$, bezw. *Furfuramid* in unl. u. nicht schm. MM. übergeführt. — Man kann auch von schmelzbaren *harzartigen Kondensationsprodd.* aus *Phenolen* u. CH_2O, bezw. CH_3CHO oder *Paraldehyd* ausgehen u. diese durch Einw. von *Furfurol* oder *Furfuramid* in die *unl. Endprodd.* überführen. — Beispiele sind angegeben für die Kondensation von: *Phenol* mit *Furfurol* in Ggw. von HCl u. Nachbehandeln mit *Furfuramid*, — *Phenol* mit 35%ig. CH_2O-Lsg. u. Nachbehandeln mit *Furfurol* oder *Furfuramid*. — *Phenol* mit CH_3CHO bezw. *Paraldehyd* u. Nachbehandeln mit *Furfurol* oder *Furfuramid*, — *Phenol* mit *Furfurol* ohne Kondensationsmittel, durch Erhitzen unter Druck auf 215—230°, wobei ein l., schmelzbares *Harz* entsteht, — sowie von *Phenol* mit *Furfurol* in Ggw. von K_2CO_3 u. Nachbehandeln mit $C_6H_{12}N_4$ bezw. *Furfuramid*. Die tiefschwarz gefärbten, glänzenden Harze finden besonders zur Herst. von *Phonographen-* oder *Druckplatten* Verwendung. Als Zusatzkatalysator in der zweiten Stufe der Rk. kann in einzelnen Fällen *p-Phenylendiamin* benutzt werden. (**E. P. 243470** vom 9/9. 1924, ausg. 24/12. 1925.) Schottländer.

Société des Verreries de Folembray, Frankreich (Aisne), *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd.* Man versetzt ein *Phenol* mit ungefähr dem gleichen Vol. einer wss. 40%ig. CH_2O-Lsg., in der ca. 5—10% $CaCl_2$ gel. sind u. erhitzt das Gemisch bis zur B. einer in der Kälte nicht klebenden *plast. M.* — Das *Prod.* läßt sich mit den Händen beliebig formen, zu dünnen Blättchen auswalzen u. mit *Weichkautschuk* gemischt vulkanisieren, wobei es als *Vulkanisationsbeschleuniger* wirkt. Bei weiterem Erhitzen oder längerem Lagern in der Kälte geht es in eine unl. harte *M.* über. Diese Eigenschaft ermöglicht es, größere Flächen mit Lsgg. der Prodd. in A. oder Aceton zu überziehen, die, wie Schiffsrümpfe, Mauern u. Parkettfußböden, keinem Erhitzen der angestrichenen Teile unterworfen werden können. (**F. P. 563777** vom 27/6. 1922, ausg. 13/12. 1923.) Schottländer.

Eugène Ropp, Frankreich (Doubs), *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd.* Bei der Kondensation werden als Katalysatoren PCl_5, mit oder ohne Zusatz von Na-Acetat, $POCl_3$ oder CH_3COCl in geringen Mengen verwendet. — Z. B. wird chem. reines, über Al-Spänen dest. *Phenol*, Kp. 182—184°, reiner, besonders von Fe-Salzen freier 40%ig. CH_2O oder *Trioxymethylen* u. wenig PCl_5 oder $POCl_3$ gemischt u. das Gemisch vorsichtig auf 45—50° angeheizt. Die Temp. steigt dann von selbst auf 97°. Nach eingetretener Kondensation wird die M. 20 Min. in gelindem Sieden bei 100—150° gehalten, wobei Schichtenbildung eintritt. Die wss. Schicht wird abgegossen, das viscose Prod. gewaschen, auf 100° erhitzt u. im Vakuum bei 160—170° eingedampft bis zur B. einer dicken, honigartigen M., die schließlich im Autoklaven 2 Stdn. auf 180—190° erhitzt wird. Das farblose, durchsichtige, mehr oder weniger plast., glasharte Prod. ist unentflammbar, lichtbeständig, unl. selbst in konz. Säuren, wenig hygroskop., läßt sich leicht bearbeiten u. besitzt hohe dielektr. Eigenschaften, wie Bernstein. Nach dem Reiben zieht es Papier u. leichte Gegenstände an. Es läßt sich gleichmäßig oder teilweise färben, besonders mit von Phenolen abgeleiteten u. in diesen l. Azofarbstoffen. Bei Ver-

wendung von *Homologen* des Phenols, wie *Kresolen* oder *Xylenolen*, erhält man in der Regel trübe Prodd. (**F. P. 564 575** vom 12/7. 1922, ausg. 5/1. 1924.) Schottl.

Jean Bruhat, Frankreich (Seine et Oise), *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd.* Man behandelt die fl. Anfangskondensationsprodd. aus Phenolen u. CH_2O mit den Estern aus mehrwertigen Alkoholen u. organ. Säuren. — Z. B. wird *Phenol* ohne Zusatz eines Katalysators mit $C_6H_{12}N_4$, *Trioxymethylen* oder *Paraformaldehyd* kondensiert, das *Reaktionsprod.* unter mäßigem Erwärmen, unter Luftzutritt oder im Vakuum, möglichst vollständig entwässert u. alsdann mit 10% *Glycerinmonooxalat* versetzt. Die dicke, farblose, schwach sauer reagierende Fl. geht beim Stehenlassen bei 15° nach einigen Stdn. in eine ziemlich harte, jedoch mit dem Fingernagel noch ritzbare *M.* über, die sich beliebig formen läßt. Erhitzt man die geformten Gegenstände einige Min. auf 80—100°, so werden sie hart, unl. u. unschmelzbar. Gegebenenfalls kann man sie durch weiteres Erhitzen völlig aushärten. Das Gemisch aus fl. Anfangskondensationsprod. u. Glycerinmonooxalsäureester kann auch unmittelbar in Formen gegossen u. an der Luft auf 60 bis 100° erwärmt werden, wobei die Fl. schnell koaguliert wird u. harte, unl., schwach gelb gefärbte, undurchsichtige MM. liefert. Vor der Härtung kann man dem dickfl. Gemisch Anilinfarbstoffe oder Füllmittel zusetzen. Ebenso läßt es sich in A. oder Aceton gel. als *Lack* verwenden. Das Glycerinmonooxalat kann durch *Glycerinmonoformiat* oder die *Glycerinester* der *Citronensäure*, *Weinsäure*, *Phthalsäure* oder *Benzoesäure* ersetzt werden. Die Glycerinester der aromat. Säuren liefern durchsichtige oder halbdurchsichtige Prodd. Das Verf. liefert vollkommen geruchlose Prodd. (**F. P. 575 532** vom 21/3. 1923, ausg. 1/8. 1924.) Schottländer.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

R. Pique, *Der Zucker im Altertume.* Geschichtliche Darst. der Gewinnung u. des Verbrauchs des Zuckers (Honigs) u. seiner Bedeutung für Leben u. Kultur der Menschen des Altertums. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. **43**. 352—60.) Rh.

C. Wessely, *Zur Geschichte der Rübe.* Zusammenfassende Darst. an Hand der Festschrift „Geschichte der Rübe (Beta) als Kulturpflanze von den ältesten Zeiten bis zum Erscheinen von Achards Hauptwerk 1809“ von von Lippmann u. der Ergebnisse der sprachlichen Altertumsforschung bis zum Eintreten der Verarbeitung der Rübe im Großbetriebe. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1926**. 517—27. Wien.) Rühle.

K. Jörn, *Die Wärmepumpe in der Zuckerindustrie.* Bei Verwendung der *Wärmepumpe* zur Verdichtung der von den Vakuen zum Kondensator gehenden Brüden auf eine zur abermaligen Beheizung notwendige Spannung lassen sich noch bedeutende Ersparnisse erzielen, was näher ausgeführt wird. (Zentralblatt f. Zuckerind. **34**. 785 bis 786.) Rühle.

A. H. Erdenbrecher, *Neuzeitliche Filtergeräte.* Vf. beschreibt u. empfiehlt die Jenaer Glasfiltergeräte an Hand dreier Abbildungen nach Einrichtung ,Handhabung u. Wirksamkeit. (Zentralblatt f. Zuckerind. **34**. 766—67. Greifenberg i. Pom.) Rühle.

E. Schmidt, *Bietet die spätreifende „E“-Rübe gegenüber der frühreifen „Z“-Rübe in wirtschaftlicher und technischer Hinsicht Vorteile?* Zusammenfassende Erörterung an Hand des Schrifttumes u. eigner Erfahrungen. Vf. empfiehlt, von der „*E*“-Rübe, der alten Urrübe, wieder abzugehen u. die hochgezüchtete, zuckerreiche „*Z*“-Rübe wieder anzubauen. (Zentralblatt f. Zuckerind. **34**. 763—65. Landsberg bei Halle.) Rhl.

J. Zamaron, *Über die Beziehung zwischen der Reinheit der Rübensäfte und der der Diffusionssäfte.* (Vgl. Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. **43**. 152; C. **1926**. I. 2368.) Vf. schließt aus eigenen Verss. u. aus Angaben im Schrifttume, daß die Reinheit des Diffusionssaftes bei n. Arbeit niemals geringer als die Reinheit des Rübensaftes ist, daß sie vielmehr höher als diese sein muß, da durch das Kochen bei erhöhter Temp. eine Ausfällung von Albuminoid- u. anderen Stoffen erfolgt, die sich an gewissen Stellen

des Rundlaufes der Diffusionssäfte wieder vorfinden u. in feuchtem Zustande die Zus. (%): W. 29,79, organ. Stoffe 61,24, Mineralstoffe (SiO_2-Fe_2O_3-Al_2O_3-CaO-MgO-Spuren P_2O_5) 8,97 zeigten. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. **43**. 361—64.) RÜHLE.

Richard F. Jackson, Clara Gillis Silsbee und **Max J. Proffitt**, *Die Darstellung der Lävulose.* Der Bericht über die Verss. zur Darst. der *Lävulose* aus Inulin der Dahliaknollen (vgl. S. 949) wird fortgesetzt. (Sugar **28**. 326—29.) RÜHLE.

F. Tödt, *Eine einfache Meßmethode der Wasserstoffionenkonzentration und ihre Bedeutung für die Rübenzuckerindustrie.* Infolge der mannigfachen Belange, die die Best. der p_H auch für die Praxis der Zuckerfabrikation gewonnen hat, gibt Vf. einen kurzen Überblick über die einschlägigen, in den letzten beiden Jahren erhaltenen Ergebnisse, u. eine Beschreibung eines Verf. zur Best. der p_H, das einfach, schnell u. zuverlässig durch Tüpfeln auszuführen ist u. die für die Praxis ausreichende Genauigkeit von 0,2—0,3 p_H-Einheiten besitzt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1926**. 494 bis 509.) RÜHLE.

Brunolf Brukner, *Ein Vorschlag zum Betriebsrefraktometer.* Es wird empfohlen, das *Refraktometer* im Zuckerfabriksbetriebe nicht fest mit dem Vakuum zu verbinden, sondern es davon zurückzuziehen, so daß man mit e i n e m App. alle Vakuen u. auch alle Maischen überwachen kann. (Dtsch. Zuckerind. **51**. 706. Maltsch.) RÜHLE.

Amaury Dumoulin, *Bildung und Bestimmung der Kalksalze bei der Herstellung des Zuckers.* Zusammenfassende Erörterung der Ursachen für die B. der Kalksalze in den Säften der Zuckerfabriken u. der Best. dieser Salze darin. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. **43**. 347—51.) RÜHLE.

J. Zamaron, *Über die Ursachen für Irrtümer bei der Bestimmung der Grade Brix in verschiedenen Zuckerlösungen.* Bei schaumigen Lsgg. hindert der Schaum ein freies Einstellen der Spindel, so daß man zu Ergebnissen gelangt, die mehr oder weniger falsch sein können. Gibt man mittels eines sehr fein ausgezogenen Rohres einen oder zwei Tropfen eines Gemisches gleicher Teile A. u. Ä. an die Stelle, wo die Spindel aus der Fl. herausragt, so verschwinden die Schaumteilchen u. die Spindel stellt sich richtig ein. Bei genügend viscosen Lsgg. beträgt der Fehler, den man beim Spindeln macht, 1—3 Zehntelgrade Brix. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. **43**. 360—61.) RÜHLE.

—, *Die Bestimmung der Reinheitsquotienten der Dicksäfte auf Grund des Gehaltes an schädlichem Stickstoff.* Kurze Besprechung des abgeänderten Verf. von ANDRLIK, wonach man zur Best. des Reinheitsquotienten des Dicksaftes dessen Gehalt an schädlichem N, dessen Polarisation u. den sogenannten Stickstoffkoeffizienten wissen muß. (Dtsch. Zuckerind. **51**. 829—30.) RÜHLE.

F. Tödt, *Die elektrische Aschenbestimmung von Säften und Fertigprodukten.* Die von SCHNEIDER (S. 665) angegebenen Unterschiede zwischen chem. u. elektr. Asche liegen fast innerhalb der Fehlergrenzen der chem. Aschenbest. Die elektr. bestimmte Asche liegt etwas tiefer als die chem. Asche, weil bei jener das Unl. nicht mit bestimmt wird. (Zentralblatt f. Zuckerind. **34**. 784.) RÜHLE.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

H. Serger, *Gutachtliche Aussprachen aus dem Gebiete der Lebensmittelhygiene.* 1. Schweflige Säure in *Fleischwaren.* 2. Eine irreführende Reklame (betrifft Nährwert der Milch). 3. Bedenkliche *Konservierungs*methoden. 4. Suggestive Gesundheitsschädigungen durch Konserven. 5. Deutsches Fleischextrakt. 6. Kritisches zur Herkunftsbezeichnung von *Essig.* (Pharm. Zentralhalle **67**. 449—55. Braunschweig.) ROJAHN.

Guido Ajon, *Direkte Krystallisation der Citronensäure aus Citronensaft.* (Vgl. Riv. It. delle essenze e profumi **7**. 114; C. **1926**. I. 787.) Um jede Einw. des Eisens auszuschalten, wurde das Schälen u. Pressen der Citronen mit Porzellangeräten vorgenommen, u. der so erhaltene Saft, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas fermen-

tierten Saft einige Tage stehengelassen. Zu dem auf $^1/_4$ seines Vol. eingeengten Saft wurden die zur Fällung der Mineralstoffe notwendigen Reagenzien gegeben; aus der vom Nd. abgetrennten Fl. wurden nach Eindampfen bei möglichst niederer Temp. (Wasserbad) u. nach gegebenenfalls Zugabe von geringen Mengen H_2SO_4 u. mehrtägigem Stehenlassen die Citronensäure in meist sehr kleinen Krystallen gewonnen. Dagegen wurden sehr schöne u. große Krystalle durch Osmose des Saftes nach Entmineralisierung der bei der Osmose gewonnenen wss. Fll. erhalten. (Riv. It. delle essenze profumi **7**. 125—27. 1925. Acireale.) Lehmann.

G. Dorfmüller, *Zucker und Süßstoff.* Vf. wendet sich gegen die Verwendung von Süßstoff an Stelle von Zucker. (Dtsch. Zuckerind. **51**. 804—06.) Rühle.

Birk, *Die Bedeutung der Milch als Nahrungsmittel.* Zusammenfassende Betrachtung des gegenwärtigen Standes der Frage. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. **36**. 321—28. Tübingen.) Rühle.

Domenico Carbone, *Die Milchfermente und ihre Kontrolle.* Vf. begründet die Notwendigkeit des Erlasses von einheitlichen Vorschriften zur Best. der wichtigen Fermente der Milch. (Boll. Chim. Farm. **65**. 388—89.) Grimme.

E. Tiede und **P. Reyher**, *Ultraviolettbestrahlung von Milch.* Vff. folgern aus ihren Verss. über die Bestrahlung von Milch mit ultraviolettem Licht bei Ggw. u. Abwesenheit von Luft, daß der charakterist. Geruch u. Geschmack ultraviolett bestrahlter Milch auf die Einw. von *Ozon* zurückgeführt werden muß. Daneben kann auch eine, durch Geruch u. Geschmack nicht zu erkennende Lichtbeeinflussung stattfinden. Die „Vitaminisierung" mit Ozon ist von E. Tiede zum Patent angemeldet. (Naturwissenschaften **14**. 741. Berlin, Univ. u. Weißensee, Säuglingskrankenhaus.) Josephy.

G. Frölich und **H. Lüthge**, *Fütterungsversuche mit verschiedenen Schnitzelarten an Milchkühen.* Beschreibung einiger Vergleichsverss. nach Anstellung u. Ergebnissen mit 2 Schnitzelarten (Trockenschnitzel mit angetrockneter Melasse u. sogenannte Steffenschnitzel). Allgemein hat sich gezeigt, daß die verschiedenen Schnitzel nach ihrer Futterwrkg. nicht gleichwertig sind. (Dtsch. Zuckerind. **51**. 826—28. Halle a. S.) Rühle.

Plahn, *Die Bedeutung der Trockensubstanz für die züchterische Bewertung der Futterrüben.* Während bisher nach Wohltmann die Wertschätzung der *Rübe* nach ihrem Zuckergehalte allgemein anerkannt wurde, soll nach neueren Unterss. dafür allein die Gesamttrockensubstanz maßgebend sein. Vf. erörtert die Berechtigung dieses Wechsels der Anschauungen u. gelangt zu dem Schlusse, daß kein Anlaß zu der Annahme vorliege, daß die Zuchtauswahl nach der Trockensubstanzbest. bessere oder schnellere Erfolge zeitige hinsichtlich Steigerung des Nährwertgehaltes als die Auslese nach dem polarimetr. Verf., das doch auch nur die gehaltvollsten Einzelpflanzen u. Stämme, also auch nur die an Trockensubstanz reichsten zur Weiterzucht verwende u. das dadurch, daß es als zweites Merkmal die Best. der Trockensubstanz heranziehe, hinsichtlich der Hochzüchtung haltbarer Stämme noch um vieles schärfer ausliest. Damit soll die Bedeutung der Best. der Trockensubstanz, die schwierig u. deshalb nur in beschränktem Maße ausführbar ist, für die züchterische Bewertung von Rüben nicht bezweifelt werden, sie wird vielmehr nachdrücklich betont. (Dtsch. Zuckerind. **51**. 705—06. 729—30.) Rühle.

Malinquist Machine Co., Washington, *Apparat zum Einmachen von Früchten u. dgl.* Der App. besteht aus drei Kammern, in deren erster die Deckel für die Einmachgefäße geformt u. fertiggestellt werden, während in der zweiten die Gefäße von Luft befreit u. mit dem einzumachenden Gut gefüllt u. in der dritten schließlich die noch im Vakuum befindlichen Gefäße verschlossen werden. (**E. P. 236267** vom 31/3. 1924, ausg. 30/7. 1925.) Oelker.

C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh., *Backpulver.* Der saure Bestandteil des Backpulvers wird durch ein schwach l. neutrales Salz, wie Calciumtartrat, mit Zusatz anderer Substanzen von treibender Wrkg. gebildet. Beispielsweise wird eine Mischung von 48 Teilen Calciumtartrat, 61,2 Teilen Calciumlactat, 51,5 Teilen sek. Calciumphosphat u. 83,5 Teilen $NaHCO_3$ empfohlen. (**E. P. 252 695** vom 1/5. 1926, Ausz. veröff. 28/7. 1926. Prior. 30/5. 1925.) OELKER.

Chr. Hansen's Laboratory, Inc., Little Falls, New York, übert. von: **Karl Johan Monrad**, Little Falls, N. Y., V. St. A., *Flüssiges Präparat zur Herstellung von Pudding u. dgl.*, welches 65 Pfund Zucker, 33 Pfund W., 120 g Calciumhypophosphit u. 27 g Käselab enthält u. mit roher oder pasteurisierter Milch verarbeitet wird. (**A. P. 1 592 777** vom 9/1. 1923, ausg. 13/7. 1926.) OELKER.

Ewald Koerner, Dresden, *Trockentrommel für Tabak oder ähnliche Stoffe*, dad. gek., daß die unter der umlaufenden Trockentrommel angeordnete Feuerbüchse mechan. hin u. her bewegbar ist. — Es findet eine gleichmäßige Erhitzung der Trockentrommel statt, so daß ein Verderben des Gutes ausgeschlossen ist. (**D. R. P. 431 833** Kl. 82a vom 17/4. 1924, ausg. 23/7. 1926.) OELKER.

Jorge C. Servetti Reeves, Buenos Aires, Argentinien, *Konservieren von Milch in Behältern.* Nach dem Einfüllen der Milch in die Behälter wird deren Einfüllöffnung soweit verschlossen, daß nur noch eine kapillare Öffnung verbleibt. Danach bringt man die Behälter in ein Wasserbad u. erhitzt sie in diesem so lange, bis die Milch in der kapillaren Öffnung sichtbar wird, verschließt dann letztere hermetisch, setzt das Erhitzen bei Sterilisiertemp. noch eine Zeitlang fort u. kühlt die Behälter schließlich ab. (**A. P. 1 591 142** vom 9/1. 1924, ausg. 6/7. 1926. Argent. Prior. 21/8. 1923.) OE.

Joseph Moses Ward Kitchen, East Orange, N. J., *Behandlung von Milch u. dgl.* Die Milch wird auf eine Temp. (etwa 2°) abgekühlt, bei welcher Fäulniskeime sich nicht mehr entwickeln können u. dann einer Lüftung unterworfen. (**Can. P. 254 931** vom 11/5. 1923, ausg. 27/10. 1926.) OELKER.

Alfred Ehrenreich, Paris, Frankreich, und **Kristian Bendixen**, Kopenhagen, Dänemark, *Plastische Masse aus den Häuten von Stachel- oder Knorpelfischen.* Zu dem Ref. nach F. P. 582 544; C. **1925**. II. 870 (CHARLES u. EHRENREICH) ist folgendes nachzutragen: Vor dem Vermahlen u. Trocknen der gekrempelten Fasern von Haifischhäuten werden diese oder die entstachelten, geschwellten Häute mit Mischungen oder Extrakten von *Magensaft* oder *Urin* derselben Fischart behandelt. Z. B. eignet sich hierzu eine wss. *Urinlsg.* 5—10° Bé, die eine der Gerbung ähnliche Wrkg. auf die Fasern oder ganzen Häute ausübt. — Als Bindemittel für die gemahlenen Fasern dient ein aus den *Haifischstacheln* gewonnener *Leim.* Nach Pressung u. Trocknung der geleimten Fasern kann eine Nachbehandlung mit CH_2O erfolgen, wodurch ganz besonders harte MM. erhalten werden. Vor der Pressung können der Mischung kleine Mengen von Pigmenten oder Füllmitteln zugesetzt werden. Die gehärteten Prodd. finden zur Herst. von *Grammophonplatten*, die unzerkleinerten Fasern in der *Textilindustrie* Verwendung. (**A. P. 1 592 189** vom 4/6. 1924, ausg 13/7. 1926. Dän. Prior. 7/6. 1923. **E. P. 235 050** vom 25/8. 1924, ausg. 2/7. 1925.) SCHOTTL.

XVIII. Faser- und Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

Winter, *Der Flammenschutz von Geweben.* Vf. beschreibt in einer Zusammenstellung der Patentliteratur die verschiedenen Verff. zur Herst. von flammensicheren Geweben, wie Flammenschutz durch gaserzeugende Stoffe, durch mechanisch umhüllende Stoffe, durch Verwendung schwer oder unbrennbarer Textilmaterialien u. verschiedene andere Verff. (Ztschr. f. ges. Textilind. **29**. 424—26.) BRAUNS.

—, *Hydrophile, sterilisierte, imprägnierte und medizinische Baumwollen.* Es wird das Rohmaterial für *Verbandwatte*, die Herst. der verschiedenen Arten u. die fabrikmäßige Herst. der gangbarsten Medizinalwatten beschrieben. (Ztschr. f. ges. Textilind. **29**. 371—73. 387—88.) BRAUNS.

J. R. Katz und **K. Hess**, *Über Quellung und Merzerisierung natürlicher Cellulosefasern in Salpetersäure und über philanierte Baumwolle.* I. *Röntgenspektrographische Beobachtungen.* Vff. behandeln ungebleichte Fasern von *Ramie, Flachs* u. *Hanf* mit HNO_3 von D. = 1,415—1,420 u. vergleichen das Röntgenspektrum der so gequollenen Faser mit dem der mit NaOH mercerisierten. Dabei zeigt sich, daß bei beiden die bis in weitgehende Details gleichen Veränderungen eintreten, die eine Gitteränderung der Micellen beweisen. HNO_3 geringerer Konz. bewirkt diese nicht. Die unterste Grenze der Konz. liegt bei 61%. Bei diesen Einww. treten Endzustände ein, die von der Konz. abhängig sind. Besonders bemerkenswert ist, daß ein ähnliche Grenze bei etwa der gleichen Konz. für die Verquellung u. für die Mercerisationsänderungen der ausgewaschenen Fasern besteht. Die von KNECHT gefundene Verb. von 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ mit 1 Mol. HNO_3 hat nicht nur eine konstante Zus., sondern auch ein Röntgenspektrum, das von dem der Cellulose verschieden ist. *Philantrierte Baumwolle* hat nicht das Röntgenspektrum der mercerisierten Baumwolle, sondern das von natürlichen Fasern; ein Mercerisierungsstreifen ist höchstens eben angedeutet. (Ztschr. f. physik. Ch. **122**. 126—36.) BRAUNS.

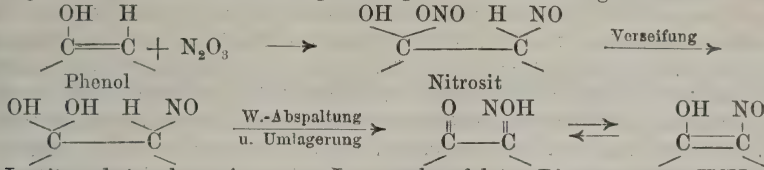
Alfred Haußner, *Die Zerkleinerungsarbeit in neueren Holländern.* Vf. bespricht die Wirkungsweise der neuen aus Stein oder steinartigem Material hergestellten Holländer. (Zellstoff u. Papier **6**. 352—55. Brünn.) BRAUNS.

Eberhardt Munds, *Der Einfluß der tierischen Nachleimung auf die Eigenschaften von harz-stärke-vorgeleimten Papieren.* Vf. unterwirft harz-stärke-geleimtes Papier einer Nachleimung mit tier. Leim u. findet, daß dadurch das Papier nur im günstigen Sinne beeinflußt wird. Die Bruchlast, Dehnung, Berstfestigkeit u. Falzwiderstand erfahren eine erhebliche Zunahme. Dicke, Quadratmetergewicht, u. Lichtdurchlässigkeit steigen etwas an, während scheinbares u. wirkliches spezif. Gew., Völligkeitsgrad u. Porosität mit dem Ausgangspapier keine merklichen Unterschiede zeigen. Die Leimfestigkeit selbst wird stark erhöht. (Wchbl. f. Papierfabr. **57**. 883—87. Gröditz.) BRAUNS.

H. Postl, *Feuchten des Papiers.* Nach Erwähnung der bisherigen Methoden zur Befeuchtung des Papiers beschreibt Vf. 3 von der Firma UNGER in Crimmitschau hergestellte Walzenbürstenfeuchtapp. (Wchbl. f. Papierfabr. **57**. 893—95. Mödling b. Wien.) BRAUNS.

Oskari Routala und **Johan Sevón**, *Über den Aufschluß des Fichtenholzes mit verdünnter Salpetersäure.* Der Aufschluß von Fichtenholz mit HNO_3 erfolgt, da er nicht von einer Auflösung der Ligninstoffe begleitet ist u. infolgedessen das Holz nur langsam u. ungleichmäßig von der Säure durchdrungen wird, nur unvollständig. Es gelingt aber bei Anwendung von sehr gleichmäßig u. fein zerkleinertem Holz einen gut aufgeschlossenen Zellstoff zu erhalten. Wesentlich leichter vollzieht er sich, wenn man das Holz mit einer Salpeterlsg. entsprechend 35—40% auf lufttrockenes Holz berechneter HNO_3, durchtränkt u. nach Zusatz einer äquivalenten Menge H_2SO_4 15 Stdn. auf 90—95° erhitzt. Dabei erhält man einen Zellstoff, der in Ausbeute u. Qualität einen Sulfitzellstoff entspricht. Hierbei werden 30% der HNO_3 verbraucht, die zum Teil als NO (6,5%), NH_3 (9,4%), N_2 (23,5%) u. HCN (3%) auftreten. Der Rest ist organ. gebunden. Ein Teil der Inkrusten geht mit Oxal-, Essigsäure, HCN u. reduzierenden Zuckern, während der Kochung in Lsg., der Rest läßt sich mit Alkali aus dem Zellstoff herauslösen. Diese Ablauge wurde näher untersucht u. es konnte darin Vanillin mit Sicherheit nachgewiesen werden. Von besonderem Interesse war die Entstehung der HCN. Verff. untersuchten Verbb. verschiedenster Konstitution auf

ihr Verh. gegen verd. HNO_3 u. finden beim Vanillin B. von HCN. Auf Grund ihrer Verss. glauben Vff. die HCN-Bildung mit folgender Reaktionsfolge erklären zu können.



Das Isonitrosoketon kann in saurer Lsg. nach erfolgter Ringsprengung HCN geben. Ihre B. ist aber sehr von den Versuchsbedingungen abhängig. Die Hauptrkk. bei dem Aufschluß mit HNO_3 sind die Oxydation der Seitenkette des Koniferylkomplexes u. die Nitrierung des aromat. Kernes der Inkrusten. (Cellulosechemie **7**. 113—18. Beilage zu Papierfabr. **24**. Helsingfors.) BRAUNS.

H. L. Joachim, *Kontrolle der Holzvorbereitung für die Zellstoffherstellung.* Es wird eine automat. Probeentnahmevorrichtung für Hackspähne u. ein Sortiersieb für Laboratoriumsverss. u. damit erzielte Resultate besprochen. (Zellstoff u. Papier **6**. 346—47. Muskegon, Mich., U. S. A.) BRAUNS.

Otto Gerngroß und **Kingnor Tsou**, *Über die violette Fluorescenz von Sulfitzellstoff und Sulfitzellstoffablaugen.* Vff. bestätigen die violette Fluorescenz wss. Sulfitablauge u. ungebleichten Zellstoffs (vgl. Papierfabr. **24**. 106; C. **1926**. I. 2754). Da der fluorescierende Stoff jedoch schon im Holz selbst enthalten ist, halten sie es für unwahrscheinlich, daß die Ursache der Fluorescenz in einem erst durch den Kochprozeß erzeugten Stoff zu suchen ist. (Papierfabr. **24**. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 497—99. Berlin, Techn. Hochsch.) BRAUNS.

Carl G. Schwalbe, *Zur Organisation der wissenschaftlichen Erforschung der Pflanzenfasern.* Vf. macht auf die beim Lagern u. Altern von Pflanzenfasern besonders in kolloidchem. Beziehung auftretenden Veränderungen aufmerksam u. schlägt die Schaffung einer sogenannten *Standard-Cellulose* vor, die für wissenschaftliche Unterss. ein einwandfreies Ausgangsmaterial sein soll. (Kolloid-Ztschr. **39**. 178—80. Eberswalde.) BRAUNS.

Bellanger, *Schnellanalyse von Ausgangsmaterialien für die Celluloidfabrikation.* Vf. gibt eine zusammenhängende Übersicht über die Methoden, die am schnellsten zur Prüfung der Stoffe führen, die in der Celluloidfabrikation verwandt werden, wie Cellulose, Säuren, Campher, A., Celluloidabfälle, die verschiedenen Zusätze, wie Campherersatz, Chloralhydrat, Paradichlorbenzol, Acetanilid, Triphenylphosphat u. substituierte Diphenylurethane, Geschmeidigmachungsmasse, Carbamid u. Lösungsmm. für Celluloid. (Rev. gén. des Matières plastiques **2**. 368—72.) BRAUNS.

Alfred G. Perl, *Kunstseide. Apparaturen, die zur Viscosefabrikation gebraucht werden.* (Vgl. Journ. Textile Inst. **16**. 195; C. **1926**. I. 1738.) Es werden die Filtrieranlagen, Spinnmaschinen zum Spulen- u. Zentrifugenspinnen, das Fällungsbad u. die App. zur Entschwefelung, zum Bleichen u. Waschen des Spinnfadens beschrieben. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. **1926**. 62—63.) BRAUNS.

Carlo Sandoz und **Giulio Tocco**, *Die Herstellung von künstlichen Fasern nach dem Viscoseverfahren.* (Vgl. S. 843.) Bericht über Trocknung, Merzerisierung, Zerreißung, Reifung, Behandlung mit CS_2 (Sulfurierung) der Alkalicellulose, Lsg. des Xanthats u. Reifung der Viscose. Zahlreiche Figg. im Original. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **8**. 239—47. 319—26.) GRIMME.

Fritz Junge, *Acetatseide und deren Färben.* Die Eigenschaften der Acetatseide u. die Methoden zu ihrer Färbung werden beschrieben. (Ztschr. f. ges. Textilind. **29**. 440—41.) BRAUNS.

Hellm. Schwalbe, *Neue Ergebnisse bei der Festigkeitsbestimmung von Halbstoffen.* Vf. berichtet in einem Vortrag über Neuerungen in der Festigkeitsbestimmungsmethode

von Halbstoffen u. den damit erzielten Ergebnissen. (Papierfabr. **24**. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 465—68. 481—88. Dresden.) BRAUNS.

August Schaefer, New York, *Behandlung von Papier u. dgl.* Man behandelt das Papier o. dgl. zunächst mit einer Fl., welche etwa gleiche Mengen Schellack, A. u. Bananenöl enthält, u. überzieht es danach mit einer Kreideemulsion. — Durch diese Behandlung soll das Schrumpfen des Papiers beim Drucken vermieden werden. (**A. P. 1 591 238** vom 6/8. 1924, ausg. 6/7. 1926.) OELKER.

Henry Silbermann, Berlin-Lichterfelde, *Gewinnung von reinen Cellulosefasern aus cellulosehaltigen, durch inkrustierende Begleitstoffe verunreinigten Materialien,* gemäß D. R. P. 407 500 unter abwechselnder Behandlung des Rohmaterials mit einem aktiven Gase, wie Cl_2 u. einer verd. alkal. Lsg., dad. gek., daß man als alkal. Lsg. eine solche von Salzen schwacher Säuren wählt u. einen Überdruck von wenigstens 1 Atm. anwendet. — Weitere 3 Ansprüche betreffen die Einführung von gesätt. oder überhitzten Wasserdampf in die Cl_2-Atm. u. die Abkühlung des Behälters nach Abstellung des Dampfes, sowie die vorherige Abkühlung des Materials auf —10 bis 0^0. (**D. R. P. 432 052** Kl. 29b vom 15/11. 1923, ausg. 27/7. 1926. **Zus. zu D. R. P. 407 500; C. 1925. I. 918.**) KAUSCH.

Aktieselskabet R. Pictet & F. Tharaldsen, Oslo, *Cellulose.* Man behandelt das Rohmaterial (Holz usw.) bei einem Druck von 8 at. u. einer Temp. von nicht mehr als 110^0 mit einer konz. wss. Lsg. von SO_2, welche mehr als 100 g SO_2 pro l enthält. Man erhält in 8—16 Stdn. in guter Ausbeute eine Cellulose von ausgezeichneter Farbe. (**E. P. 252 344** vom 26/4. 1926, Ausz. veröff. 28/7. 1926. Prior. 20/5. 1925.) OE.

Webster E. Byron Baker, York Haven, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von Magnesiumsalzen der Ligninsulfosäuren aus Sulfitcelluloseablauge.* Die rohe Sulfitablauge wird mit soviel $Ca(OH)_2$ (wss. Suspension) u. etwas $Ba(OH)_2$ oder $Sr(OH)_2$ versetzt, bis die p_H der Fl. = 9 beträgt, hierauf wird filtriert u. die Lsg. soweit eingedampft, daß die Konz. 30^0 Bé beträgt, von dem Nd. abfiltriert u. die Lsg. nochmals konz., bis sie $50^0/_0$ feste Bestandteile enthält, zweckmäßig im Vakuum. Schließlich gibt man eine konz. $MgSO_4$-Lsg. hinzu u. filtriert die ausgeschiedenen Sulfate des Ca, Ba u. Sr ab. — Das Prod. findet zur Herst. von *Straßen* u. anderen techn. Zwecken Verwendung, die Erdalkalisulfate in der *Papierfabrikation.* (**A. P. 1 592 063** vom 16/3. 1923, ausg. 13/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Otto Faust und **Adolf Kämpf**, Premnitz, Westhavelland, *Herstellung von Kunstseide, Kunstfasern, Filmen, Bändern usw. aus Viscose,* 1. dad. gek., daß man der Viscose während ihrer Bereitung oder nach ihrer Fertigstellung Stoffe zusetzt, wie z. B. Sulfosäuren von Kondensationsprodd. der Phenolsulfosäuren mit Aldehyden, Aldosen, Ketosen u. diese körperbildenden höhermolekularen Kohlehydrate u. das Prod. in üblicher Weise verspinnt. — 2. gek. durch einen Zusatz von Salzen dieser Sulfosäuren bezw. von den freien Sulfosäuren teils zur Viscose, teils zum Spinnbad. — 3. dad. gek., daß man der Viscose während ihrer Bereitung oder nach ihrer Fertigstellung Stoffe zusetzt, wie z. B. Sulfosäuren des aus Holz durch mehr oder weniger weitgehende Aufschließung mittels Phenolen gewonnenen Kondensationsprod. — Weitere 5 Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen dieses Verf. — 9. dad. gek., daß man ungereifte Viscose verwendet. (**D. R. P. 431 846** Kl. 29b vom 16/11. 1922, ausg. 16/7. 1926.) KAUSCH.

Courtaulds Limited, London, *Herstellung von Fäden, Fasern, Filmen o. dgl. aus Celluloseestern.* (**D. R. P. 428 883** Kl. 29b vom 9/12. 1924, ausg. 14/5. 1926. E. Prior. 2/2. 1924. — C. **1925**. I. 2673.) KAUSCH.

Emil Burkard, Nürnberg, **Walter Dehn**, und **Hans Rathsburg**, Fürth i. B., *Herstellung von künstlichen Fäden, Filmen und Streifen* usw. aus in alkal. Mitteln gel. Eiweißstoffen, dad. gek., daß man die mit geeigneten oxyd. wirkenden Mitteln, wie

HNO_3, Halogen oder halogenabspaltenden Stoffen in bekannter Weise vorbehandelten u. mit alkal. Stoffen, wie NH_3, Ätzalkalien, kohlensauren oder Schwefelalkalien oder organ. Basen, in Lsg. gebrachten Eiweißstoffe in ein geeignetes Fällbad preßt. (**D. R. P. 432 180** Kl. 29b vom 26/6. 1924, ausg. 28/7. 1926.) KAUSCH.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

H. Barth, *Gaserzeuger zur Vergasung von hochwertigen, minderwertigen und Abfallbrennstoffen.* (Keram. Rdsch. **34**. 494—97. Hannover.) SALMANG.

A. G. Fieldner, *Die Tieftemperaturverkokung von Kohle. Beschreibung von Verkokungsverfahren.* (Vgl. S. 957.) Beschrieben werden: Der „Doherty"-Prozeß für restlose Vergasung von Braunkohle auf der Hazel-Atlas-Glashütte zu Washington, Pa., sowie die Versuchsanlagen in Denver u. Toledo; die Verff. von SEIDENSCHNUR-PAPE u. LURGI, bei denen die Kohle durch außerhalb der eigentlichen Retorte gewonnene h. Verbrennungsgase erhitzt wird; der LAING-NIELSEN-Prozeß mittels „fühlbarer" Wärme des in besonderem Erzeuger hergestellten h. Generatorgases oder des wieder erhitzten u. in den Kreislauf zurückgeführten Tieftemp.-Gases; die Verff. zur Entgasung der Kohle mittels überhitztem Dampf u. durch direkten Kontakt mit geschmolzenem Pb. (Amer. Gas Journ. **124**. 540—42. Fuel **5**. 203—14. 265—71. 294 bis 297.) WOLFFRAM.

F. Bergius, *Die Verflüssigung der Kohle.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **69**. 1313—20. 1359—62. Glückauf **61**. 1317—26. 1353—58. 1925. Montan. Rdsch. **18**. 184—99. Heidelberg. — C. **1925**. II. 1720.) PFLÜCKE.

Harald Nielsen, *Öl aus Kohle.* (Vgl. auch S. 958.) Auf Grund der umfangreichen Unterss. zieht Vf. eine große Zahl von Schlußfolgerungen über Wert u. Wichtigkeit der einzelnen Verff. an sich u. für die Wirtschaft Englands u. stellt ferner fest, daß die bei dem „L & N-"Prozeß erhaltenen Öle sich wesentlich von denen aller anderen Verff. mit innerer oder äußerer Erhitzung unterscheiden u. allein einen beträchtlichen Anteil von schweren Leuchtölen (25—30%), von 350—400/420° sd., bei der Dest. ergeben. (Gas Journ. **174**. 732—34.) WOLFFRAM.

Société Technique, *Anfressungen bei Gasbehältern.* Der Einfluß der Zus. des Gases u. des Sperrwassers sowie äußere Einww., z. B. durch Säuredämpfe benachbarter Fabriken, auf die Zerstörung der Gasbehälter, die Beschaffenheit des verwendeten Metalls u. die geeigneten Schutzmaßnahmen werden kurz besprochen. (Gas Journ. **175**. 141—42.) WOLFFRAM.

D. Stavorinus, *Naphthalin.* Vf. gibt eine umfassende Monographie der gesamten für die Ausscheidung von $C_{10}H_8$ aus Kohlengas in den Reglern, Gasbehältern u. vor allem im Rohrnetz in Betracht kommenden Verhältnisse. Auf Grund der Arbeiten von THOMAS, SCHLUMBERGER u. ALLEN bringt er eine Tabelle der Dampfspannungen u. der Gehalte (g/cbm) in trocknem u. in mit W.-Dampf gesätt. Gas für die Tempp. von 0—60°. Obgleich durch die sich ständig mehrende Zugabe von Wassergas die gefürchteten Störungen immer geringer werden, bespricht Vf. eingehend die Maßnahmen zu ihrer Vermeidung u. Beseitigung sowie die Eigenschaften u. die Wirksamkeit der gebräuchlichen Lösungsmm. (Het Gas **46**. 304—08. Amsterdam, Westergasfabrik.) W.

T. W. Stone, *Die Geschichte des carburierten Wassergases.* Kurzer Abriß der geschichtlichen Entw. der Herst. von carburiertem Wassergas in den Vereinigten Staaten in 6 Abschnitten. (Amer. Gas Journ. **125**. 30—31 u. 40. Fort Wayne, Ind., Western Gas Construction Company.) WOLFFRAM.

Giovanni Cicali, *Die Zersetzung von Gemischen und das Prinzip der physikalischen Substitution in der Gasphase.* An Hand des Druck-Temp.-Diagramms verschiedener Gemische von *CO* u. H_2 werden die günstigsten Bedingungen zur techn. Herst. von reinem H_2 durch Verflüssigung von *Wassergas* u. dgl. besprochen. Die Reinheit des H_2 wird durch den physikal. Endzustand beim techn. Verf. (Druck u. Temp.) bestimmt;

direkter Zusatz von CO zum Wassergas ist unwirtschaftlich u. verbessert den schließlichen Reinigungseffekt nicht. Waschen der aufsteigenden Gase durch das absteigende Kondensat (Claude-Verf.) gibt keinen CO-freien H_2, auch nicht, wenn dem Wassergas oder ähnlichen Gemischen direkt statt CO eine geeignete Menge N_2 zugesetzt wird. Vf. führt aus, daß sich allgemein zu einem binären Gassystem (z. B. CO-H_2) ein „physikal. ähnliches" ternäres (z. B. CO-H_2-N_2) finden läßt, das bei gleichem Druck den gleichen Punkt totaler Verflüssigung besitzt. Anwendung dieses „Prinzips der Substitution in der Gasphase" auf die Wassergasverflüssigung ergibt, daß man wirtschaftlich reinen H_2 gewinnen kann, wenn einer durch vorläufige Reinigung von Wassergas gewonnenen Mischung von H_2 mit ca. 5% CO soviel N_2 zugesetzt wird, daß ein dem Wassergas „physikal. ähnliches" Gemisch entsteht. Das Verf. ist durch It. P. 219 391 u. It. P. 219 392 geschützt. (Giorn. di Chim. Ind. ed appl. **8**. 171—74. Bologna, R. Scuola di Ingegneria.) Krüger.

G. Bandte, *Die Darstellung von Motorbetriebsstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff.* Nach einführenden wirtschaftlichen Betrachtungen beschreibt Vf. die wichtigsten bekannten Verff. zur Herst. von Motortreibmitteln aus CO u. H_2. (Naturwissenschaften **14**. 732—35. Berlin.) Josephy.

W. Elsner v. Gronow und **W. Großmann**, *Beitrag zur Frage der Kohlenstaubfeuerung.* Vff. geben einen zusammenfassenden Überblick über die Vorteile der Kohlenstaubfeuerung u. die Ergebnisse der bei der Kohlenstaubversuchsstation der staatlichen sächs. Hüttenwerke zu Halsbrück ausgeführten Verss. überBraunkohlenstaubfeuerung. (Wchbl. f. Papierfabr. **57**. 890—93. Berlin.) Brauns.

Rudolf Drawe, Charlottenburg, *Trocknen und Schwelen von Brennstoffen.* Bei dem Verf. des Hauptpat. werden die freien Querschnitte der Leitkanäle mit Einbauten versehen, durch die eine wirksamere Wärmeübertragung von den Heizgasen auf das zu beheizende Gut herbeigeführt wird. Durch zweckentsprechende Bemessungen der Ein- u. Austrittsöffnungen der Leitkanäle wird ein Teil der Heizgase durch das zu beheizende Gut geführt. (**D. R. P. 432 251** Kl. 10a vom 23/4. 1925, ausg. 29/7. 1926. **Zus. zu D.R.P. 425316; C. 1926 I. 2862.**) Oelker.

Gebr. Körting Akt.-Ges., Hannover-Linden, *Verfahren und Vorrichtung, die Bildung von Hohlräumen in der Generatorfüllung durch Zusammendrücken zu verhindern*, dad. gek., daß auf die Brennstoffoberfläche dauernd von oben ein Druck von gleichbleibender Stärke ausgeübt wird. Zur Durchführung des Verf. kann z. B. ein den Brennstoff niederdrückender belasteter Kolben verwendet werden. — Die Belastung des Kolbens wird je nach der Art des Brennstoffes verschieden groß gewählt. (**D. R. P. 432 218** Kl. 24e vom 13/11. 1924, ausg. 28/7. 1926.) Oelker.

E. D. Griffiths, Des Moines, Jowa, übert. von: **Harry E. Nolan**, Des Moines, *Behandlung von Kohle u. dgl. Brennstoffen.* Um den Heizwert der Kohle u. dgl. zu erhöhen u. die B. großer Aschenmengen zu verhindern, besprengt man sie mit einer Lsg., welche NaCl, $NaHCO_3$, S, Naphthalin, Vermillion Rot u. Zn enthält. (**A. P. 1 592 989** vom 7/2. 1925, ausg. 20/7. 1926.) Oelker.

W. Damann, Hordel b. Bochum, *Hydrieren von Teerölen.* Die Hydrierung erfolgt bei gewöhnlichem Druck u. erhöhter Temp. unter Verwendung von Koksofengasen, aus denen der Wasserdampf entfernt ist. Die Entwässerung kann durch Abkühlen oder vermittelst $CaCl_2$ oder H_2SO_4 erfolgen. — Die zu hydrierenden Öle werden vorher in bekannter Weise mittels $FeSO_4$ oder Raseneisenerz entschwefelt. (**E. P. 236 230** vom 26/6. 1925, Ausz. veröff. 26/8. 1925. Prior. 30/6. 1924.) Oelker.

Otto Heitmann, Zaborze, O.-Schl., *Gewinnung des Benzols aus Gasen* in Tauchwaschern, dad. gek., daß als Waschöl ein aus dem Benzolvorprod. zwischen 180—220° gewonnenes Öl dient u. daß das von ihm aufgenommene Bzl. in Destillationsblasen ohne direkte Dampfzufuhr ausgetrieben wird. — Das Verf. zeichnet sich vor den

bisher üblichen durch seine große Einfachheit aus. (**D. R. P. 431 923** Kl. 26d vom 3/7. 1921, ausg. 23/7. 1926.) Oelker.

Bergbau-Akt.-Ges. Lothringen, Bochum i. W., *Destillation von Waschöl* unter Verwendung indifferenter Gase, zwecks Verhütung der Waschölverdickung, dad. gek., daß zum Abtreiben des *Bzls.* aus dem Waschöl ein von O u. CO_2 freier Wasserdampf verwendet wird. — 2. dad. gek., daß der Dampf aus dem eigenen Kondenswasser in einem zwischen Abtreibeapp. u. Kühler für das Benzolwasserdampfgemisch eingeschalteten Verdampfer gewonnen wird. (**D. R. P. 432 378** Kl. 12r vom 1/3. 1924, ausg. 2/8. 1926.) Oelker.

Bamag-Meguin Akt.-Ges., Berlin, *Wassergas.* Der Wassermantel eines Gaserzeugers ist mit einem Vorwärmapp. für das nach einem Abhitzekessel zu pumpende W. verbunden u. zeigt eine Temp. von 110°, u. das W. fließt durch ein senkrechtes Rohr nach dem Vorwärmapp., von wo es durch eine Leitung zurückkehrt. (**E. P. 253 088** vom 11/5. 1926, Auszug veröff. 11/8. 1926. Prior. 4/6. 1925.) Kausch.

Jackson Research Corp., New York, *Destillation von Ölschiefern.* Das Material wird in einer vertikalen Retorte auf eine Temp. von 500—600° erhitzt. Die Retorte ist in ihrem unteren Teile mit einem perforierten Boden ausgestattet, durch den eine Gaskammer gebildet wird, aus welcher Fl. u. Dämpfe in einen Scheidebehälter treten. Erstere wird in diesem zurückgehalten, während die Gase u. Dämpfe in einen Kondensator u. aus diesem in einen zweiten Scheidebehälter übertreten. Die dort noch nicht verfl. Gase werden wieder erhitzt u. dann in den oberen Teil der Retorte zurückgeführt. (**E. P. 236 420** vom 23/9. 1924, ausg. 30/7. 1925.) Oelker.

W. B. D. Penniman, Baltimore, V. St. A., *Oxydation von Ölen.* Zwecks Gewinnung von Motortreibmitteln, Brennölen, Aldehyden, Fettsäuren, Alkoholen, Ketonen usw., werden Rohpetroleum, seine Destillate, Schieferöle, Teere, Wachse, Asphalte usw. der Oxydation unterworfen, indem man durch erhitzte Schichten der Ausgangsstoffe, welche sich in fl. Zustande befinden oder in einem fl. Träger suspendiert sein können, Luft oder andere sauerstoffhaltige Gase hindurchleitet. Das Verf. wird vorzugsweise unter Druck bei einer Temp. von 600—900° F u. unter Mitanwendung von Katalysatoren durchgeführt. (**E. P. 252 327** vom 2/3. 1926, Ausz. veröff. 21/7. 1926. Prior. 20/5. 1925.) Oelker.

H. Wolf, Bad Homburg v. d. H., *Spalten von Kohlenwasserstoffen.* Bei der kontinuierlichen Spaltung von KW-stoffölen durch Erhitzen unter Druck (Krackprozeß) werden die dampfförmigen Spaltprodd. beim Verlassen des zum Spalten benutzten App. mit einer Fl., z. B. einem hochsd. KW-stoff, vermischt, welcher fähig ist, C u. andere Substanzen aufzunehmen, welche beim Erhitzen C absetzen. Die Temp. der betr. Fl. wird so hoch gehalten, daß die Dämpfe sowohl der hoch- als auch der niedrig sd. KW-stoffe durch sie hindurchtreten. — Die Dämpfe werden dann durch fraktionierte Kondensation gewonnen u. geschieden. (**E. P. 252 308** vom 6/7. 1925, Ausz. veröff. 21/7. 1926. Prior. 22/5. 1925.) Oelker.

Motor Fuel Corp., Franklin, Pa., übert. von: **C. F. Richey** und **P. Y. Duffee**, Franklin, V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffen.* Man erhitzt schwere KW-stoffe unter Druck auf die zur Spaltung erforderliche Temp., kühlt sie unter Druck ab, hebt den Druck auf, so daß die permanenten Gase entweichen, u. unterwirft dann die Spaltprodd. der Dest. durch Hitzeaustausch mit dem erhitzten Öl. (**E. P. 235 564** vom 9/6. 1925, Ausz. veröff. 6/8. 1925. Prior. 16/6. 1924.) Oelker.

Trent Process Corporation, Washington, Col., übert. von: **Walter Edwin Trent**, Washington, *Reinigen von Ölen, insbesondere Kohlenwasserstoffölen.* Man vermischt die Öle unter Rühren u. in Ggw. von W. mit Kohlenpulver o. dgl., wodurch eine wasserfreie plast. M. erhalten wird, welche man zwecks Wiedergewinnung der reinen Öle der Dest. unterwirft. (**A. P. 1 591 728** vom 11/8. 1920, ausg. 6/7. 1926.) Oe.

Roy Cross, Kansas City, Missouri, *Entwässerung, Entfärbung und Neutralisation von Kohlenwasserstoffölen.* Die Öle werden mit Bentonit (Aluminiumhydrosilicat) innig vermischt u. von diesem getrennt. (**A. P. 1 591 744** vom 22/12. 1921, ausg. 6/7. 1926.) OELKER.

Lester Kirschbraun, Chicago, Ill., V. St. A., *Bituminöse Emulsion*, welche aus Sulfitablauge, einer kolloidalen Erde u. Bitumen zusammengesetzt ist. (**Can. P. 247 469** vom 24/3. 1924, ausg. 10/3. 1925.) OELKER.

H. W. Hutton, Glasgow, und **C. W. Fulton**, Paisley b. Glasgow, *Bituminöse Emulsionen.* Zu fl. oder geschmolzenen bituminösen Stoffen gibt man eine kleine Menge eines sulfonierten Öles oder Fettes u. eine wss. Lsg. von Alkalien oder NH_3 u. emulgiert diese Mischung mit h. W. (**E. P. 252 258** vom 23/2. 1925, ausg. 17/6. 1926.) OELKER.

G. S. Hay, London, *Bituminöse Emulsionen.* Feste bituminöse Stoffe werden im geschmolzenen Zustande mit einer verd. wss. Lsg. von Alkalien u. einem harz-, harzsäure- oder harzölhaltigen Emulgierungsmittel, event. unter Zusatz anderer bekannter Emulgierungsmittel (Casein, Fettsäuren usw.) vermischt. (**E. P. 252 260** vom 24/2. 1925, ausg. 17/6. 1926.) OELKER.

Asphalt Cold Mix, Ltd., England, *Bituminöse Emulsionen*, welche beim Straßenbau, zur Herst. von Briketten usw. dienen können, werden dad. erhalten, daß man eine bituminöse Substanz, z. B. mexikan. Asphalt, im fl. oder geschmolzenen Zustande mit etwa 10% eines tanninhaltigen Emulgierungsmittels u. W. mit oder ohne Zusatz einer wss. Alkalilsg. vermischt. (**F. P. 606 418** vom 3/11. 1925, ausg. 14/6. 1926. E. Prior. 3/11. 1924, 30/4. u. 29/7. 1925.) OELKER.

Georg Grau, Chemnitz i. Sa., *Verfahren zum Schutze von Hölzern vor natürlichen Verfärbungen*, dad. gek., daß man auf dem Holze in bekannter Weise eine Schutzschicht einer Lsg. von p-Toluolsulfonamidchlorid oder dessen l. Salzen erzeugt, die Alkalicarbonat enthält, damit sie vor Zers. durch Metallsalze geschützt ist, selbst keine Verfärbung des Holzes hervorruft u. den verfärbenden Pilzarten einen alkal. Nährboden bietet. — Das Wachstum der *Blaufäulepilze* (Ceratomella sp.) u. einiger ebenfalls Verfärbung von Hölzern hervorrufender *Schimmelpilze* wird auf dem alkal. Nährboden ganz wesentlich gehemmt. Das Holz wird z. B., möglichst bald nach dem Einschnitt, mit einer 0,5—1%ig. Lsg. von *p-Toluolsulfonamidchlorid* oder dessen *l. Salzen* unter Zusatz einer 5%ig. Na_2CO_3-Lsg. bestrichen oder kurze Zeit in diese Schutzlsg. getaucht. (**D. R. P. 432 300** Kl. 38h vom 8/5. 1925, ausg. 31/7. 1926.) SCH.

Grasselli Chemical Company, Cleveland, Ohio, übert. von: **Arthur Mark Howald**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Holzimprägnierungsmittel*, bestehend aus einer homogenisierten Emulsion von wss. $ZnCl_2$-Lsg. u. Petroleumasphaltöl. — Als Stabilisierungsmittel kann man den Emulsionen Asphaltpech, Teer, Harze oder Seifen zusetzen. Das gut fl. Mittel dringt gut in die Holzfasern ein u. bewirkt eine dauernde Konservierung des Holzes. (**A. P. 1 585 860** vom 23/1. 1924, ausg. 25/5. 1926. **E. P. 228 119** vom 22/12. 1924, Ausz. veröff. 18/3. 1925. A. Prior. 23/1. 1924. **F. P. 591 308** vom 2/1. 1925, ausg. 2/7. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

William Proctor Ferguson, Brooklyn, New York, V. St. A., *Feuersicher- und Wasserdichtmachen von Holz.* Das zu behandelnde Holz wird zunächst kurze Zeit in eine Wasserglaslsg. des Handels eingetaucht, getrocknet u. dann in eine wss. Zementlsg. eingetaucht u. erneut getrocknet. (**A. P. 1 591 752** vom 13/5. 1925, ausg. 6/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Arthur V. Smith, Mammoth, Utah, übert. von: **Thomas de la Mare**, Tooele, Utah, V. St. A., *Konservieren von Holz, insbesondere von Telegraphenstangen.* Der in den Erdboden eingerammte oder gegrabene Teil von Telegraphenstangen oder anderen Rundhölzern wird mit einer zentralen Bohrung versehen, in die NaCl gefüllt wird. Die Außenfläche wird mit Kreosot imprägniert. Um den Pfahl herum befindet

sich in der Erde bis zur Oberfläche eine Asphaltschicht u. um diese eine Zementschicht. Von Zeit zu Zeit wird durch eine äußere, dicht am Erdboden befindliche, verschließbare Öffnung an der Stange in die zentrale Bohrung frische Salzlsg. eingefüllt. — Durch Kapillarwrkg. steigt die Salzlsg. in der Stange in den Poren des Holzes empor u. fördert die Konservierung der Stangen oder Rundhölzer. (**A. P. 1 593 330** vom 17/4 1925, ausg. 20/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Edmund L. Day, Westline, Pa., *Herstellung eines Brennstoffes.* Man kocht durch destruktive Dest. von Holz erhaltenen Teer in einem geschlossenen Kessel, setzt Sägemehl zu u. kocht die M. weiter, bis sie beim Abkühlen an der Luft erstarrt. (**A. P. 1 592 758** vom 5/1. 1925, ausg. 13/7. 1926.) OELKER.

James V. Elliot, Buffalo Township, Pa., übert. von: **Robert A. Carroll**, West Finley, und **Henry L. Elliott**, Washington, Pa., V. St. A., *Motortreibmittel*, welches aus einer Mischung von schwefelfreien, nicht über 300° F sdd. aromat. KW-stoffdestillaten, nicht über 300° F sd. Petroleumdestillaten, einem leicht flüchtigen monohydr. Alkohol, einem leicht flüchtigen Terpen, Naphthalin u. W. besteht. (**A. P. 1 587 899** vom 31/1. 1920, ausg. 8/6. 1926.) OELKER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., übert. von: **Wilhelm Gaus** und **Franz Lappe**, Ludwigshafen a. Rh., *Motortreibmittel*, welches aus einem Gemisch von gewöhnlichen Motortreibmitteln u. einem fl., Spuren von *Eisencarbonyl* enthaltenden Prod. besteht, das durch Hydrieren von CO unter hohem Druck erhalten wird. (**A. P. 1 591 526** vom 29/4. 1924, ausg. 6/7. 1926. D. Prior. 8/5. 1923.) OELKER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Eisencarbonyl.* Bei der Herst. des Eisencarbonyls aus Fe u. CO über 140° u. bei erhöhtem Druck wird die Temp. der Gase, die den Reaktionsapp. verlassen, vor Aufhebung ihres Druckes erniedrigt, u. zwar dad., daß man sie zum Vorwärmen des CO benutzt. (**E. P. 250 132** vom 25/11. 1925, ausg. 19/4. 1926.) KAUSCH.

United Fruit Co., Boston, Mass., übert. von: **Gustavus J. Esselen, jr.**, Swampscott, Mass., V. St. A., *Motortreibmittel*, das im wesentlichen aus A. u. Ä. mit einem Zusatz von Schmieröl u. einem Salz einer höheren Fettsäure, z. B. *Ammoniumstearat*, besteht. (**A. P. 1 591 665** vom 26/2. 1924, ausg. 6/7. 1926.) OELKER.

Thomas Midgley, jr., Dayton, Ohio, *Motortreibmittel*, das eine flüchtige Phenylverb. eines Metalls, z. B. *Tetraphenylblei*, enthält. — Beispielsweise werden $1^1/_2$ Teile der Phenylverb. in 100 Teilen Gasolin gel. — Der Zusatz bezweckt das Klopfen der Motoren zu verhüten. (**A. P. 1 592 955** vom 22/1. 1926, ausg. 20/7. 1926.) OE.

XXIV. Photographie.

Henri Belliot, *Versuche über photographische Umkehrung.* Umkehrung wird erhalten durch Überexposition (Solarisation) u. durch Bestrahlung einer vorbelichteten Platte mit rotem oder infrarotem Licht; Vf. vergleicht die beiden Wrkgg. Zum Vers. werden möglichst hochempfindliche Platten verwendet, aber nicht sensibilisierte, sie werden mit dem Spektrum eines Kohlebogens, das von einem Glasspektrographen entworfen ist, belichtet. Ausmessung der Wellenlängen erfolgt durch Vergleichung mit dem Fe-Bogenspektrum. Im Infrarot wird mit Hilfe der Umkehrung verschiedener Metallinien gemessen; Schwärzungsmessungen werden mit einem Mikrophotometer ausgeführt. — Eine gleichmäßig mit weißem Licht vorbelichtete Platte wird nachbelichtet mit dem Teil des Spektrums, der von einem Filter von Pikrinsäure durchgelassen wird; schließlich wird mit weißem Licht noch ein schmaler Streifen parallel über das Spektrum belichtet. Bei der Entwicklung zeigt sich, daß das Spektrum einen Teil solarisiert u. einen Teil umgekehrt hat. Dieser letzte Teil, der durch $\lambda > 0{,}71\ \mu$ umgekehrt ist, ist durch die darauffolgende Belichtung wieder geschwärzt; der durch $\lambda < 0{,}63$ solarisierte Teil bleibt für nachfolgende Belichtung unempfindlich. Die

Regenerierung im Umkehrteil ist nur partiell, die Empfindlichkeit ist kleiner als die ursprüngliche. Ferner wird die Einw. infraroter Strahlen auf eine unbelichtete Platte untersucht, das Spektrum wird durch ein Cu_2O-Glas filtriert. Vf. stellt fest, daß die Strahlen, die eine vorbelichtete Platte umkehren, bei genügend langer Belichtungsdauer eine unbelichtete Platte schwärzen. Bei einer Platte, wo zuerst das Spektrum u. dann die Belichtung mit weißem Licht erfolgt, wird keine Umkehrung beobachtet. Wenn in einer Platte ein vorbelichtetes u. ein solarisiertes Gebiet übereinanderliegen, beobachtet man, daß das äußerste Infrarot, das die vorbelichtete Region umkehrt, die solarisierte Region schwärzt; bei kürzeren Wellenlängen dagegen wird die Solarisation vermehrt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1609—12.) KELLERMANN.

H. H. Schmidt, *Über das Wesen der optischen Sensibilisierung und der Desensibilisierung.* Vf. erörtert die Theorie der Sensibilisation u. Desensibilisation von KÖGEL u. STEIGMANN (S. 1230). Sie steht im Widerspruch zu den modernen Vorstellungen über den Mechanismus der Lichtwrkgg. auf Ag-Halogenide. Den Umweg der Lichtenergie über die Gelatine bezeichnet Vf. als höchst unwahrscheinlich, bei bindemittelfreiem Halogen-Ag ist er unmöglich. Auch bei der Sensibilisation erfolgt der Energietransport direkt; mit den Farbstoffen entstehen bestimmte chem. Verbb. Diese Tatsache steht im Zusammenhang mit der Verschiebung des Sensibilisierungsspektrums gegen das Absorptionsspektrum. Die Energie wird direkt vom Farbstoff auf das Gitter-Ag-Ion übertragen. — Auch die Desensibilisierung ist nicht auf die größere H_2-Begierde der betreffenden Farbstoffe zurückzuführen; es gibt Desensibilisatoren (z. B. Nilblau), die schwer, u. Sensibilisatoren (z. B. Pinachrom), die rasch ausbleichen. Vf. konnte zeigen, daß zahlreiche Sensibilisatoren u. Desensibilisatoren den von KÖGEL u. STEIGMANN beschriebenen Methylenblaueffekt geben. Es wird ferner gefunden, daß sensibilisierte Schichten gegen W. beständig sind, dagegen läßt sich die Desensibilisation mehr oder weniger auswaschen. Die Sensibilisierung der Ausbleichung der Farbstoffe durch Halogen-Ag wird durch die Energie bewirkt, die von Halogen-Ag quantenmäßig aufgenommen, aber nicht zu seiner photochem. Umsetzung verbraucht wird. Es handelt sich also um einen analogen Vorgang wie die Dissoziation von H_2 durch angeregte Hg-Atome, der zu den von KÖGEL u. STEIGMANN beschriebenen Erscheinungen führt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **24**. 223—27.) KELL.

J. I. Crabtree und **M. L. Dundon**, *Die Wirkung der Desensibilisatoren bei der Entwicklung.* Um den Fortschritt der Entwicklung kontrollieren zu können, gibt es zwei Möglichkeiten: Beobachtung bei einem geeigneten Dunkelkammerlicht oder Desensibilisierung. Vff. stellen Verss. an über die Empfindlichkeit des Auges u. der photograph. Platte für das Dunkelkammerlicht. Es ergibt sich, daß für gewöhnliche Platten u. Kinofilm die Beobachtung bei Dunkelkammerlicht eine genügende Kontrolle erlaubt; bei ortho- u. panchromat. Platten ist das unmöglich, hier ist Desensibilisation am Platze. Der Desensibilisator hat außerdem den Vorteil, daß er den Entwicklungsschleier vermindert. Die Wrkg. auf die verschiedenen Spektralbezirke einer panchromat. Platte ist bei allen Desensibilisatoren verschieden. Manche Desensibilisatoren vermögen das latente Bild anzugreifen. Gewisse desensibilisierende Farbstoffe verkürzen die Induktionsperiode der Entwickler, andere halten die Entwicklung zurück. Viele Desensibilisatoren haben die Neigung zum Schleiern. Die Eigenschaften u. Wrkgg. von Phenosafranin, Pinasafrol, Pinakryptolgrün, Pinakryptolgelb, Pinakryptol, bas. Scharlach N u. Aurentia werden näher besprochen. (Brit. Journ. Photography **73**. 404—06. 418.) KELLERMANN.

Printed in Germany

Schluß der Redaktion: den 23. August 1926.

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II. Nr. 12. 22. September.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Nathaniel Thon. *Die Chlorknallgasreaktion.* Vf. gibt eine krit. Zusammenstellung der bisher über die *Chlorknallgas*rk. im Licht u. im Dunkeln ausgeführten Unterss. Es werden Verss. angegeben, deren Ausführung zu einer weiteren Klärung des Problems führen würde. Als richtiger Ausdruck für das Geschwindigkeitsgesetz im Licht wird die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k\,I_0\,[Cl_2]^2[H_2]}{k'\,[H_2][O_2] + k''\,[Cl_2]}$$

angesehen. Die Atomkettenhypothese wird abgelehnt. Rkk., die von O_2 nach einem $[1/O_2]$-Gesetz gehemmt werden, können keine Atomrkk. sein; die Chlorknallgasrk. ist also keine Atomrk., weder im Licht, noch im Dunkeln. Die Rolle des W. kann nicht durch chem. Kettenrkk. erklärt werden, so daß eine physikal. Beeinflussung der Aktivierungsvorgänge anzunehmen ist. Vf. sieht die Grenzwellenlänge als stetige Funktion des Feuchtigkeitsgehaltes an. Als verbindendes Kettenglied wird im Anschluß an BODENSTEIN sowohl für die Lichtrk., wie auch für die Dunkelrk. das Primärteilchen HCl' angenommen. In dem Schema für die Dunkelrk. kommt nur eine Art von energiereichen Chlorteilchen vor, während im Schema für die Lichtrk. zwischen angeregten u. akt. Teilchen unterschieden wird. Die Resultate werden mit denen der Unterss. anderer Halogenrkk. verglichen. (Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. Serie A **18**. Nr. 11. 5—88. Berlin, Physik.-Chem. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

Hawksworth Collins, *Das Gesetz vom relativen Volumen.* Das Gesetz lautet: das relative Volumen eines Elementes ist gleich der Summe der relativen Voll. seiner Teile, von denen auch einige Null sein können. Die „Nullvolumina“ sollen in einer späteren Mitteilung behandelt werden. In vorliegender Arbeit belegt Vf. den obigen Satz mit einer großen Anzahl von Beispielen, die sich aus den Arbeiten des Vf. über die atomare Zus. der Elemente ergeben haben. (Chem. News **132**. 325—30.) JOS.

Germaine Cauquil, *Untersuchung der Veresterung des Cyclohexanols und einiger seiner Derivate. Viscosität, Oberflächenspannung und Thermochemie.* Ausführliche Wiedergabe der früheren Verss. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 323. 1538. **180**. 1207. **181**. 114; C. **1924**. I. 1773. II. 324. **1925**. II. 1661. **1926**. I. 296), wobei nur einige numer. Angaben berichtigt werden. (Journ. de Chim. physique **23**. 586 bis 608. Montpellier, Fac. des sciences.) BIKERMAN.

F. Sauerwald, *Die Dichten flüssiger Pb-Cd, Cd-Sn, Zn-Sn-Legierungen und des flüssigen Cadmiums. Dichtemessungen bei hohen Temperaturen.* VII. (VI. vgl. Ztschr. f. anorg. a. allg. Ch. **149**. 373; C. **1926**. I. 855.) Nach der Auftriebsmethode wurden die DD. fl. Pb-Cd-, Cd-Sn-, Zn-Sn-Legierungen u. des fl. Cd bei höheren Tempp. neu gemessen; u. es wurde festgestellt, daß fl. Legierungen mittlerer Konz. der genannten Komponenten sich ohne Volumenänderung bilden, u. daß auch die Größen $d\,v_s/d\,t$ sich nach dem Mittelwertsatz ergeben. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 319—22. Breslau.) LÜDER.

F. Sauerwald und **E. Widawski**, *Über die Dichte und Ausdehnung des weißen und grauen Roheisens im flüssigen und festen Zustande. Dichtemessungen bei hohen Temperaturen.* VIII. (VII. vgl. vorst. Ref.) Vff. führten Dichtemessungen an weißem u. grauem Roheisen bei verschiedenen Tempp. aus. Das weiße Roheisen weist eine n. Volumengestaltung auf. Wie bereits früher bekannt, erleidet graues Roheisen zwischen

900 u. 1000° eine Kontraktion, die dilatometr. verfolgt wurde. Ferner wurde noch eine zweite, der Perlitauflösung zugehörige Kontraktion ermittelt. Erneut wurde das bis auf etwa 1% gleiche spezif. Volumen u. der nahezu gleiche Ausdehnungskoeffizient festgestellt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 1—12. Breslau.) Lüder.

F. Wratschko, *Zahlenmäßige Beziehungen zwischen der Dichte und der chemischen Konstitution flüssiger Stoffe.* (Vgl. S. 690.) Nachzutragen ist, daß sich aus den angegebenen Formeln in der Paraffinreihe für A der Wert 20, für B 2,1 ergibt. — B. *Kohlenwasserstoffe* C_nH_{2n}, *Olefine.* Es errechnen sich folgende Zahlen: δ (Mittel) $= 0{,}31$, $z = 3{,}91 - 0{,}31\,c$, $6\,z = 23{,}46 - 1{,}86\,c$, $\Delta\,1^0$ (Mittel) $= 0{,}0007$ u. die Formel:

$$d\frac{t}{4} = \frac{M}{6\,n + 23{,}5 - 1{,}90\,c} - \frac{7\,t}{10^4} \qquad A = 23{,}5, \quad B = 1{,}9 \tag{8}$$

C. *Kohlenwasserstoffe* C_nH_{2n-2}, *Acetylene* δ (Mittel) $= 0{,}31$, $z = 4{,}67 - 0{,}31\,c$, $6\,Z = 28{,}02 - 1{,}86\,C$, $\Delta\,1^0 = 0{,}0007$:

$$d\frac{t}{4} = \frac{M}{6n + 28 - 1{,}90\,C} - 0{,}0007\,t \qquad A = 28, \quad B = 1{,}90 \tag{9}$$

Für alle n. KW-stoffe (*Paraffine*, *Olefine*, *Acetylene*) läßt sich die gemeinsame Formel ableiten:

$$d\frac{t}{4} = \frac{M}{6\,n + 24 - (2{,}5\,p + 0{,}025\,c\,p + 1{,}95\,c)} - \frac{7\,t}{10^4}. \tag{10}$$

Aus beigefügter Tabelle ist ersichtlich, daß die hiermit berechneten Werte von den gefundenen die maximalen Differenzen zeigen: 1. Paraffine $\pm\,0{,}003$, 2. Olefine $\pm\,0{,}004$, 3. Acetylene $\pm\,0{,}007$.

Für die bei gewöhnlicher Temp. festen n. Paraffine ergeben die berechneten Werte für d in fl. Zustande beim F. Zahlen, die mit zunehmenden CH_2-Gruppen nur ganz wenig ansteigen, zwischen $C_{15}H_{32}$ u. $C_{36}H_{74}$ gilt annähernd die Gleichung:

$$d_F = 0{,}772 + 0{,}0003\,c\,, \tag{11}$$

worin c die Anzahl der C-Atome bedeutet. Wird die Gleichung:

$$\frac{M}{6\,n + 19 - 2\,c} - \frac{7\,t_F}{10^4} = \frac{772 + 0{,}3\,c}{10^3} \tag{12}$$

nach t_F aufgelöst, so ist:

$$t_F = \frac{10^4\,M - 146680 - 46320\,n + c\,(15{,}383 - 18\,n + 6\,c)}{42\,n + 13314\,c}, \tag{13}$$

wodurch die Möglichkeit gegeben wird die F.F. aller bei gewöhnlicher Temp. fester n. Paraffine aus der Bruttoformel zu berechnen, was deshalb von Bedeutung ist, als gerade bzgl. der F.F. nur dürftige zahlenmäßige Beziehungen gefunden wurden. Aus beigefügter Tabelle ist ersichtlich, daß die maximale Differenz zwischen berechnetem und gefundenem Wert $\pm\,2^0$ beträgt. Zum Schluß wird historischer Überblick über die Arbeiten von Kopp über Beziehungen zwischen Mol.-Vol. u. Konstitution u. die sich daran anschließenden Arbeiten anderer gegeben. Zahlreiche Tabellen im Original. (Pharm. Presse. **31**. 212—14. 230—34.) Rojahn.

P. Brun, *Mischbarkeit quaternärer Wasser-Alkoholgemische.* Zur Darst. der Eigenschaften des Systems: H_2O, C_2H_5OH, i-$C_5H_{11}OH$, i-C_4H_9OH benutzen Vf. ein Tetraeder, dessen Ecken den reinen Komponenten, dessen Oberflächen den vier Möglichkeiten eines Gemisches dreier Komponenten entsprechen, während jeder Punkt im Innern einem Gemisch aller vier Komponenten entspricht. Der bei den ternären Gemischen untersuchte krit. Punkt der Mischbarkeit (vgl. S. 528) geht bei dieser Darst. in eine krit. Kurve über, die die Vff. zu bestimmen beabsichtigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 207—10.) Leszynski.

J. Holló und **D. Deutsch**, *Biologische Modellversuche in heterogenen Systemen. I. Mitt. Die Verteilung salzartiger Verbindungen zwischen nicht mischbaren Lösungsmitteln.* Saure u. bas. Indicatorfarbstoffe (Phenolrot, Neutralrot) zeigen in Lösungsmm.

mit verschiedenen DEE. mit Abnahme derselben mehr u. mehr den Farbton des undissoziierten Stoffes, das gleiche bei Lsg. in Mischungen von A. u. W. von verschiedener DE. Bei [H˙] der wss.-alkoh. Lsg., bei der der Indicator undissoziiert ist, gehen auch bei Änderung der DE. etwa gleiche Mengen in die organ. Phase (Äther) über, bei [H˙] der wss.-alkoh. Lsg., bei der der Farbstoff dissoziiert vorliegt, geht mit Vergrößerung der Differenz der DE. der wss. Lsg. zur organ. Phase immer weniger Farbstoff in die organ. Phase über. Bei W. u. Ätherverteilungsmöglichkeit geht um so mehr Farbstoff in den Ä., je mehr sich die [H˙] des W. dem Punkt der geringsten Farbstoffdissoziation nähert, also bas. bei saurer, saure bei alkal. Rk. Bei gleicher [H˙] begünstigen die Anionen gemäß der Hofmeisterschen Reihe den Übertritt in die organ. Phase. (Biochem. Ztschr. **173**. 298—309. Budapest, I. med. Klinik.) MEIER.

Georg Weissenberger, Richard Henke und **Fritz Schuster**, *Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. XVIII. Wege zur Berechnung des Molbruches.* (XVII. vgl. S. 1032.) Die Konowalowschen Funktionen bedürfen, wie Vff. zeigen, zu ihrer allgemeinen Verwertbarkeit zur Berechnung von Dampfdruckkurven binärer Flüssigkeitsgemische einer Erweiterung unter Einführung mehrerer Konstanten. Vff. leiten eine Formel ab, die, auf die Konstante des Massenwirkungsgesetzes gerechnet, sich zu $K = \frac{(m\,p)^m\,(m\,P\,x - n\,\Delta)^n}{\Delta\,N^{m+n-1}}$ ergibt u. in der N den Nenner $m\,P - \Delta\,(m + n - 1)$ darstellt. In dieser Formel sind alle Größen aus dem Experiment zu bestimmen u. eine Nachprüfung an den Systemen: Tetrahydronaphthalin-Chlf., Cyclohexanon-Chlf., Bromoform-Ä., Bromoform-Aceton, Bromoform-Essigsäuremethylester, Anilin-Aceton u. Dimethylanilin-Chlf. ergab zum Teil sehr gute Übereinstimmung der berechneten u. beobachteten Werte für K. Aus der obigen Gleichung läßt sich p als Wurzel einer quadrat. Gleichung ableiten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 325—32.) TAUBE.

Georg Weissenberger, *Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. XIX. Die Anwendung der Restfeldtheorie.* (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Vf. zieht die Resultate seiner sämtlichen Unterss. auf dem Gebiete der Dampfdruckkurven binärer Flüssigkeitsgemische tabellar. zusammen. Die Werte beziehen sich auf 20° u. enthalten die Mol.-Verhältnisse der Molekülverbb., sowie die Intensität des Restfeldes. Aus den Tabellen lassen sich Gesetzmäßigkeiten bzgl. der Wirksamkeit einzelner Gruppen u. Atome ableiten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **152**. 333—41. Wien, II. Chem. Inst. der Univ.) TAUBE.

Georg Weißenberger, Richard Henke und **Hedwig Katschinka**, *Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische. XX. Systeme mit substituierten Hydronaphthalinen.* (XIX. vgl. vorst. Ref.) Es wurde der Einfluß von Substituenten auf die Dampfdruckverhältnisse in binären Systemen bei den Hydronaphthalinen mit dem Bremer-Frohweinschen Differentialtensimeter bei 20° untersucht. Durch die Einführung eines Halogenatoms wird das Restfeld der Verb. verstärkt, ohne daß das Halogenatom selbst als Bindungsstelle auftritt. *α-Chlortetrahydronaphthalin* ($D.^{20}_{20}$ 1,129, Kp. 240°) ergab mit *A., Aceton, Essigsäuremethylester u.* CCl_4 positive, mit *Chlf.* u. *Bzl.* jedoch negative Kurven. Die Verhältnisse liegen hier also ebenso wie beim *Tetrahydronaphthalin*, das auch mit Chlf. eine Molekülverb. bildet, wo sich aber das Restfeld, das seinen Sitz im Benzolkern hat, nur schwach gegen Bzl. betätigt. Die methylierten Dekahydronaphthaline zeigen auch bemerkenswerte Regelmäßigkeiten, aber nur von positiven Kurven, weil man noch kein Lösungsm. gefunden hat, das mit diesen KW-stoffen negative Partialtension ergibt. Es wurden die Systeme untersucht: *α-Methyldekahydronaphthalin* ($D.^{20}_{20}$ 0,885, Kp. 205°) u. *β-Methyldekahydronaphthalin* ($D.^{20}_{20}$ 0,876, Kp. 201°) mit: *Cyclohexen* ($D.^{20}_{20}$ 0,826, Kp. 79°), *Methylcyclohexen* (Gemisch der beiden Isomeren: $D.^{20}_{20}$ 0,874, Kp. 98—165°), *Methylcyclohexan* ($D.^{20}_{20}$ 0,772, Kp. 98°) u. *1,3-Dimethylcyclohexan* ($D.^{20}_{20}$ 0,777, Kp. 120°). — Bei den Dimethyldekahydronaphthalinen gibt die 2,6-Verb. stärkere Abweichungen als die 1,6-Verb.

in Mischung mit Cyclohexenen, die also Doppelbindungen enthalten; aber die Verss. bestätigen auch, daß KW-stoffen keine oder nur sehr geringe Restvalenzen zukommen. Es wurden die Kurven untersucht für die Systeme von *1,6-Dimethyldekahydronaphthalin* ($D.^{20}_{20}$ 0,880, Kp. 218°) u. *2,6-Dimethyldekahydronaphthalin* ($D.^{20}_{20}$ 0,872, Kp. 208°) mit Cyclohexen, Methylcyclohexen, Methylcyclohexan u. 1,3-Dimethylcyclohexan. Vff. haben also festgestellt, daß sich auch bei den positiven Dampfdruckkurven die Wrkg. des chem. Charakters einer Substanz ausdrückt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 33—40. Wien.) FALKENTHAL.

Georg Weißenberger, **Richard Henke** und **Hedwig Katschinka**, *Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische. XXI. Systeme mit Buttersäure.* (XX. vgl. vorst. Ref.) Es wurden die Systeme von *n-Buttersäure* mit *Aceton*, *Essigsäuremethylester*, *Chlf.*, CCl_4 u. Bzl. untersucht, wobei sich zeigte, daß die Kurven nur für CCl_4 u. Bzl. positiv, sonst negativ verliefen. Die B. von Molekülverbb. erklärt sich daraus, daß in der Carboxylgruppe der n-Buttersäure 2 Restvalenzzentren, u. zwar die Hydroxylgruppe u. die CO-Gruppe, enthalten sind. Diese Restfelder betätigen sich nun derart, daß beim Mischen mit Aceton je 1 Molekül des einen Stoffes zu 1 Molekül des andern in Beziehung tritt. Essigsäuremethylester besitzt ein viel schwächeres Restfeld als Aceton, daher entsteht beim bloßen Mischen nicht das endgültige Prod., sondern die Buttersäure bleibt im Überschuß. Im System mit Chlf. betätigt sich nicht der Wasserstoff des Hydroxyls wie bei den beiden andern Systemen, sondern der Sauerstoff der Carboxylgruppe. Hier reagiert auch wieder 1 Molekül Säure mit 1 Molekül des Halogenwasserstoffs. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **153**. 41—46. Wien.) FALKENTHAL.

Rudolf Ruer, *Übersättigte Mischkrystalle und die Natur des Martensits.* Es wird gezeigt, daß die Bezeichnung „übersättigte Lsg.“ auf Systeme angewandt wird, die bzgl. des gel. Stoffes ungesätt. sind. Die Annahme der Ausscheidung übersätt. Mischkrystalle aus Lsgg. führt zu Widersprüchen u. kann daher nicht aufrecht erhalten werden. Mit diesem Ergebnisse stehen die Auffassung, Martensit sei eine echte Lsg. von C oder Fe_3C in α-Fe, u. jede Härtungstheorie, die die Annahme echter Lsgg. von C oder Fe_3C in α-Fe zur Grundlage hat, im Widerspruch. (Ztschr. f. physik. Ch. **121**. 484—88. Aachen.) LÜDER.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

F. H. Loring, *Die Synthese von Elementen in der Röntgenröhre.* Nach Ansicht des Vf. besteht die Möglichkeit, daß die Elemente der VII. Gruppe sich synthet. in der Röntgenröhre bilden können. Vf. glaubt, das erste Anzeichen dafür bei Aufnahmen des Röntgenspektrums von unreinem Kaliumphosphat, das beträchtliche Mengen Ca u. etwas Al enthielt, gefunden zu haben. Das Röntgenspektrum von Brom erschien dabei auf der Platte. Das Brom soll sich aus dem K u. Ca auf der Antikathode gebildet haben. Vf. verallgemeinert diese Auffassung auf alle Elemente der 7. Gruppe, deren Ordnungszahlen sich als die um 4 verminderte Summe der Ordnungszahlen der beiden Bausteine darstellen. Das Element 43 kann so aus K u. Ni, Jod aus Rb u. Ca, das Element 75 aus Cs (oder Rb) u. Cr (oder Mo), das Element 85 aus Rb u. Te entstehen. (Chem. News **132**. 311—12.) JOSEPHY.

J. Mattauch, *Zur Frage nach der Existenz von Subelektronen.* Die durch Beobachtung desselben Teilchens bei verschiedenen Gasdrucken (mittleren freien Weglängen l) experimentell gefundenen u-l-Kurven (u = Ladung $\times$ Beweglichkeit B) bilden unabhängig von Material u. Größe der Teilchen eine regelmäßige einparametr. Kurvenschar, wenn die Teilchen jeweils auf die kleinstmöglichste Ladung umgeladen wurden. Vf. schließt daraus, daß für alle Teilchen die Ladung die gleiche (die des Elektrons) u. die funktionelle Abhängigkeit zwischen B u. l bezw. dem Teilchenradius wenigstens sehr nahe die gleiche ist. Die Widersprüche zwischen den Ergebnissen von MILLIKAN u. EHRENHAFT können daher weder auf die Existenz von Subelektronen, noch auf

Ungültigkeit der Fallgesetze zurückgeführt werden, sondern nur auf Abweichungen der Probekörper von der Kugelgestalt, kleinere DD. oder Verschiedenheit des Volumen- bezw. hydrodynam. Radius. (Ztschr. f. Physik **37**. 803—15. Wien, Univ.) KRÜGER.

F. Ehrenhaft, *Bemerkungen zu Herrn Mattauchs Arbeit zur Frage nach der Existenz von Subelektronen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die von MATTAUCH gezogenen Schlußfolgerungen sind aus folgenden Gründen unzutreffend. Die Schar der *u-l*-Kurven ist keine eindeutige einparametr., die Genauigkeitsgrenzen sind zu niedrig angegeben; die Abhängigkeit der Ladung von der Beweglichkeit (Kapazität) ist nicht berücksichtigt; die Teilung der Ladung nach sog. kleinsten Ladungen ist willkürlich; das gemessene Material wurde nur auszugsweise verwendet. (Ztschr. f. Physik **37**. 816—19. Wien, Univ.) KRÜGER.

F. Ehrenhaft und **E. Wasser**, *Größen-, Gewichts- und Ladungsbestimmung submikroskopischer einzelner Kugeln der Radiengrößen:* $4 \cdot 10^{-5}$ *cm bis* $5 \cdot 10^{-6}$ *cm.* (Vgl. vorst. Ref.) Zu dem Ref. nach Philos. Magazine auf S. 1249 ist nachzutragen, daß analoge Ergebnisse wie beim Kaliumquecksilberjodid auch mit *Bariumquecksilberjodid* gesätt. Tröpfchen ($a = 3 - 1{,}2 \cdot 10^{-5}$; kleinste gemessene Ladung $3{,}4 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einheiten) u. an durch Verdampfen erzeugten Se-Teilchen ($a = 4 - 1{,}3 \cdot 10^{-5}$, kleinste gemessene Ladung $2{,}80 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einheiten) erhalten wurden. Insgesamt wurden unter 51 Teilchen 24 Ladungen beobachtet, die kleiner sind, als das elektr. Elementarquantum. (Ztschr. f. Physik **37**. 820—43. Wien, Univ.) KRÜGER.

R. W. Ditchburn, *Die Auslöschung von Resonanzstrahlung und die Breite von Absorptionslinien.* Auf Grund der experimentellen Ergebnisse über die Auslöschung von Resonanzstrahlung zieht Vf. den Schluß, daß ein Stoß die Lebensdauer eines angeregten Atoms nur dann verkürzen kann, wenn er seine Energie in Wärme umwandelt, nicht, wenn er sie in Resonanzstrahlung umwandelt. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**. 78—84.) KELLERMANN.

Gerhard C. Schmidt, *Über Ionenstrahlen.* In Fortsetzung der früheren Arbeit wurde die Ionenemission durch erhitzte Salze bei noch höheren Tempp. untersucht (vgl. Ann. der Physik [4] **75**. 337; C. **1925**. I. 196). Bei der ersten Versuchsanordnung wurde das betreffende Salz auf einen Pt-Draht aufgetragen u. der Draht im Vakuum (0,027—0,3 mm Hg) erhitzt; die Temp. des Drahtes wurde durch seinen Widerstand gemessen. In der Mitte umgab den Pt-Draht ein metall., mit Elektrometer verbundener Zylinder. Bei der zweiten Anordnung wurde der auf einer Glimmerplatte aufgewickelte Heizdraht vom Salz durch Glimmer- u. Ag-Plättchen getrennt. Die tiefste Temp. der merklichen Emission von positiven (t_1) bezw. negativen (t_2) Ionen wurde an folgenden Salzen gemessen:

	NaCl	*KCl*	*LiCl*	*CsCl*	*KBr*	*LiBr*	*NaJ*	*KJ*	*KF*
t_1	580	500	630	520	560	530	520	450	440
t_2	890	580	630	800	770	820	770	670	760

Mit Ausnahme von LiCl liegen also t_2 über t_1. KNO_3 u. $NaNO_3$ sandten auch bei 1000° nur positive Ionen aus. Beim F. lieferte *AgCl* viel +, sehr wenig — -Ionen, *AgBr* mehr +, als —, *AgJ* viel +, wenig —. Eine quantitative Übereinstimmung zwischen verschiedenen Messungen war nicht zu erzielen, wohl infolge der durch die Verdampfung bewirkten Veränderung der Oberflächengröße, der gewissen Unbestimmtheit der Temperaturdifferenz zwischen dem Draht u. der Salzoberfläche usw. — Die Analogie zwischen der unipolaren Leitung in Krystallen u. der Aussendung von nur einer Ionenart wird durch die neuen Verss. bestätigt. Die Reihenfolge der Salze nach steigender minimaler Temp. der Ionenemission fällt mit der nach abnehmendem „Auflockerungsgrad" zusammen, wenn der Auflockerungsgrad des Ionengitters durch das Verhältnis „Leitfähigkeit im festen Zustande: Leitfähigkeit im fl. Zustande (beide in der Nähe des F.)" gegeben wird (vgl. HEVESY, Ztschr. f. physik. Ch. **101**. 337; C. **1923**. I. 385). Die Leitfähigkeit des Salzdampfes ist erfahrungsgemäß um so größer ($CdCl_2$ >

$HgCl_2 > AsCl_3$ usw.), je höher die Ionenkonzz. in Salzkrystallen (vgl. Hevesy, Danske Vid. Selsk. Mat.-phys. Medd. III. 13); man kann also vom Gelten des Henryschen Gesetzes sprechen. Die vorherrschende Aussendung von positiven Ionen wird dadurch erklärt, daß die nach Abgang der entsprechenden Kationen frei gewordenen Halogene sofort in einem Komplexsalz festgehalten werden, während Komplexsalze mit mehreren Kationen nicht entstehen. (Ann der Physik [4] **80**. 588—608. Münster i. W., Univ.) Bikerman.

Ernst Homma, *Die Zerstreuungsgesetze der Kanalstrahlen bei ihrem Durchgang durch feste Körper.* Wasserstoffkanalstrahlen von bekannter Geschwindigkeit fielen senkrecht auf eine Goldfolie u. nach dem Durchgang derselben auf einen ZnS-Schrim, dessen Fluorescenz photometr. festgestellt wurde. Setzt man die Anzahl der pro Flächeneinheit antreffenden Teilchen der Intensität der Fluorescenz J proportional, so kann aus der Abnahme von J mit steigendem Abstand r vom Mittelfleck, wo die nicht abgelenkten Strahlen eintreffen, auf die Wahrscheinlichkeit des Ablenkungswinkels geschlossen werden. Der häufigste Ablenkungswinkel (für welchen $2\pi r J$ maximal ist) ist der dritten Potenz der Geschwindigkeit von Strahlen umgekehrt, der $^3/_2$-en Potenz der Dicke der Folie (71—211 $\mu\mu$) direkt proportional. Die Ergebnisse stimmen mit denen an α-Strahlen von Geiger u. Marsden (Philos. Magazine [6] **25**. 604; C. **1913**. II. 10) gefundenen überein. (Ann. der Physik [4] **80**. 609—20. Prag, Deutsche Univ.) Bikerman.

André Poirot, *Über den Starkeffekt der Kanalstrahlen von Lithium.* Da die zur Beobachtung des Starkeffektes erforderliche Einführung von Ionen in ein intensives elektr. Feld bei Verwendung von Kanalstrahlen sehr schwierig ist infolge des verhältnismäßig großen Leitvermögens des Gases, benutzte Vf. als Ionenquelle eine erhitzte Anode, die auch in sehr hohem Vakuum, also in sehr wenig leitendem Gas, wirksam bleibt. Die Anode bestand aus einer Pt-Spitze, auf die *LiCl* heraufgebracht wurde. Schräg der Spitze gegenüber war ein geerdetes Gitter u. dahinter eine Cu-Scheibe befestigt. Die Anode u. die Cu-Scheibe konnten auf 15—30 000 V aufgeladen werden. Das Spektrum wurde aufgenommen im konstanten Felde zwischen der Scheibe u. dem Gitter, senkrecht zu den Kraftlinien. Die erste Linie der diffusen Serie des *Li* (6103 Å) erschien verbreitet, die Linien 4602 u. 4132 gespalten. Die Entfernung der neuen von der ursprünglichen Linie nahm mit steigender Feldstärke (31 bis 108 000 V/cm) parabolisch zu. Die Zahlen im Original. — Die Beobachtung des Spektrumwechsels in verschiedenen Teilen der Röhre ermöglicht die Feststellung der Potentialverteilung darin. (Journ. de Physique et le Radium [6] **7**. 217—24. Paris, Ec. normale supérieure.) Bikerman.

Salomon Rosenblum, *Über die einfach geladenen α-Strahlen.* Vf. teilt mit, daß es ihm bei photograph. Aufnahmen der Ablenkung der α-Strahlen des ThC + C′ im Magnetfeld gelungen sei, die e i n f a c h geladenen α-Teilchen nachzuweisen. Die Platten zeigten außer der Nullinie einmal die beiden Linien, die von den normalen α-Teilchen (He^{++}) des ThC bezw. ThC′ (4,8 cm bezw. 8,6 cm Reichweite) herrührten. Außerdem befanden sich in der Mitte zwischen je einer dieser Linien u. der Nullinie 2 feine Linien, die den einfach geladenen α-Teilchen von 4,8 cm bezw. 8,6 cm Reichweite zuzuschreiben sind. Vf. erwähnt, daß, während Henderson (Proc. Royal Soc. London Serie A **102**. 496; C. **1924**. I. 729) diese ungeladenen Teilchen nur mit Hilfe von Schumannplatten photographieren konnte, er gewöhnliche Platten verwandte. Im allgemeinen war der Spalt mit einer Al-Folie, die die Anfangsgeschwindigkeit der α-Strahlen nur um 3% verminderte, bedeckt, um etwaige störende Infektion durch den radioakt. Rückstoß zu verhindern. Die breiten Linien treten jedoch auch schon auf, wenn die Folie fortgelassen wurde. Der Druck in der Ablenkungskammer war $> 10^{-2}$ mm. Zwischen der Nullinie u. der dieser zunächst liegenden Linie befand

sich noch ein schwaches Band, über dessen Ursache Angaben noch nicht gemacht werden können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1386—88.) PHILIPP.

Lise Meitner und **Kurt Freitag**, *Über die α-Strahlen des ThC + C' und ihr Verhalten beim Durchgang durch verschiedene Gase.* Vff. benutzen die Wilsonsche Nebelmethode, um möglichst genaue Reichweitemessungen an den α-Strahlen des ThC + C' auszuführen. Die von ihnen verwandte Nebelkammer ist so eingerichtet, daß die zu untersuchenden α-Strahlen 1. verschiedene Gase durchqueren können, 2. auf ihrer ganzen Reichweite völlig in dem gewählten Gas verlaufen (Kammerdurchmesser 21 cm) u. 3. möglichst in derselben Horizontalebene laufen, u. um einen definierten Druck zu haben, zu ganz bestimmter Zeit kurz vor Schluß der Expansion in die Nebelkammer eintreten (durch Benutzung eines entsprechend konstruierten Blendensystems). Die Stärke des Präparates war so gewählt, daß sich bei jeder Expansion 20—100 Bahnspuren ausbildeten. Bei etwa 5—6-facher Vergrößerung ließen sich die Bahnen sehr genau ausmessen. Zunächst wurde durch Auszählen von 3896 Bahnspuren das Verhältnis der Zahl der α-Strahlen des ThC zu der des ThC' bestimmt, u. zwar ergab sich das Verhältnis 34,3 : 65,7 in Übereinstimmung mit dem von MARSDEN u. BARRATT gefundenen Wert 35 : 65. Die Benutzung der Wilsonmethode hat gegenüber der Szintillationsmethode den Vorteil, daß man beide Reichweiten nebeneinander hat. Wird die Zahl der Bahnen in Abhängigkeit von der Entfernung von der Quelle aufgetragen, so erhält man sehr schöne Reichweitekurven. Die nachstehende Tabelle enthält die gefundenen Reichweiten u. das daraus folgende mittlere Bremsvermögen für verschiedene Gase.

Gas	α-Strahlen des ThC		α-Strahlen des ThC'	
	Reichweite	Bremsvermögen	Reichweite	Bremsvermögen
Luft	4,78 cm	1	8,62 cm	1
N	4,89 „	0,978	8,76 „	0,984
O	4,57 „	1,045	8,11 „	1,063
Ar	5,11 „	0,936	9,03 „	0,955

Die Werte der Bremsvermögen stimmen gut mit den von R. W. GURNEY (Proc. Royal Soc. London Serie A **107**. 340; C. **1925**. I. 1680) angegebenenen überein u. zeigen ebenfalls den dort beobachteten Gang mit der Geschwindigkeit. Reichweiteschwankungen. Die gemessenen Reichweitekurven werden nun weiter benutzt, die Schwankungen der Reichweite der einzelnen α-Strahlen zu untersuchen. Die bisher hier vorliegenden experimentellen Ergebnisse sind mit den neuen Theorien, die auf quantentheoret. Grundlage die Bremsung der α-Strahlen berechnen, völlig unvereinbar. Am besten stimmen sie mit der alten Bohrschen Theorie (Philos. Magazine [6] **30**. 581 [1915]) überein, die rein klassisch rechnet u. besonders die Annahme enthält, daß die α-Strahlen beim Zusammenstoß mit Atomen kleinere Energiebeträge abgeben können, als dem Übergang zwischen stationären Zuständen des Atoms entspricht. Die von den Vff. aufgenommenen Kurven über die Reichweiteverteilung der α-Strahlen in verschiedenen Gasen zeigen nun eine außerordentlich gute Übereinstimmung mit dem von BOHR aufgestellten Wahrscheinlichkeitsgesetz. Die aus ihnen berechneten Koeffizienten weichen nur um 16.5 bezw. 14% von den theoret. [$\varrho(\text{ThC}) = 1{,}16 \cdot 10^{-2}$) u. $\varrho(\text{ThC}') = 1{,}07 \cdot 10^{-2}$] ab; das sind Abweichungen, die bereits völlig durch die unvermeidlichen Meßfehler bedingt sind. Die in den verschiedenen Gasen gefundenen Koeffizienten sind:

Gas	Luft	N	O	Ar
ϱ (ThC)	$1{,}37 \cdot 10^{-2}$	$1{,}35 \cdot 10^{-2}$	$1{,}46 \cdot 10^{-2}$	$1{,}29 \cdot 10^{-2}$
ϱ (ThC')	$1{,}23 \cdot 10^{-2}$	$1{,}22 \cdot 10^{-2}$	$1{,}30 \cdot 10^{-2}$	$1{,}21 \cdot 10^{-2}$

Die für N u. O nach BOHR berechneten Werte weichen nicht erheblich von dem für Luft angegebenen Wert ab. Für Ar erzielt die Theorie $\varrho = 1{,}30 \cdot 10^{-2}$ bezw. $1{,}19 \cdot 10^{-2}$. Die Übereinstimmung dieser Werte mit den experimentell gefundenen ist insofern interessant, als die Bohrsche Theorie nur für die leichten Elemente (Kernladungszahl < 10) strenge Gültigkeit beanspruchen kann. Die bei der von J. CURIE (Ann. de Physique [10] **3**. 299; C. **1926**. I. 306) nach der Wilsonschen Nebelmethode untersuchten Verteilung der Reichweite des Po in Luft, N_2 u. O_2 gefundenen Abweichungen von der Bohrschen Theorie (bis 60%) sind nach Ansicht der Vff. wahrscheinlich auf eine unrichtige Berücksichtigung der Druckänderung während des Eintritts der Strahlen in die Nebelkammer zurückführen.

Extreme Reichweiten: Zur Unters. der Frage der weitreichenden Teilchen beim ThB + C wurden in der großen Nebelkammer ohne Verwendung von Folien in verschiedenen Gasen zahlreiche Aufnahmen mit starken Präparaten (1—2 mg Ra-Element), bei denen 3000—6000 Strahlen bei jeder Expansion in die Kammer eintreten, gemacht. Die in der Arbeit abgebildeten Reichweitekurven der α-Strahlen extremer Reichweite in Luft, N_2, O_2, CO_2 u. Ar zeigen sämtlich das Auftreten zweier Geschwindigkeitsgruppen, deren Reichweite in Luft 9,5 cm u. 11,5 cm betragen. Die erste Gruppe ist neu, die zweite bereits 1916 von RUTHERFORD u. WOOD gefunden (vgl. vorläufige Mitteilung, Naturwissenschaften **12**. 634; C. **1924**. II. 1435). Das Verhältnis der Anzahl der weitreichenden α-Strahlen untereinander u. zu den normalen α-Teilchen des ThC′ ergab sich als unabhängig von der Natur des verwandten Gases. Auf 10^6 normale α-Teilchen des ThC′ kommen im Mittel 200 Teilchen von 11,5 cm u. 70 von 9,5 cm Reichweite. Die von BATES u. ROGERS beobachteten α-Strahlen großer Reichweite wurden nicht bestätigt. Allerdings wurden Teilchen (an Zahl geringer als die 11,5-Teilchen) mit einer Reichweite größer als 12 cm beobachtet. Ihre Bahnspuren sind jedoch sämtlich erheblich dünner als die der α-Strahlen. Es handelt sich hier um H-Teilchen, die aus dem in der Nebelkammer immer vorhandenen Wasserdampf ausgelöst werden. Zur Kontrolle wurden die Bahnen der aus einer 50 μ dicken Paraffinfolie ausgelösten H-Teilchen photographiert, sie zeigten genau das gleiche Aussehen (scharfe, dünne Linien). Die Zahl der H-Teilchen nahm auch bedeutend zu, wenn während der Aufnahmen die sich stets bildende Wasserhaut auf dem Strahler nicht, wie sonst üblich, entfernt, sondern wenn bis zur sichtbaren Tropfenbildung gewartet wurde. Im allgemeinen wurden pro 10^6 α-Teilchen des ThC′ etwa 50 H-Teilchen beobachtet. — Der Arbeit sind 12 sehr schöne Reproduktionen von Aufnahmen der α-Strahlen des ThC + C′, sowie der weitreichenden α- u. H-Strahlen beigegeben. (Ztschr. f. Physik **37**. 481—517. Kaiser Wilhelm Inst. f. Chemie, Berlin-Dahlem.) PHILIPP.

K. Philipp, *Die weitreichenden α-Strahlen beim aktiven Niederschlag des Thoriums.* Die in Naturwissenschaften **12**. 511 (C. **1924**. II. 1311) beschriebenen Verss. wurden unter Benutzung einer verbesserten, lichtstarken, zuerst von KIRSCH u. PETTERSSON angegebenen Optik (Watson Holoscopicobjektiv von 0,70 num. Ap.) wiederholt. Der App. war wieder so eingerichtet, daß ohne Verwendung von Folien nur durch Druckänderung eine Reichweitekurve der weitreichenden αTeilchen aufgenommen werden konnte. Wie in der vorstehend referierten Arbeit nach der Wilsonmethode, so konnte auch hier durch Szintillationszählungen in verschiedenen Gasen nachgewiesen werden, daß vom akt. Nd. des Th zwei Gruppen weitreichender α-Strahlen ausgesandt werden, u. zwar wurden auf 10^6 α-Teilchen von 8,6 cm Reichweite 65 Teilchen von 9,5 cm u. 180 Teilchen von 11,5 cm Reichweite beobachtet. Über 11,5 cm hinaus waren nur Teilchen mit sehr schwachen Szintillationen (H-Teilchen) feststellbar. Ihre Zahl, die bei den einzelnen Verss. schwankte, betrug im allgemeinen 10% der Gesamtzahl der beobachteten weitreichenden Teilchen. (Ztschr. f. Physik **37**. 518—28. Kaiser Wilhelm-Institut f. Chemie, Berlin-Dahlem.) PHILIPP.

Irène Curie und **François Behounek**, *Studium der Braggschen Kurve in bezug auf die α-Strahlen des RaC'.* Vff. teilen die mit dem von J. Curie (Ann. de Physique [10] **3**. 299; C. **1926**. I. 306) angegebenen App. aufgenommene Braggsche Kurve mit, von der sie glauben, daß sie von den bis jetzt aufgenommenen Kurven am besten übereinstimmt mit der „normalen Braggkurve", d. h. der Kurve, die die Änderung der Ionisation längs der Reichweite eines Parallelbündels von α-Strahlen darstellt. (Journ. de Physique et le Radium [6] **7**. 125—28.) Philipp.

Mme. P. Curie, *Über die Anwendung der Comptonschen Theorie auf die β- und γ-Strahlung der radioaktiven Substanzen.* Die Arbeit behandelt die Anwendung der Comptonschen Theorie der Streuung elektromagnet. Strahlung auf die γ-Strahlen der radioakt. Substanzen. Die Abhängigkeit der Intensität der Streustrahlung von der Wellenlänge wird durch Formeln u. graph. dargestellt. Sehr eingehend werden die sogenannten Comptonelektronen untersucht, also die bei der Streuung der γ-Strahlen in Bewegung gesetzten Elektronen. Die Abhängigkeit der Intensität dieser Elektronenstrahlung von ihrer Energie wird wieder formelmäßig u. graph. dargestellt. Vf. weist hierbei besonders darauf hin, daß, wenn man die Strahlungsintensität u. Abhängigkeit a) einer Variabeln x proportional $H\varrho$ (H = Magnetfeld, ϱ = Krümmungsradius), b) einer Variabeln y proportional $1/H\varrho$ darstellt, die Intensität im Falle a) vom Null- bis zum Maximalwert der Energie allmählich anwächst, im Falle b) jedoch beim Maximalwert der Energie ein außerordentlich steiles Maximum der Intensität hat. Dies ist von Wichtigkeit bei der Deutung der magnet. Spektren der β-Strahlen. Im Falle a) würde eine monochromatische γ-Strahlung durch den Comptoneffekt ein stark ausgebreitetes Band mit einem Maximum an der Stelle der maximalen Energie, im Falle b) einen äußerst stark betonten Bandenkopf ergeben, der sehr leicht eine Linie vortäuschen kann. Der Fall a) ist im Experiment bei der sogenannten Fokussierungsmethode (Danysz), der Fall b) bei der Methode der direkten Ablenkung (Rutherford) verwirklicht. Die letztere Methode erscheint für die Entdeckung von Comptonelektronen günstiger. Dagegen erscheint zur Sicherstellung einer β-Strahlenlinie die Benutzung der Fokussierungsmethode notwendig, da bei dieser die Comptonelektronen nur einen kontinuierlichen Untergrund liefern. Vf. diskutiert mit Rücksicht auf diese Feststellungen die vorliegenden Ergebnisse bei der Aufnahme der β-Strahlenspektren, insbesondere auch die von verschiedenen Autoren, z. B. kürzlich von d'Espine u. Yovanovitch nach der direkten Ablenkungsmethode gefundenen äußerst geschwinden β-Strahlen ($H\varrho > 10\,000$). Die Linien sind jedoch so schwach, daß man hier nicht entscheiden kann, ob es sich um reelle Linien oder Bandenköpfe handelt. (Journ. de Physique et le Radium [6] **7**. 97—108.) Philipp.

R. de L. Kronig, *Über die Theorie der Dispersion von Röntgenstrahlen.* Auf Grund der Quantentheorie der Dispersion werden Gleichungen für Dispersion u. Brechungsindex von Röntgenstrahlen abgeleitet. (Journ. Opt. Soc. America **12**. 547—57.) Ke.

A. Dauvillier, *Spektrographie langwelliger Röntgenstrahlen.* (Vgl. S. 1117.) Vf. setzt die Messungen im Gebiet zwischen 20 u. 150 Å fort. Zunächst wurde bei 73,5 Å die *BaK* α-Linie gefunden, die ebenso diffus ist wie CK α. Mit einer besonders konstruierten Kathode wurde dann die *L*-Serie der Elemente *P, S, Fe* u. *Cu* untersucht. *P L* α u. *S L* α wurden nicht gefunden, Fe *L* α konnte, obwohl sie wenig intensiv ist, bis zur 3. Ordnung (70 Å) gemessen werden. Cu *L* α ist sehr stark u. wurde bis zur 9. Ordnung (120 Å) gemessen. — *Zr M* α, *Mo M* α u. *Ba M* α wurden nicht gefunden. *Ta M* α u. *W M* α sind sehr stark u. wurden bis zur 7. Ordnung verfolgt. — Bei 48,3, 61 u. 71,5 Å wurden Linien der N- u. O-Serien des *Ba* gemessen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 193—95.) Leszynski.

Frank C. Hoyt, *Die Wahrscheinlichkeit der Übergänge und die Hauptquantenzahl.* Vf. leitet Gleichungen ab, die die Wahrscheinlichkeit der Quantensprünge aus den

Termwerten angenähert zu berechnen erlauben. (Proc. National Acad. Sc. Washington **12**. 227—31.) KELLERMANN.

Theodore Lyman, *Die Spektroskopie im äußersten Ultraviolett.* (Vgl. Proc. National Acad. Sc. Washington **12**. 92; C. **1926**. I. 3120.) Vf. gibt einen geschichtlichen Überblick über die Entwicklung des Gebietes. Es wird ein Instrument kurz beschrieben, mit dem Unterss. zwischen 1800 u. 200 $\mu\mu$ ausgeführt werden können. Die Fortschritte der neueren Unterss. in bezug auf die Kenntnis der Spektren u. das daraus abgeleiteten Baues der Atome werden erörtert. (Journ. Franklin Inst. **201**. 553 bis 562.) KELLERMANN.

Gisaburo Nakamura, *Untersuchungen über das Halogenbandenspektrum.* I. u. II. Mitt. I. *Die Absorption von Joddampf.* (*Der Einfluß hoher Temperatur und fremder Gase.*) In erhitztem J_2-Dampf findet eine beträchtliche Entwicklung der Absorptionsbanden nach Rot zu statt. Vf. kommt auf Grund seiner Unterss. zu dem Schluß, daß diese Banden dem hochaktivierten zweiatomigen Molekül zugeschrieben werden müssen. Bei Beobachtung mit hoher Dispersion lassen sich Absorptionslinien bis zur vollständigen Dissoziation von J_2 verfolgen. Beimengungen von H_2, O_2, N_2, CO_2, Luft, CS_2, C_2H_5OH. verhalten sich alle gleich, insbesondere ist kein Unterschied zwischen chem. wirksamen u. unwirksamen Zusätzen zu bemerken. Die Ggw. fremder Gase läßt eine große Anzahl von Linien verschwinden, durch Druckerhöhung werden die Linien verbreitert u. verschmelzen. Die übrigen Linien werden undeutlicher. Bei höherer Temp. tauchen die verschwundenen Linien wieder auf. Die beiden Einflüsse wirken also einander entgegen. Die hohe Temp. bewirkt die Entwicklung neuer Quantenzustände (Aktivierung), die Beimengungen stören die Molekularrotation u. -schwingung.

II. *Die Analyse der Bandenspektren von Jod, Brom und Chlor.* Bei *Jod* wird unter geringen Drucken eine Serie von Banden zwischen 700 u. 800 $\mu\mu$ gefunden, deren Kanten ganz diffus im Vergleich zu denen des sichtbaren Gebietes sind u. die bei steigendem Dampfdruck vollständig verschwinden. Die für das Spektrum im sichtbaren Gebiet gültige Formel von MECKE ist hier nicht anwendbar. Bei hohen Tempp. (ca. 1100°) verbreitern sich die Absorptionsbanden, 30 neue Kanten werden gemessen, in diesem Falle gilt die Meckesche Formel. — Bei *Brom* (30°) werden zwischen 513 u. 761 $\mu\mu$ 180 Bandenköpfe gemessen u. in 16 Serien eingeteilt; eine empir. Formel wird entwickelt. Bei hoher Temp. wird die Absorption stark gesteigert, es erschienen sogar Banden im kürzerwelligen Teil. Vom Emissionsspektrum werden 20 Bandenköpfe gemessen; der Vergleich der Resultate bestätigt die Tatsache, daß die beiden Spektren sich nicht einander entsprechen. — Für *Chlor* findet Vf. zwischen 480 u. 576 $\mu\mu$ 70 Absorptionskanten, die er in vier Serien einteilt. Bei hoher Temp. (820° u. 1 Atm.) werden neue Absorptionsbanden im kürzerwelligen Gebiet gefunden. — Allgemein läßt sich sagen, daß sich Absorptions- u. Emissionsspektrum in ihrer Lage unterscheiden; je weiter man nach kürzeren Wellen kommt, um so größere Verschiebung beobachtet man bei Cl in Verhältnis zum Br. Der Energiebeitrag vom Elektronenübergang ist bei der Emission viel größer als bei der Absorption. Beim J ist dieser Beitrag in beiden Fällen gleich u. die beiden Spektren entsprechen sich einander. Die Größe der Abweichungen bei Cl u. Br steht wahrscheinlich in Beziehung mit der Elektronenaffinität. — Nach der Quantentheorie sind Differenzen zwischen den Spektren von Isotopen zu erwarten. Vf. deutet seine Befunde, daß das Reinelement J scharfe Kanten der Absorptionsbanden, die Mischelemente Cl u. Br dagegen diffuse geben, in diesem Sinne. (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto Serie A **9**. 315—34. 335—70.) KELLERMANN.

W. H. Mc Curdy, *Absorption und Resonanzstrahlung in angeregtem Helium und die Struktur der Linie 3889.* Vf. findet, daß es möglich ist, durch Absorption in einer 80 cm langen Schicht von angeregtem He bei 40 mm Druck folgende He-Linien umzukehren: 3889, 3187, 5876, 4471, 4026, 3819, 5016, 3964, 3614, 6678, 4922. Geringe

Mengen von H_2 verringern die Absorption stark. Die Ursache wird in der verkürzten Verweilzeit der angeregten He-Atome erblickt. Es gelingt, die Resonanzstrahlung von schwach angeregtem He zu photographieren; die Linie 3889 wird durch Bestrahlen des Rohres mit einer zweiten He-Röhre erheblich verstärkt. Die Verstärkung wird verursacht durch Resonanz der angeregten He-Atome. Die Linie besteht aus mindestens zwei Komponenten; die schwächere liegt 0,044 Å nach der Seite der kürzeren Wellen. (Proc. National Acad. Sc. Washington **12**. 231—33. Johns Hopkins Univ.) KELLERMANN.

Enos E. Witmer, *Die kritischen Potentiale und die Dissoziationswärme des Wasserstoffs, ermittelt aus seinem ultravioletten Bandenspektrum.* (Vgl. Physical Review [2] **26**. 780; C. **1926**. I. 2650.) Mischungen von wenig H u. viel Ar senden eine Serie von 11 Liniengruppen aus, die zwischen 1063 u. 1670 Å liegen. Beim Studium dieser Gruppen wurde auf der langwelligen Seite eine weitere Gruppe gefunden; sie ist sehr schwach u. hat nur zwei Linien. — Die dem H_2-Mol. erteilte Energie ist durch das niedrigste Resonanzpotential des Ar, 11,6 Volt begrenzt. Das kann daher kommen, daß die Anregung des H_2-Mol. durch Stöße zweiter Art mit angeregtem Ar erfolgt, oder es wird durch die Ggw. von Ar die Geschwindigkeit der freien Elektronen auf 11,6 V beschränkt. Elektronen mit höherer Geschwindigkeit würden bei unelast. Stößen mit Ar ihre Energie verlieren. Diese u. frühere Messungen erlauben eine genaue Schätzung der Dissoziationswärme von H_2. Die untere Grenze ergibt sich zu 97 350 cal., die obere zu 101 000 cal., der wahrscheinliche Wert zu 98 570 cal. — Weiter wird die Tatsache erörtert, daß das niedrigste Resonanz- u. das Ionisationspotential des H_2-Mol. höher liegt als die entsprechenden Potentiale beim Atom. Das Elektron in der nten Bahn ist beim Mol. fester gebunden als beim Atom. Vf. berechnet auf Grund seiner theoret. Vorstellungen die höheren Resonanz- u. das Ionisationspotential des H_2-Mol., indem er aus den Abständen der Gruppen im Spektrum des H_2 die Voltdifferenzen berechnet u. zu diesen Zahlen 11,6 V, das niedrigste Resonanzpotential, addiert. Die gefundenen Werte stimmen mit den nach der Rydbergschen Formel errechneten sehr gut überein. Das Ionisationspotential wird durch Extrapolation gefunden. Die Tatsache, daß aus spektr. Daten ein kleinerer Wert berechnet wird, läßt sich damit erklären, daß ein Elektronenübergang eine beträchtliche Änderung des Trägheitsmoments des Mol. bewirkt. — In einem Nachtrag bemerkt Vf., daß die gefundenen zwei Linien von Verunreinigungen herstammen. Dadurch ergibt sich die untere Grenze der Dissoziationswärme zu 94 600 cal., die obere zu 103,800 cal., der wahrscheinliche Wert zu 100,100 cal. (Proc. National Acad. Sc. Washington **12**. 238—44. Harvard Univ.) KELLERMANN.

Gisaburo Nakamura, *Eine einfache Vakuumröhre zur Demonstration des Dopplereffekts an den Balmerlinien des Wasserstoffs.* Die von einer hohlzylindrischen Kathode ausgehenden Balmerlinien des H_2 zeigen den Dopplereffekt. Die besten Resultate erhielt Vf., wenn die Kathode aus einem Al-Zylinder von 3 cm Länge u. 5 mm Breite bestand. Der App. erlaubt photograph. Aufnahme des Effekts. (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto Serie A **9**. 303—05.) KELLERMANN.

J. Duclaux und **P. Jeantet**, *Messungen des Drehungsvermögens von Quarz im Ultraviolett.* Lichtquelle: Al-Bogen. Bereich der Wellenlängen: 3087,60—1853,98 Å. Die Drehung pro 1 mm kann bei 20° durch die Gleichung $\alpha = (\lambda^2 - 0{,}015\,114)/7{,}284$ wiedergegeben werden; sie liefert aber etwas zu große Werte für die kürzesten Wellen (so ist α für 1935,18 Å 322,76°, für 1853,98 Å 370,9°). Die Interpolationsformel von GUMLICH (vgl. LANDOLTs Tabellen, 5. Aufl., S. 1009) gilt für den untersuchten Bereich nicht. — Die hohe Drehung des Quarzes im Ultraviolett legt nahe, die Dicke einer Quarzplatte durch ihre Drehung zu bestimmen. (Journ. de Physique et le Radium [6] **7**. 200—03.) BIKERMAN.

M. Lowry, *Die optische Rotationsdispersion.* Ein Vortrag vor der Société de Chimie physique. Namentlich werden die Ansichten u. Experimente von BIOT u. vom Vf. gewürdigt. (Journ. de Chim. physique **23**. 565—85.) BIKERMAN.

Ernest Merritt, *Die Beziehung zwischen der Intensität der Fluorescenz und der Konzentration in festen Lösungen.* In luminescierenden Substanzen ist meist eine geringe Menge aktiven Stoffes neben viel inaktiven vorhanden, der als Lösungsm. wirkt. Starke Luminescenz läßt sich schon bei sehr geringer Konz. erreichen; die optimale Konz. ist selten größer als 1%. Bei der Fluorescenz liegen die Verhältnisse ähnlich. Vf. entwickelt auf Grund der Annahme, daß sich zwei angeregte Moleküle gegenseitig beeinflussen (auslöschen) u. daß außerdem die aus dem Innern der Lsg. von angeregten Molekülen reemittierte Strahlung von der Grenzschicht absorbiert wird, eine Gleichung, die er an dem experimentellen Material verschiedener Autoren bestätigt findet. (Journ. Opt. Soc. America **12**. 613—22.) KELLERMANN.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

H. v. Wartenberg, *Der Anodeneffekt bei der Schmelzflußelektrolyse.* Nach Versuchen von **E. Manthey** und **W. Conzelmann**. Die Löslichkeit der Halogene in geschmolzenen Halogensalzen ist verhältnismäßig niedrig, so werden von 100 g Lösungsm. (b) g Cl_2 bezw. Br_2 oder J_2 (q) gel. bei der Temp. t^0

b	q	t		b	q	t	
NaCl	0,00116	820°	je ± 5°	KBr	0,0982	800°	je ± 5°
KCl	0,00503	820°		$CaBr_2$	0,0184	800°	
LiCl	0,00698	620°		NaJ	0,287	700°	
$CaCl_2$	0,00220	800°		KJ	0,629	700°	
NaBr	0,0269	800°					

Außerdem reagieren die Halogensalzschmelzen an der Luft leicht mit O_2. Der Anodeneffekt tritt in oxydfreien Schmelzen dadurch ein, daß die unl. Gase negativ geladen sind u. dadurch an der Anode als große, platzsperrende Blasen haften bleiben, welche schon bei Stromdichten von wenigen Milliamp./qcm den Stromdurchgang verhindern. Kleine Beimengungen von Oxyd laden die Blasen positiv, so daß sie als kleine Blasen abgestoßen werden. Die Fluoride geben daher den Anodeneffekt leichter. Die Oberflächenspannung ändert sich mit dem Zusatz von Oxyd nicht, ist also ohne Einfluß auf den Anodeneffekt. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 330—36. Danzig, Techn. Hochschule.) ENSZLIN.

Franz Fischer und **Walter Krönig**, *Elektromotorische Ausnützung der Oxydation fester und flüssiger Brennstoffe.* Vff. untersuchen die Potentialdifferenz, die auftritt bei der Druckoxydation fester u. fl. Brennstoffe, u. benutzen letztere als Kathode, Eisennetze als Anoden u. wss. Na_2CO_3-Lsg. als Elektrolyten (Stahlautoklav!). Die Spannungen nehmen mit Erhöhung der Temp. zu. Die besten Resultate erhielt man mit festen Brennstoffen, während *Braunkohle* u. *rohes Erdöl* reduzierende Stoffe (Huminsäuren) in Lsg. schicken, was sehr hinderlich ist. Die Hauptschwierigkeit liegt in der Beschaffung einer geeigneten Apparatur. Zum Schluß wird die elektromotor. Ausnützung der Autoxydation fester Brennstoffe untersucht. (Abhandl. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 213—24. 1925.) STUHLMANN.

Franz Fischer und **Walter Krönig**, *Beobachtungen an galvanothermischen Elementen.* 1. Isotherme Ketten. Unters., wie weit hydrolyt. Einflüsse mit Wärmetönungen in die elektromotor. Betätigung des Elements eingreifen können. Vff. studieren eingehend die Jahnsche Kette u. versuchen den Aufbau einer isothermen Hydroxylionenkonz.-Kette. — 2. Heterotherme Ketten. Da die meisten Salzlsgg. beim Erhitzen ihre Ionen vermehren, wird versucht, zwei gleiche Metalle in verschieden w. Lsgg. ihrer Salze einen Strom liefern zu lassen. Minimale Ergebnisse! Zum Schluß negativer Vers. zur Darst. einer Bromkonz.-Kette. (Abhandl. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 225—30. 1925.) STUHLMANN.

Franz Fischer und **Walter Krönig**, *Versuche zum Aufbau isothermer Gaskonzentrationsketten.* Es wurde versucht, isotherme Wasserstoff- u. Sauerstoffkonz.-Ketten derart aufzubauen, daß die eine Elektrode, sich auf das Potential des Gases einstellend, die Ionen des betreffenden Gases in Lsg. schickt, während die andere Elektrode die Wärme der Umgebung dazu benutzen sollte, um die an ihr elektrolyt. zur Abscheidung gelangenden Gase an einer Kondensation oder Legierungsbildung zu verhindern u. somit ihr Eigenpotential aufrecht zu erhalten. Verss. wurden angestellt mit Ni/NaOH/Ag, Cu/NaOH/Ag, Ni/NaOH/Kohle, Ag/NaOH/Kohle, Ag/Wasser/Kohle, Pt/NaOH/Ag, Pt/NaOH/Cu, Pt/NaOH/Kohle, Pt/H_2SO_4/Kohle, Pt/NaOH/Au, Pt/NaOH/Cu_3Sb, Pt/Na_2S/Kohle, Ni/Na_2S/Kohle unter allen möglichen Drucken, jedoch erwiesen sich alle betrachteten Elemente als der Polarisation zugänglich. (Abhandl. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 231—43. 1925.) STUHLMANN.

Franz Fischer und **Walter Krönig**, *Über die anodische Oxydation der Ameisensäure.* Beim Elektrolysieren einer konz. Ameisensäure (unter Zusatz von 5% Na-Formiat) wurde an der Anode keinerlei Gasentw. (CO_2-Entw.) festgestellt. Man nahm die B. eines festen Zwischenprod. an. Tatsächlich wurden ganz geringe Mengen eines vielleicht krystallin. Prod. isoliert, das jedoch nicht identifiziert werden konnte, weder als Perverb., noch als Oxal- oder Mesoxalsäure. Es wurde in Erwägung gezogen, daß es sich vielleicht um Methantetracarbonsäure handeln könne. (Abhandl. z. Kenntnis d. Kohle **7**. 244—48. 1925. Mühlheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Inst.) STUHLMANN.

A. Grünberg, *Anwendung der Theorie von Ghosh auf die Komplexverbindungen.* Vf. vergleicht das (von WERNER, TSCHUGAJEW usw. gemessene) *Leitvermögen* von Komplexverbb. mit dem nach der Theorie von GHOSH (Ztschr. f. physik. Ch. **98**. 211; C. **1921**. III. 1052) zu erwartenden. Die meisten Salze, deren Beständigkeit in der Lsg. auch anderweitig bekannt ist, zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Theorie. Ausnahmen bilden $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$, $[Co(NH_3)_5NO_2]Br_2$ u. $[Co(NH_3)_5NO_2](NO_2)_2$. Salze, die bei Verd. der Hydrolyse anheimfallen, haben in hohen Verdd. ein größeres Leitvermögen, als das von der Theorie verlangte. Die oben genannten Ausnahmen erlauben aber nicht, die Ungültigkeit der Ghoshschen Formeln als Kennzeichen der Unbeständigkeit des Salzes zu verwerten. (Annales de l'Institut de platine **4**. 276 bis 298 [russ.].) BIKERMAN.

S. Kawai, *Der Einfluß der Neutralsalze auf das Potential von Glykokollösungen gegen die Wasserstoffelektrode.* Nachdem erkannt wurde, daß wahrscheinlich die meisten Salze in allen Konzz. stets vollständig dissoziiert sind, wird die korrigierte Gleichung für Pufferlsgg. nicht mehr als $h = k \cdot A/S$, sondern als $h = k' \cdot A/S$ geschrieben. In der ersten Gleichung bedeuten h = Wasserstoffionenkonz., A = Konz. der freien Säure, S = Konz. des Salzes dieser Säure, k = Dissoziationskonstante der Säure; in der zweiten Gleichung haben A u. S die gleiche Bedeutung; unter h wird die aus Messungen der Konzentrationsketten sich ergebende sog. Aktivität der $H^{\cdot}$-Ionen verstanden; k' ist ein Proportionalitätsfaktor, der nur annähernd gleich der Dissoziationskonstante k; k' nähert sich k um so mehr, je ärmer die Lsg. an Elektrolyten ist. In der vorliegenden Arbeit wird nun im Anschluß an MICHAELIS u. KRÜGER (Biochem. Ztschr. **119**. 307; C. **1921**. IV. 936) bezw. MICHAELIS u. KAKINUMA (Biochem. Ztschr. **141**. 394; C. **1924**. I. 1418) untersucht, wie k' eines amphoteren Elektrolyten (Glykokoll) durch Neutralsalze beeinflußt wird. Entsprechend den beiden Dissoziationskonstanten muß hierbei k_a' u. k_b' unterschieden werden. — Der Einfluß von KCl, KBr, KJ u. KNO_3 ist sehr gering; die Änderungen von $p_H = \log k_w/k_b'$ übersteigen nicht mit Sicherheit die Fehlergrenzen der Methode. Während also die Anionen ohne Einfluß sind, findet man eine Beeinflussung durch die Kationen verschiedener Chloride u. zwar gemäß dem A. G., indem Rb den kleinsten, Li den größten Einfluß hat. Die zweiwertigen Ionen, Mg, Ca u. Ba, wirken nicht stärker als Na bis Li. Verglichen werden Äquivalentkonzz. Die Beeinflussung ist im all-

gemeinen derart, daß die bas. Dissoziationskonstante des Glykokolls „verkleinert“ wird. — Die saure Dissoziationskonstante, k_a, wird durch die Salze der verschiedenen Anionen ebenfalls nicht in sicher meßbarer Weise beeinflußt. Die Kationen wirken in folgender Reihe in steigendem Maße: K, Rb, Na, Li; Ba u. Ca wirken nicht stärker als Li. Mg wirkt sehr stark; jedoch beruht die Verminderung des p_H zum Teil auf der sauren Rk. der wss. Lsg. dieses Salzes. Die Kationen verkleinern das p_H, vergrößern also die saure Dissoziationskonstante des Glykokolls. Eine Lsg. von Glykokoll wird also durch Zusatz von Neutralsalzen stets saurer als sie ohne Salze ist. — Ammoniak-Ammonchlorid-Puffer wird durch Neutralsalze unter Verminderung des p_H beeinflußt. Auch hier findet man, daß Rb nicht an der Spitze der Alkalikationen steht. — Es liegt die Annahme nahe, daß es sich bei Glykokoll in Übereinstimmung mit den neuen Ansichten von Bjerrum u. im Gegensatz zu älteren Meinungen in saurer Lsg. um eine Dissoziation in der Säuregruppe, in alkal. Lsg. um eine solche in der Aminogruppe handelt. (Journ. Biochemistry **6**. 101—15. Nagoya, Aichi Med. Akad.) Hsse.

B. Anorganische Chemie.

Sydney Raymond Carter, *Einige physikochemische und elektrochemische Untersuchungen mit Schwefeldioxyd als Oxydationsmittel.* SO_2 kann in konz. wss. Lsg. als Oxydationsmittel wirken u. zwar kann die Oxydation von $Fe_3(PO_4)_2$, $FeCl_2$ u. Cu_2Cl_2 an Potentialmessungen verfolgt werden. SO_2 geht dabei über verschiedene Reduktionsprodd., unter denen Vf. Hyposchwefelsäure, Thioschwefelsäure u. a. vermutet, in eine akt. Form des S über. Auch durch Elektrolyse läßt sich dieser Vorgang verfolgen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T 207—10. Edgbaston, Birmingham, Univ.) Enszlin.

William Wardlaw, *Die oxydierenden Eigenschaften von Schwefeldioxyd.* (Vgl. vorst. Ref.) $SnCl_2$ wird von SO_2 in konz. salzsaurer Lsg. zu $SnCl_4$ oxydiert. Dabei entsteht H_2S. Ist die Lsg. schwach salzsauer, so bildet sich zuerst SnS, dann unter Farbänderung SnS_2. In konz. salzsaurer Lsg. geht die Oxydation des Fe^{II} nach der Formel $4\,FeCl_2 + 4\,HCl + SO_2 = 4\,FeCl_3 + 2\,H_2O + S$ unter B. eines Gleichgewichts vor sich. Unter den günstigsten Bedingungen bilden sich 8,8% Fe^{III}. Der Oxydationsgrad ist von der Anfangskonz. des Fe unabhängig. SO_2 wirkt bei 95° nicht als Oxydationsmittel bei Anwesenheit von weniger als 165 g HCl im Liter. Es wird angenommen, daß konz. HCl u. SO_2 zu einem geringen Anteil $SOCl_2$ bilden u. daß dieses dann reagiert. Die Oxydation geht dann nach der Gleichung:

$$2\,SO^{\cdot\cdot} + 4\,Fe^{\cdot\cdot} = 4\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,SO \quad \text{u.} \quad 2\,SO + H_2O = H_2S_2O_3.$$

Letztere wird durch die überschüssige Säure sofort zersetzt. Cu_2Cl_2 wird in konz. HCl ebenfalls z. T. oxydiert $2\,Cu_2Cl_2 + 4\,HCl + SO_2 = 4\,CuCl_2 + 2\,H_2O + S$. Unter geeigneten Bedingungen bildet sich durch Rk. des Cu_2Cl_2 mit S Cu_2S u. $CuCl_2$. Auch Hg_2Cl_2 wird in der Hitze in konz. salzsaurer Lsg. teilweise zu $HgCl_2$ unter Abscheidung von S oxydiert. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T 210—14. Birmingham, Univ.) Ensz.

F. Raschig, *Über die Einwirkung von Zinnchlorür auf salpetrige Säure.* Vf. untersucht die Red. von *Nitrit* durch *$SnCl_2$*, deren Endprod. nicht ausschließlich *Stickoxydul* ist, sondern es entstehen dabei noch Stoffe, die durch $KMnO_4$ oxydiert werden. Als ein solcher, durch $KMnO_4$ oxydierbarer Stoff, wurde in der Reaktionslsg. erstens noch *Hydroxylamin* erkannt, das durch Oxydation zu NO_2 durch Kochen mit einer schwefelsauren Eisenalaunlsg. quantitativ bestimmt wurde. Dabei ergab sich, daß nicht der ganze $KMnO_4$-Verbrauch durch Hydroxylamin verursacht worden war, sondern daß noch ein zweiter Stoff vorhanden gewesen sein mußte, der allerdings bei der Hydroxylaminbest. infolge des Kochens von ca. 20 Min. verschwunden war. Zur Ermittlung dieses Körpers wurde die Reaktionslsg. durch Eindampfen im Vakuum stark konzentriert. Das Hydroxylamin wurde durch Aceton u. zwar durch 50% mehr als die berechnete Acetonmenge als Acetoxim, $(CH_3)_2CNOH$, u. dieses zusammen mit

dem Acetonüberschuß durch mehrmaliges Ausschütteln mit Ä. aus dem essigsauren Reaktionsgemisch entfernt. Dabei ging der gesuchte Körper ebenfalls in den Ätherauszug. Zu seiner Isolierung konnten nach dieser Erfahrung nun einfach die konz. Reaktionslsgg. im Extraktionsapp. mit Ä. extrahiert werden. Beim Verdampfen des Ä. im Vakuum blieb ein Rückstand, der außer dem gesuchten Körper viel Essigsäure enthielt. Nach Zusatz von etwas Na-Acetat wurde der gesuchte Körper durch $AgNO_3$ als gelbes Ag-Salz, als das charakterist. *untersalpetrigsaure Ag* ausgefällt, das als solches hinreichend identifiziert wurde. Beim Kochen von untersalpetriger Säure zerfällt diese glatt in N_2O u. W. Da das ausgeätherte Konzentrat nur Hydroxylamin, u. der Ä. nur untersalpetrige Säure enthielt, so ist nachgewiesen, daß bei der Einw. von Zinnchlorür auf salpetrige Säure außer Stickoxydul nur Hydroxylamin u. untersalpetrige Säure gebildet werden. Vf. stellt folgendes Schema für den Mechanismus dieser Rk. auf:

$$1.\ O{=}N-OH + 2\,H = O{=}N-H + H_2O$$

$$2.\ HO-N{=}O + 2\,H = HO-N{<}^{OH}_{H}\,.$$

Nach 1. entsteht Nitroxyl, das sofort in Stickoxydul übergeht, nach 2. entsteht Dioxyammoniak, das in untersalpetrige Säure übergeht u. auch zu Hydroxylamin reduziert werden kann. Die Teilung dieser Rk., die zu 90% nach 1. zu 10% nach 2. verläuft, führt Vf. auf die verschiedenen Konstitutionen der salpetrigen Säure zurück. — Nähere Unters. der untersalpetrigen Säure ergab, daß diese sowohl in saurer als auch in alkal. Lsg. einigermaßen beständig ist, daß sie aber beim Übergang der Rk. von sauer in sodaalkal. plötzlich zerstört wird. Die Haltbarkeit der untersalpetrigen Säure ist in stark alkal. u. stark saurer Lsg. am größten u. geht mit sinkender Säure- oder Alkalikonz. zurück, bis sie beim Neutralpunkt so gut wie Null wird. Vf. führt auch dieses Verh. auf eine Verschiedenheit in der Konst. der untersalpetrigen Säure in saurer u. alkal. Lsg. zurück. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 225—40. Ludwigshafen, Chem. Fabrik Dr. F. RASCHIG.) JOSEPHY.

Alfred Stock, *Siliciumwasserstoffe.* Zusammenfassender Bericht über die Siliciumwasserstoffe u. ihre Substitutionsprodd. u. Vergleich mit den entsprechenden C-Verbb. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 341—49. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.) ENSZLIN.

F. M. Jaeger, *Über das Atomgewicht des Siliciums und das Verhältnis der Siliciumisotope.* Das Si besteht aus den 3 Isotopen mit dem Mol.-Gew. 28 (90%), 29 (10%) u. 30 (Spuren). Vf. versuchte nun, festzustellen, ob Si-Proben irdischer u. kosm. Herkunft das gleiche Mol.-Gew. besitzen. Zu diesem Zweck wurde die fl. Verb. $Si(C_2H_5)_4$ hergestellt, deren Siedepunkt u. D. bestimmt. Untersucht wurden SiO_2 aus holländ., deutschen u. amerikan. Quarz, aus Analcim der Seisser Alp, aus Leuzit von Tavolato u. aus Chlorit vom Pfitschtal, aus fünf Chondriten u. einem Meteorit. Der Kp. beträgt 154° u. die D. $0{,}76734 \pm 0{,}00005$ für das $Si(C_2H_5)_4$ ird. Herkunft u. $0{,}76735 \pm 0{,}00003$ für das kosm. Herkunft. Es läßt sich so feststellen, daß das Mischungsverhältnis der isotopen Atomarten im Si von ird. u. kosm. Herkunft, innerhalb der heutzutage möglichen Meßgenauigkeit völlig ident. ist. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 328—30. Groningen.) ENSZLIN.

Friedrich Körber, *Silicide des Eisens.* Vf. betrachtet die verschiedenen Unterss. des Systems Fe-Si u. entwirft auf Grund derselben das Zustandsdiagramm, wobei die Existenz der 3 Verbb. Fe_3Si_2, FeSi u. $FeSi_2$ angenommen wird. Ferner wird der Einfluß des Si-Gehaltes auf die Umwandlungen des Fe u. deren Bedeutung für die Konstitution der Fe-reichen Mischkrystalle u. für das Problem des Polymorphismus des Fe besprochen. Schließlich erörtert Vf. die Eigenschaften der Fe-Si-Legierungen in ihre Bedeutung für die techn. Verwertung dieser Legierungen. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 371—78. Düsseldorf.) LÜDER.

W. Ipatiew, *Die Verdrängung von Metallen, Metalloiden und ihren Oxyden aus Lösungen durch Wasserstoff unter Druck.* (Vgl. Ipatiew u. Starynkewitsch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 1663; C. **1923**. III. 1545.) Die Verdrängung des Metalls durch H könnte man mit Hilfe der Nernstschen Hypothese über die Lösungstension der Metalle nach der Formel lg $P = \pi \times n_e/0{,}058 + \log p$ erklären, in welcher P die Lösungstension, π die Differenz der Potentiale, n_e die Wertigkeit des Kations u. p den osmot. Druck des Kations in der Lsg. bedeutet. Diese Formel, in der $t^0 = 18^0$, also $T^0 = 291^0$ ist, bedarf aber noch einer Korrektur, da die Verdrängung des Metalls schon bei einer gewissen krit. Temp. erfolgt. — Zur Aufklärung der Vorgänge, die sich bei diesen Rkk. abspielen, wurden folgende Unterss. ausgeführt, die keine erschöpfende Klärung, aber einige interessante Ergebnisse erzielten.

I. **W. Ipatiew** und **N. A. Kljukwin**, Der Einfluß verschiedener Faktoren, wie auch der Ggw. von Salzen anderer Metalle auf die Abscheidung von *Cu* durch H. Durch Steigern der Konz. unter im übrigen gleichen Rk.-Bedingungen läßt sich nicht eine quantitative Abscheidung des Metalls erreichen; der Nd. enthält stets Cu_2O u. ein bas. Salz, u. folglich finden neben der Hauptrk. der Metallverdrängung auch hydrolyt. Prozesse statt. Wenn man dagegen die Rk.-Dauer vergrößert, so erhält man zwar reines Cu, die Rk. bleibt aber unvollständig. Die Menge des verdrängten Cu steht in direkter Abhängigkeit von der Rk.-Dauer. Je konzentrierter die Lsg. ist, um so verhältnismäßig länger ist die Periode der B. von bas. Salz u. von Cu_2O. Die Steigerung der Temp. bis 150° beschleunigt die Verdrängung des Cu als solches, die weitere Steigerung der Temp. übt eine negative Wrkg. aus. — Bei Ausführung der Verss. wurden durch Glaskäppchen nicht hermet. verschlossene Glasröhren verwendet, die in einen Hochdruckapp. eingeführt werden; oberhalb 200° werden die Verss. in Quarzröhren ausgeführt; es wurden jedesmal 25 ccm *Kupfervitriol*-Lsg. genommen. Die Verss. zeigen auch die Aufeinanderfolge einzelner Prozesse: Es bildet sich zuerst das bas. Salz $CuSO_4$, $2Cu(OH)_2$, dann das Cu_2O, endlich das Cu, dessen Menge in gleichem Maße ansteigt, wie die H_2SO_4 frei wird, da diese die B. von Prodd. der Hydrolyse verhindert. — Oberhalb 150° setzt dann die Red. der H_2SO_4 ein u. infolge Abnahme ihrer Mengen treten bas. Salz u. Cu_2O auf. Bei noch höherer Temp. nimmt die Red. der H_2SO_4 ein beschleunigtes Tempo an, u. B. von CuS wird beobachtet, wobei aber hoher Druck nötig ist. — Bei einem Anfangsdruck von 50 Atm. wird nach 6-stdg. Erhitzen auf 300° u. einem Maximaldruck von 125 Atm. aus n. $CuSO_4$-Lsg. fast reines CuS in Krystallen erhalten. — Die Red. der H_2SO_4 bei 150° kann man der katalyt. Wrkg. des ausgeschiedenen Cu zuschreiben. — Als einer der günstigsten Faktoren für die Verdrängung des Cu aus seinen Lsgg. erscheint der Druck. Seine Steigerung beschleunigt den Prozeß der Cu-Verdrängung u. erhöht die Reinheit des verdrängten Metalls. CuS bildet sich bei keiner Temp., solange der Druck 90 Atm. nicht übersteigt; beim Überschreiten dieser Grenze wird es schon von 180° ab gebildet. — Ggw. von H_2SO_4 verhindert völlig die Ausscheidung von Cu, wenn zu einer n.- u. $^1/_{10}$-n. $CuSO_4$-Lsg. 2 ccm n.- u. $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 zugefügt wurde. Bei höherer Konz. der $CuSO_4$-Lsg. verhindern nicht einmal 5 ccm H_2SO_4 die Ausscheidung des Cu. Im allgemeinen erscheint die in geringer Menge vorhandene H_2SO_4 als ein Faktor, der die Ausscheidung des metall. Cu beschleunigt; zweifellos bedingt die Ggw. von freier H_2SO_4 von Anfang an die Unmöglichkeit der ersten Phasen des Prozesses: die Ausscheidung des bas. Salzes u. des Cu_2O, die auch nach Zugabe von H_2SO_4 vollständig ausblieb. Die weitere Zugabe von H_2SO_4 verlangsamt die Ausscheidung des Cu, was in verd. Lsgg. besonders augenfällig ist, da hier die Ausscheidung von Cu ganz aufhört. — Bei gleichzeitiger Ggw. von Salzen verschiedener Metalle in der Lsg. konnte angenommen werden, daß sich bei bestimmter Temp. u. bestimmtem Druck nur ein einzelnes Metall ausscheiden würde. Da aber infolge Hydrolyse aus der Lsg. bas. Salze ausfallen, ist, um dies zu verhindern, Zusatz von H_2SO_4 nötig. Bei Ggw. von *Ni* sieht

man völlige Ausfällung des Cu. Bei Verss. mit n. Lsgg. von $CuSO_4$ in Ggw. von Mohrschem Salz geht ohne Zusatz von H_2SO_4 die Ausscheidung von Cu sehr schlecht vor sich; der Nd. enthält wahrscheinlich bas. Salz, in W. unl. gelbe Krystalle u. $Fe(OH)_3$, bei Zusatz von H_2SO_4 scheidet sich unter gewissen Umständen das Cu in reinem Zustand aus, während das Fe in Lsg. bleibt. Zur vollständigen Fällung des Cu muß die Menge der zugefügten H_2SO_4 der Menge des zum Cu-Salz zugegebenen Fe-Salzes direkt proportional sein. Cu wird in reinstem Zustande auch bei Ggw. von Ni- u. Zn-Salzen ausgeschieden, wenn man geringe Mengen H_2SO_4 zusetzt, um das Ausfällen bas. Fe-Salze zu verhindern.

II. **W. Ipatiew** und **A. J. Kisselew**, Die B. von krystallin. Oxyden aus den Verbb. der Elemente der Fe-Gruppe (*Cr*, *Mn*, *Fe*) durch H unter Druck bei hohen Tempp. Bei der Einw. von H auf Cr, Mn u. Fe-Verbb. gelingt es bei 360° nicht, die Metalle als solche aus Lsgg. ihrer Salze durch H zu verdrängen; es werden aber die entsprechenden niederen Metalloxyde gefällt u. so einige in der Natur vorkommende Mineralien dargestellt. Neben den Metalloxyden fallen bas. u. komplexe Salze aus, was jedoch durch Zusatz der nötigen Menge Säure verhindert werden kann. Die Verss. wurden in Röhren aus Au, Ag oder Pt in einem Hochdruckapp. ausgeführt, in diesen H eingepumpt u. im Thermostaten erhitzt. — Red. einer 2-n.-Lsg. von *Chromsäure* setzt bei ca. 240° ein u. geht bei 12-stdg. Erhitzen unter 150—180 Atm. Druck bei 300° zu Ende unter B. von *Chromoxydhydrat*, Cr_2O_3, H_2O; krystallin., grauvioletter Nd.; entsteht auch aus 2-n. CrO_3-Lsg. + wenig $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 bei 300—325° in einem goldenen Röhrchen; in einem Quarzröhrchen erhält man einen intensiv grünen krystallin. Nd. derselben Zus., der ca. 3% H_2SO_4 (Ggw. eines Komplexsalzes ?) enthält u. in kub. Krystallen (vgl. Fig. im Original) erhalten wurde; wahrscheinlich liegt Einfluß der Oberfläche (physikal. Katalyse) auf den Gang der Krystallisation vor. — 2-n. CrO_3-Lsg. + viel H_2SO_4 (auf 25 ccm 4 ccm D. = 1,84) gibt bei 12-std. Erhitzen auf 300° unter 180—200 Atm. Druck intensiv grüne Krystalle, vermutlich Cr_2O_3, u. andere Pyramiden u. Würfel (komplexe Verbb. ?). — 2-n. Lsg. von *Kaliumchromat* mit derselben Menge H_2SO_4 gibt ebenso mit H bei gleicher Temp. u. gleichem Druck eine in Säuren unl. *Verb.* $Cr_2(SO_4)_3$, Cr_2O_3, K_2O, H_2O; die Röntgenunterss. (J. W. WULF u. K. W. WASSILIEW) ergab eine krystallin. Homogenität. — $KMnO_4$ gibt bei 250 bis 300° u. 120—170 Atm. Druck mit H *Hausmannit*krystalle Mn_3O_4, H_2O, desgl. *Mangannitrat* bei 300° u. 150 Atm. — Seine B. (3-wertiges Mn aus 2-wertigem) weist auf die oxydierende Wrkg. des W. auf MnO ($2\,MnO + H_2O \rightleftharpoons Mn_2O_3 + H_2$) trotz des unter Druck befindlichen H hin. — Wird die Ausscheidung von Mn-Oxyden in einem Quarzrohr ausgeführt u. zum Mangannitrat HNO_3 zugefügt, so erhält man bei 325° u. 200 Atm. Druck ein braunes *Mangansilicat*, Mn_3O_4, SiO_2, Nadeln. — *Manganchlorid* scheidet bei 380° u. 350 Atm. Druck graue Krystalle von *Manganoxydulhydrat*, MnO, H_2O ab, oxydiert sich an der Luft. — *Mangansulfat* gibt ebenso *Mangansulfid*. — *Eisennitrat* gibt je nach Temp., Druck u. Dauer des Erhitzens *Eisenoxyd* bezw. ein Gemisch von Eisenoxyd u. *Eisenoxyduloxyd* oder ausschließlich krystallin., magnet. Eisenoxyduloxyd (Oktaeder); die Fe-Oxyde scheiden sich mit Hydratwasser aus; metall. Fe wird nicht erhalten. — *Kaliumferrocyanid* gibt bei 350° u. 200 Atm. Druck $(NH_4)_2CO_3$. HCOOH u. KCN, u. das gesamte Fe in Form von oktaedr. Krystallen des Eisenoxyduloxyds; der H war NH_3-haltig; das Resultat zeugt von der oxydierenden Wrkg. des W. auf das Eisenoxydul, das es in Eisenoxyd verwandelt, wobei sich der Prozeß auf die B. von Oxyduloxyd beschränkt. Die Zers. von $K_4Fe(CN)_6$ verlief nach folgenden Gleichungen:

$$K_4Fe(CN)_6 \longrightarrow 4\,KCN + Fe(CN)_2,\ 4\,KCN + 8\,H_2O = 4\,NH_3 + 4\,H\cdot COOK$$
$$Fe(CN)_2 + 4\,H_2O = 2\,NH_3 + (H\cdot COO)_2Fe,$$
$$(HCOO)_2Fe + 2\,H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + 2\,H\cdot COOH$$
$$H\cdot COOH = H\cdot H + CO_2,\ Fe(OH)_2 + H\cdot H \rightleftharpoons Fe + 2\,H_2O.$$

Kaliumferricyanid gibt das gleiche Resultat; *$FeCl_3$* gibt mit H bei 350° *$FeCl_2$*, *Eisenacetat* wird durch H bei 350° nicht verändert; mit Wassergas wird bei 350—360° u. 330 Atm. Druck Fe_3O_4 ausgeschieden, während Essigsäure in Lsg. blieb; *$FeSO_4$* scheidet mit H bei 330° u. 200 Atm. Druck *Ferrosulfid* u. Eisenoxyduloxyd aus, bei 350° u. 260 Atm. Druck nur Ferrosulfid.

III. **W. Ipatiew** und **N. W. Kondyrew**, Die Verdrängung von Metallen der Fe-Gruppe aus Lsgg. ihrer organ. Salze u. ihrer Cyanverbb. durch H unter Druck. (Vgl. Riban, Bull. Soc. Chim. Paris [2] **38**. 108. 156). *Nickelformiat* scheidet bei 200° u. ca. 90 Atm. H-Druck metall. Ni ab in krystallin. Zustand; bei 300° u. 180 Atm. Druck entsteht *Nickeloxydul*; *Nickelcyanide* geben bei 150—160° u. 80 Atm. Druck krystallin., schwarzgraues, metallglänzendes *Nickeloxydul* NiO.

Ferrocyanide geben bei 250° u. 135 Atm. Druck Eisenoxyduloxyd der genauen Zus. Fe_3O_4; bei den Verss. mit Eisenformiaten u. -acetaten war die Menge des Fe_2O_3 stets größer. — *Eisenrhodanide* lieferten meist Gemische von *Eisensulfid* u. Fe_2O_3. — Das *Doppelsalz $KMn(CN)_3$* gibt bei 250° u. 120 Atm. Druck *$MnCO_3$*, rhomboedr., dunkelrosafarbene Krystalle. — *Zinknitrat* gibt mit H bei hoher Temp. im Quarzrohr eine Verb. *$ZnSiO_3$, 3 ZnO*, nadelförmige Krystalle. Man kann auf diese Weise eine große Anzahl krystallin. *Silicate* darstellen.

IV. **W. Ipatiew** und **W. J. Nikolajew**, Die Verdrängung von P, As u. Sb aus den Lsgg. ihrer Verbb. durch H bei hoher Temp. u. unter Druck. Aus *Phosphorsäure* u. *Na-Phosphat* wird durch H bei 350—360° unter Druck *P* nicht ausgeschieden. — Bei der Einw. von H auf *Ferriphosphat* unter Druck entsteht eine ganze Reihe von Salzen des Typus $Fe_n^{III}Fe_m^{II}PO_4$, p H_2O, in denen man den Gehalt an 2- u. 3-wertigen Fe nach Belieben dadurch variieren kann, daß man die für ihre B. günstigen Bedingungen (Temp. u. Druck) verschieden wählt. Die entstehenden Salze sind je nach dem Gehalt an FeO grün, blau, schwarz gefärbt u. sind künstliche *Vivianite*; behalten an der Luft ihre Farbe. — *Bleiphosphat*, $PbHPO_4$ wird bei Tempp. zwischen 360 u. 399° u. Drucken zwischen 220 u. 298 Atm. zu *Bleiphosphit*, $PbHPO_3$ reduziert, wobei unter 250—298 Atm. in der Lsg. freie *unterphosphorige Säure*, H_3PO_2 u. kolloidales orangefarbenes *Bleioxyd* auftreten. Bei Ersatz von H durch Wassergas bildet sich bei 400° u. 416 Atm. *PH_3* u. H_3PO_2. Bei längerer Einw. von H auf $PbHPO_3$ (280° u. 180 Atm.) scheidet sich metall. Pb aus unter B. freier Phosphorsäure. — Bei Einw. von H auf das Pb-Salz der unterphosphorigen Säure bei 283° u. 299 Atm. wird neben B. von freier *phosphoriger Säure* u. Bleioxyd Abscheidung von *schwarzem metall. P* beobachtet. — Der schwarze krystallin. P bildet sich in bedeutenden Mengen aus käuflichem amorphem roten P + W. bei ca. 300° u. 150—200 Atm. Bei längerer Einw. von W. unter Druck wird nach Gleichung $2 P + 8 H_2O = 2 H_3PO_4 + 5 H_2$ der P zu Phosphorsäure oxydiert. Ohne W. wird kein schwarzer P erhalten. Bei 220° u. 98 Atm. gibt trockner roter P mit H zur Hälfte PH_3; der Rest bleibt als unveränderter roter P zurück; bei 216° u. 100 Atm. in Ggw. von W. erhält man außer PH_3 u. Phosphorsäure noch ein Gemisch von rotem mit schwarzem krystallin. P, bei 350° u. 89 Atm. bis zu 2% schwarzen P, während der rote P vollständig verschwunden ist. Zur Darst. des schwarzen krystallin. P sind eine Temp. von nicht unter 200° u. ein Druck von 90 Atm. erforderlich; er besitzt eine hohe Entflammungstemp. u. D. 3,08 (der verwendete rote P hatte D. 2,10). Setzt man den Druck auf 50 Atm. herab, so geht der rote P nicht in die schwarze Modifikation über, sondern man erhält nur PH_3 u. H_3PO_4. — Roter P wird durch W. in Abwesenheit von H bei 250° u. 48 Atm. oxydiert. *Gelber P* wird durch W. ebenfalls zu Phosphorsäure oxydiert, wobei nebenher wenig schwarzer, metall. P entsteht. — *Ferriarseniat* gibt bei kurzer Einw. mit H bei 355° u. 200—260 Atm. das grüne, krystallin. Mineral *Skorodit*, $FeAsO_4$, H_2O. Druck ist als ein zur Krystallisation günstiger Faktor zu bewerten. — Längere Einw. von H führt zur B. des schwarzen prismat. *Ferriarsenits*, bei noch längerer Einw. (48 Stdn.) werden AsH_3, *Ferroarsenit* u.

metall. As neben arseniger Säure gebildet. Ferriarsenit gibt dagegen mit H bei 370° u. 220—270 Atm. (24 Stdn.) kolloidales Fe_2O_3 u. *Ferriarsenid* $Fe_n^{III}As_m$ neben As_2O_3. — *Kupferarseniat* gibt bei 364° u. 260 Atm. mit H (11—12 Stdn.) Cu-Krystalle, *Kupferarsenit* u. das Mineral *Domeit*, Cu_3As, außerdem AsH_3 u. arsenige Säure. — Metall. As bleibt bei 340° u. 180 Atm. mit H fast unverändert, nur geringe B. von AsH_3 u. Arsensäure. — *Antimonsulfat* gibt bei 350° u. 250 Atm. Druck mit H *Antimonglanz*, Sb_2S_3. — *Antimonoxyd* gibt mit H u. H_2O nach Gleichung:

$$Sb_2O_3 + 4^1/_2\,H_2 = 3\,H_2O + SbH_3 + Sb$$

SbH_3 u. metall. Sb. — *Saures Kaliumpyroantimoniat* gibt mit H bei 330° u. 200 at. KOH u. Sb nach $K_2H_2Sb_2O_7 + 5H_2 = 2KOH + 5H_2O + Sb_2$. — Das Sb scheidet sich also durch H am leichtesten, P am schwierigsten aus; As nimmt die Mittelstellung ein. — Die Unters. der Wrkg. von H u. H_2O in Salzlsgg. unter Druck führt zur Synthese von natürlichen Mineralien, die über ihre Entstehung im Erdinnern Aufklärung schaffen kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1412—26.) Busch.

Oswald James Walker, *Die Einwirkung von Phosphor auf Salze des Silbers und anderer Metalle.* Um zu bestimmen, wie gelber Phosphor mit Lsgg. von Schwermetallsalzen reagiert u. um zu entscheiden, welches Metall für eine eingehende Unters. am passendsten sein würde, wurde Px mit den Lsgg. verschiedener Metalle zusammengebracht. In neutraler oder schwach saurer Lsg. wurden Metallndd. beim Au, Pt, Pd, Ag, Hg u. Cu gefunden, nicht bei Metallen, die in der elektrochem. Reihe unter Cu stehen. In ammoniakal. Lsg. ergaben jedoch auch Pb, Ni, Tl u. etwas weniger leicht Sn, Co, Cd u. Zn Metallndd. Dies stimmt mit den Angaben überein, die über die Einw. von Px auf Metallsalze gemacht worden sind (vgl. Brukl, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **125**. 252; C. **1923**. I. 1008), wobei sich die Metalle genau so gruppierten. Für eine genauere Unters. wurden $^1/_{10}$-n. Lsgg. von *Silbernitrat, -sulfat, -acetat, Kupfersulfat* u. *-nitrat* gewählt. Es ergab sich, daß die Rk. des P auf die Metallsalze in 2 Phasen verläuft. Zunächst bildet sich an der Oberfläche des P schwarzes Phosphid, in der Lsg. entsteht phosphorige Säure. Dann scheidet sich das Metall ab, zunächst in glänzenden Krystallen, die aber in eine graue, schwammige M. übergehen. Der Phosphor wird weiter zu Phosphorsäure oxydiert. Wahrscheinlich vollziehen sich diese Umsetzungen nach folgenden Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{l}2P + 3H_2O = PH_3 + H_3PO_3 \\ PH_3 + 3MX = PM_3 + 3HX\end{array}\right\} \quad (1)$$

$$M_3P + 5MX + 4H_2O = 8M + 5HX + H_3PO_4 \quad (2a)$$

$$\text{oder } M_3P + 3MX + 3H_2O = 6M + 3HX + H_3PO_3 \quad (2b)$$

(M = Metall; X = negatives Radikal.) (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1370—81. Edinburgh, Univ.) Winkelmann.

William Branch Pollard, *Die ungewisse Existenz von Aurooxyd.* Bei der Red. von Goldchlorwasserstoffsäure entsteht ein Prod., das Krüss (Liebigs Ann. **237**. 276 [1887]) auf Grund der Analyse für Aurooxyd gehalten hat. Nach der Gleichung $3Au_2O = 4Au + Au_2O_3$ konnte es aber ebenso ein Gemenge von kolloidalem Gold u. Aurioxyd sein. In der Tat hat Vf. durch zahlreiche Umsetzungen, in denen nie eine Aurork. stattfand, festgestellt, daß nur ein Gemisch von Gold u. Aurihydroxyd vorliegen kann. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1347—49. South Kensington, Royal School of Mines.) Winkelmann.

W. Lebedinski und **W. Chlopin**, *Gewinnung des reinen Platins aus Platinerzen.* Man setzt zu 100 g Pt-Erz portionsweise zuerst bei 70—80°, dann beim Sieden ca. 1—1,2 Liter Gemisch aus 1 Vol. HNO_3 (D. 1,4), 3 Voll. HCl (D. 1,19) u. 4 Voll. W. hinzu, wobei der Raum dauernd unter einem geringen Überdruck (30 mm Hg) steht. Dann wird alles (die Lsg. mitsamt dem Rückstand) mit ca. 160—165 g konz. H_2SO_4 vermengt u. das Gemisch zunächst auf dem Wasserbad, dann auf dem Sandbad (Temp. der Lsg. 140—142°) so lange eingedampft, bis der HCl-Geruch verschwunden ist u.

die abgekühlte u. mit W. verdünnte Lösungsprobe mit NH_4Cl das reine $(NH_4)_2PtCl_6$ gibt. Alsdann wird die Lsg. erkalten gelassen, wobei sie erstarrt, vorsichtig mit 500—600 ccm W. verdünnt, auf dem Sandbad ca. $^1/_2$ Stde. zwecks Austreibung von Stickoxyden erhitzt u. filtriert. Das noch w. Filtrat versetzt man mit ca. 150 g festem NH_4Cl u. hebert nach 1 Stde. ab. Im Nd. bleibt das reine $(NH_4)_2PtCl_6$, weil die Ausscheidung von $(NH_4)_2IrCl_6$ erst etwas später beginnt. Der Nd. wird mit einer gesätt. NH_4Cl-Lsg. gewaschen, dann mit Eiswasser u. A. Soll er auf das metall. Pt weiter verarbeitet werden, so genügt das Auswaschen mit NH_4Cl-Lsg. allein. Die Reinheit des gewonnenen Pt wurde durch Messungen der Leitfähigkeit u. der thermoelektr. Spannung geprüft. (Annales de l'Institut de platine **4**. 317—23. [russ.].) BKM.

N. Kurnakow und **W. Nemilow**, *Härte, Mikrostruktur und elektrische Leitfähigkeit der Platin-Silber-Legierungen.* 15 Legierungen mit 5,89—86,74 Atom-$^0/_0$ *Pt* wurden auf ihre Härte (*h* kgm/qmm, nach BRINELL), Reißfestigkeit (*R* kgm/qmm) u. Leitvermögen (λ $Ohm^{-1} \cdot cm$) untersucht. *h* ist in der Nähe von 70$^0/_0$ Pt maximal: bei 71,06 bezw. 77,52$^0/_0$ Pt 225,9 bezw. 223,0 nach einem 72-std. Anlassen bei 650°, 173,1 bezw. 159,6 nach einem 48-std. Anlassen bei 1050°. Zu diesem Maximum steigt *h* von beiden Seiten ganz regelmäßig an; nach einem Anlassen bei 950° ist *h* zwischen ca. 6—16$^0/_0$ Pt vom Pt-Gehalt fast unabhängig. *R* ist (Anlassen 24 Stdn. bei 650°) bei 71,06$^0/_0$ Pt maximal: 88,35; *R* vom Pt wurde zu 28,56, die von *Ag* zu 18,04 gemessen. λ geht durch ein Minimum bei ca. 37,7$^0/_0$ Pt: $2,42 \cdot 10^4$ bei 25°, $2,36 \cdot 10^4$ bei 100°. λ von Ag: $62,973 \cdot 10^4$ (25°), $48,828 \cdot 10^4$ (100°), λ von Pt: $7,291 \cdot 10^4$ (25°), $6,012 \cdot 10^4$ (100°). Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes ist bei ca. 20$^0/_0$ Pt am kleinsten. — Wie *h*, *R* u. λ, so geben auch die Mikrophotographien keinen Hinweis auf irgendwelche chem. Verbb. im System Pt-Ag. Es liegen vielmehr bei 0—36 Atom-$^0/_0$ Pt feste Pt-Lsgg. in Ag vor, bei 70—100$^0/_0$ Pt feste Ag-Lsgg. in Pt, im Zwischengebiet mechanische Gemenge der beiden. (Annales de l'Institut de platine **4**. 306—16. [russ.]. St.-Petersburg, Berginstitut.) BIKERMAN.

I. Tschernjajew, *Die Mononitrite des zweiwertigen Platins.* 1. Mitt. 1. Es wurde das anormale Verh. von *Hydroxylaminplatinsalzen* weiter untersucht (vgl. TSCHUGAJEW, TSCHERNIAJEW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **51**. 211; C. **1923**. III. 731). Die Base $[Pt(NH_3O)_4](OH)_2$ gibt mit 10$^0/_0$ig. HBr das n. Reaktionsprod., das *trans*-Salz $[PtBr_2(NH_3O)_2] + 2\,H_2O$, während mit der sd. HBr von der D. 1,52 ein roter Körper $(NH_3O)_2PtBr_5$ entsteht, welcher auch aus *trans*-$[Pt(NH_3O)_2Cl_2]$ u. konz. HBr sich bildet. Da dessen Konst. infolge seiner leichten Zersetzlichkeit in W. durch Leitfähigkeitsmessungen nicht ermittelt werden konnte, versuchte Vf. erfolglos, das *cis*-Salz $[Pt(NH_3O)_2Cl_2]$ zu gewinnen, u. stellte dann zum Vergleich die cis- u. trans-Salze $[Pt(NH_3O)_2(NO_2)_2]$ dar, die aber keine Additionsfähigkeit aufweisen. Im Laufe dieser Verss. wurden folgende Salze erhalten: $[Pt(OOC \cdot COO)(NH_3O)_2]$, aus $K_2[Pt(C_2O_4)_2]$ u. Hydroxylamin in der Kälte, farblose Nadeln, geht beim Kochen mit W. oder in H_2SO_4 in $[Pt(NH_3O)_4][Pt(C_2O_4)_2]$ über; gibt mit HCl $[Pt(NH_3O)_4][PtCl_4]$. — *cis*-$[Pt(NH_3O)_2(NO_2)_2]$, aus $[Pt(NO_2)_2(OOC \cdot COO)]''$ durch $NH_2 \cdot OH$, gelbe Nadeln. Liefert mit k. wss. NH_3 eine weiße, mit h. wss. NH_3 eine gelbliche Verb. von der gleichen Konst. **I**. — *trans*-$[Pt(NH_3O)_2(NO_2)_2]$, aus trans-$[PtCl_2(NH_3O)_2]$ u. $NaNO_2$, gelbliche Nadeln, schwerer l. in W., als das cis-Isomere. Mit NH_3 entstehen ähnliche Körper, wie aus der cis-Verb., denen aber die Formel **II** zukommt. — Die Verb. **II** gibt mit verd. HCl *trans*-$[Pt(NH_3O)_2(NO_2)(NH_3)]Cl$ u. wird daraus durch Alkalilauge zurückgebildet, gibt desgleichen in konz. HCl mit K_2PtCl_4 dunkelrote Krystalle von trans-$[Pt(NH_3O)_2(NH_3)(NO_2)]_2[PtCl_4]$. **I** wird dagegen durch k. Säuren nicht angegriffen u. liefert mit h. HCl die Verb. **III**, die in wss. Lsg. der weitgehenden Hydrolyse:

$$[Pt(NH_3O)(NH_3)(NO_2)Cl] + H_2O \rightleftharpoons [Pt(NH_3O)(NH_3)(NO_2)(OH)] + HCl$$

unterworfen ist, mit NaOH das Hydrat $[Pt(NH_3O)(NH_3)(NO_2)(OH)] + H_2O$, farblose Prismen, erzeugt, welches mit HCl wieder **III** bildet. Das Hydrat, sowie **I**, geht beim

Umkrystallisieren aus Pyridin in **IV** über, die wider Erwarten die Säuren nicht anlagern kann. — Die Verbb. **I**, **II** u. **IV**, worin je 1 H-Atom von $NH_2 \cdot OH$ durch Pt ersetzt ist, können als Beispiele dienen für die durch NO_2-Nachbarschaft bewirkte Verstärkung der sauren Eigenschaften des *Hydroxylamins*, ebenso wie -OH der Pikrinsäure durch NO_2-Gruppen aktiviert wird.

2. Es wurden sonst schwer zugängliche Salze der Reihe CLEVEs $(AA'A''PtX)X'$ dargestellt u. untersucht; A bezeichnet ein Amin, X einen Säurerest. Die im 1. Teil erwiesene Beständigkeit der $Pt\text{-}NO_2$-Bindung ermöglichte die Darst. der Cleveschen Salze, die NO_2- in der inneren Sphäre enthalten. Es stellte sich dabei heraus, daß die NO_2-Gruppe die Bindung einer zweiten negativen, in trans-Stellung befindlichen Gruppe stark lockert. So ergibt ein trans-Diamminodinitritoplatin mit salzsaurem $NH_2 \cdot OH$ unter N_2-Entw. das entsprechende trans-Diamminochloronitritoplatin; das ist eine allgemeine Methode zur Gewinnung der trans-Salze $[PtAA'Cl(NO_2)]$, weil die Verbb. trans-$[PtAA'(NO_2)_2]$ nach der Yörgensenschen Regel leicht aus cis-$[PtAAA'A']$ entstehen. — Im Laufe dieser Verss. gefundene Verbb.: *trans*-$[Pt(NH_3)_2 \cdot (NH_3O)(NO_2)]NO_2$, aus trans-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ u. viel $NH_2 \cdot OH$, gibt ein rotes Chloroplatinit; die freie Base ist ll. in W. — *cis*-$[Pt(NH_3)_2(NH_3O)(NO_2)]NO_2$ gibt ein dunkelrotes Chloroplatinit mit $4\,H_2O$; die freie Base ist wl. in k. W. — **V**, aus *trans*-$[PtPy \cdot (NH_3)(NO_2)_2]$ u. NH_2OH im Überschuß; die freie Base ist ll. in W., das Chloroplatinit bildet rosafarbene rhomb. Tafeln. — *cis*-$[Pt(NH_3)_2Py(NO_2)]NO_2$, aus trans-$[PtPy \cdot (NH_3)(NO_2)_2]$ u. NH_3; gibt ein hellgelbes Chloroplatinit. — *trans*-$[Pt(NO_2)_2Py(NH_3O)]$ u. *trans*-$[Pt(NO_2)_2(NH_3)(NH_3O)]$, B. bei Einw. von $NaNO_2$ auf trans-$[PtCl_2Py(NH_3O)]$ bezw. trans-$[PtCl_2(NH_3)(NH_3O)]$. Bei Einw. von $NH_2OH \cdot HCl$ auf diese trans-Dinitrite (4 Moll.: 1 Mol.) entstehen die Verbb. des Typus trans-$[PtCl(NO_2)AA']$. Das Cl dieser Körper ist leicht beweglich; mit KOH geben sie in einer umkehrbaren Rk. trans-$[PtAA'(OH)(NO_2)]$. Mit Pyridin gibt *trans*-$[Pt(NH_3)_2Cl(NO_2)]$ das Salz *trans*-$[Pt(NH_3)_2Py(NO_2)]Cl$, farblose Nadeln, die sich mit K_2PtCl_4 in rosafarbene rhomb. Platten des Chloroplatinits verwandeln. — **VI** gibt mit NH_2OH **VII**, farblose Nadeln, das gelbliche **VIII** mit NH_3 ein gelbes Gel, welches mit HCl u. K_2PtCl_4 das hellgelbe Chloroplatinit **IX** erzeugt. — Aus **III** erhält man mit Pyridin u. K_2PtCl_4 das Salz **X**, das mit $2\,H_2O$ in rosafarbenen Prismen krystallisiert. Die Verschiedenheit der Verbb. **IX**, **X** u. des Chloroplatinits von **VII** beweist die Wernersche Annahme, daß die 4 koordinierten Radikale um das Pt-Atom in einer Ebene liegen. — Statt die Nitritogruppe in trans-Dinitriten durch $NH_2OH \cdot HCl$ zu zersetzen, kann man sich des schwefelsauren *Hydrazins* bedienen; auch so wurde aus trans-$[Pt(NH_3)Py \cdot (NO_2)_2]$ u. HCl **VI** erhalten. Kompliziertere Verbb. entstanden mit schwefelsaurem

I $\left[\begin{matrix}NH_3O\\NH_3\end{matrix}\, Pt \begin{matrix}<NH_2O\\<NO_2\end{matrix}\right]$ **II** $\left[\begin{matrix}NH_3\\NH_3O\end{matrix}\, Pt \begin{matrix}<NH_2O\\<NO_2\end{matrix}\right]$ **III** $\left[\begin{matrix}Cl\\NH_3O\end{matrix}\, Pt \begin{matrix}NH_3\\NO_2\end{matrix}\right]$

IV $\left[\begin{matrix}Py\\NH_2O\end{matrix}\, Pt \begin{matrix}NO_2\\NH_3\end{matrix}\right]$ **V** $\left[\begin{matrix}NH_3O\\Py\end{matrix}\, Pt \begin{matrix}NH_3\\NO_2\end{matrix}\right]NO_2$ **VI** $\left[\begin{matrix}Cl\\NH_3\end{matrix}\, Pt \begin{matrix}Py\\NO_2\end{matrix}\right]$

VII $\left[\begin{matrix}NH_3O\\NH_3\end{matrix}\, Pt \begin{matrix}Py\\NO_2\end{matrix}\right]Cl$ **VIII** $\left[\begin{matrix}Cl\\NH_3O\end{matrix}\, Pt \begin{matrix}Py\\NO_2\end{matrix}\right]$ **IX** $\left[\begin{matrix}NH_3\\NH_3O\end{matrix}\, Pt \begin{matrix}Py\\NO_2\end{matrix}\right]_2PtCl_4$

X $\left[\begin{matrix}Py\\NH_3O\end{matrix}\, Pt \begin{matrix}NH_3\\NO_2\end{matrix}\right]_2PtCl_4$ **XI** $\left[\begin{matrix}NH_3\\NO_2\end{matrix}\, Pt \begin{matrix}NH_2—NH_2\\NH_3 \quad NH_3\end{matrix}\, Pt \begin{matrix}NH_3\\NO_2\end{matrix}\right]SO_4$

XII $\left[\begin{matrix}NH_3O\\NO_2\end{matrix}\, Pt \begin{matrix}NH_2—NH_2\\NH_3 \quad NH_3\end{matrix}\, Pt \begin{matrix}NH_3O\\NO_2\end{matrix}\right]SO_4$ **XIII** $\left[\begin{matrix}NH_3\\NO_2\end{matrix}\, Pt \begin{matrix}NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2\\NH_3 \qquad\qquad NH_3\end{matrix}\, Pt \begin{matrix}NH_3\\NO_2\end{matrix}\right]Cl_2$

XIV $\begin{matrix}CH_2—NH_2\\CH_2—NH_2\end{matrix}>Pt$ **XV** $\left[\begin{matrix}NH_3O\\NO_2\end{matrix}\, Pt \begin{matrix}NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2\\NH_3 \qquad\qquad NH_3\end{matrix}\, Pt \begin{matrix}NH_3O\\NO_2\end{matrix}\right]PtCl_4$

Hydrazin aus trans-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ u. trans-$[Pt(NH_3)(NH_3O)(NO_2)_2]$ u. zwar **XI**

u. **XII**, die (namentlich **XI**) äußerst wl. Sulfate bilden u. mit $Ba(OH)_2$ metall. Pt ausscheiden.

3. Die große Beweglichkeit des Chlors im trans-$[Pt(NH_3)_2Cl(NO_2)]$ wurde auch durch Rk. mit *Äthylendiamin* (en) bestätigt: Während en mit cis- u. trans-$[Pt(NH_3)_2 \cdot (NO_2)_2]$ unmittelbar $[enPt(NO_2)_2]$ bezw. $[enPt(NH_3)(NO_2)]OH$ erzeugt, wird aus en u. trans-$[Pt(NH_3)_2Cl(NO_2)]$ die Verb. **XIII** gewonnen, die ihr Entstehen dem Umstande verdankt, daß die Wechselwrkg. des hypothet. Zwischenprod. trans-$[Pt(en) \cdot (NH_3)_2(NO_2)]$ mit trans-$[Pt(NH_3)_2Cl(NO_2)]$ schneller vor sich geht (Folge der Beweglichkeit von Cl!), als seine Umwandlung in $[enPt(NH_3)(NO_2)]$. Dadurch wird auch gezeigt, daß die Ringschließung (**XIV**) nicht im Moment der Komplexbildung, wie es bisher angenommen wurde, erfolgt. — **XIII** ist wl. in W.; sein Chloroplatinit ist hellrosa. Beim Kochen mit Äthylendiamin u. Fällen mit K_2PtCl_4 entsteht $[enPt \cdot (NH_3)(NO_2)]PtCl_4$. — Aus **III** entsteht **XV**, ein dunkler gefärbtes Salz, als das entsprechende Diamminoderiv. — In dieser Abhandlung werden keine Analysen angeführt. (Annales de l'Institut de platine **4**. 243—75. [russ.].) Bikerman.

Arthur Rosenheim und **Walter Händler**, *Über die Struktur der Platin (II)-Ammine.* (Vgl. Reihlen u. Nestle, S. 370.) Um die Struktur der *Platin (II)-Ammine* zu untersuchen, stellten Vff. aus *Platin (II)-Kaliumchlorid*, K_2PtCl_4, durch Einw. von molekularen Mengen organ. Basen Dichlordiaminplatin (II)-Verbb. u. aus diesen durch weitere Einw. der Basen in wss. Lsg. die entsprechenden Tetramminplatinsalze dar. Ein Vers. mit *Isobutylendiamin*, $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, führte nicht zum Ziel, da die entstehende Platin (II)-Amminverb. nicht beständig war. *N-Acetyl-α-aminopyridin*, das nach F. L. Hahn u. H. Wolf (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **144**. 117; C. **1925**. I. 2601) mit Kupfersalzen 2-zählig reagiert, gab die *Verb.* $[Pt(C_7H_8N_2O)_2Cl_2]$, reagiert in diesem Falle also 1-zählig. Auch *β-Aminopyridin* reagiert bei der Komplexbildung 1-zählig, es entsteht eine in W. unl. Substanz von der Formel $Pt(C_6H_5N_2)_2Cl_2$. Durch Einw. von 1 Mol. *Toluylendiamin-(1,3,4)* auf 1 Mol. K_2PtCl_4 entstand in quantitativer Ausbeute *Monotoluylendiamindichlorplatin (II)*. Dieses wurde in W. aufgeschlämmt u. im Stickstoffstrom 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Beim Sättigen der Lsg. mit HCl fiel dann *Ditoluylendiaminplatin-(II)-chlorid*, $Pt(C_7H_{10}N_2)_2Cl_2$, aus. Durch Zusatz von Ammonsulfat entstand das schwerlösliche *Ditoluylendiaminplatin-(II)sulfat*, $Pt(C_7H_{10} \cdot N_2)_2SO_4 + 3H_2O$, durch Zusatz von Kaliumdithionat das noch schwerer l. *Ditoluylendiaminplatin-(II)-dithionat*, $Pt(C_7H_{10}N_2)_2]S_2O_6$. Durch Spaltung des Chlorids mit einer k. gesätt. Lsg. von Ammontartrat wurde ein Ammondoppeltartrat des Tartrats der Platinbase von folgender Formel erhalten: $2[Pt(C_7H_{10}N_2)_2]C_4H_4O_6,(NH_4)_2C_4H_4O_6 + 12H_2O$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1387—90. Berlin N, Wissenschaftlich-chem. Lab.) Winkelmann.

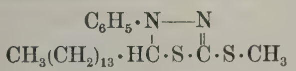
W. Lebedinski, *Über eine neue Reihe von Komplexverbindungen des dreiwertigen Iridiums.* Vf. beschreibt die Darst. u. Eigenschaften des *Triäthylendiaminiridijodids* u. *-pikrats*. — $[Ir\,en_3]J_3 + H_2O$, aus 1 g $Na_3[IrCl_6] + 12\,H_2O$ u. 2 ccm Äthylendiaminmonohydrat in 10 ccm W. im Rohr bei 140°; das Reaktionsprod. wird mit KJ gefällt. Gelbrosa Tafeln (aus W.). Molekulare Leitfähigkeit bei 25° u. 1000 Liter/Mol. 388,04. Gibt krystallin. Ndd. mit Na_2PtCl_4, $(NH_4)_2PtCl_6$, $Na_2Pt \cdot (CN)_4$, H_2PtBr_6, Na-Chloroosmiat usw. Mit Na-Pikrat entsteht $[Ir\,en_3](C_6H_2O_7N_3)_3$, kanariengelbe kreuzförmige Tafeln, wl. in k. W. (Annales de l'Institut de platine **4**. 235—42 [russ.].) Bikerman.

D. Organische Chemie.

Walter Fuchs, *Zur Konstitution der Carbonyl-Bisulfitverbindungen.* Zu der Abhandlung von Raschig (S. 1258) weist Vf. darauf hin, daß er in seinen Arbeiten über die Tautomerie der Phenole (vgl. Fuchs u. Elsner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1225; C. **1924**. II. 940 u. frühere) bzgl. der Konst. der *Carbonyl-Bisulfitverbb.* u. des Mechanismus

der Rk. von BUCHERER Auffassungen dargelegt hat, die sich im wesentlichen mit denen von RASCHIG decken. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1411.) LINDENBAUM.

Stanislav Landa, *Über einige neue Derivate des Pentadecylaldehyds.* Vf. stellt den *Pentadecylaldehyd*, F. 24—25°, Kp.$_{15}$ 172—176°, nach der Methode von BLAISE (vgl. LE SUEUR, Journ. Chem. Soc. London **1905**. 1888) aus α-Oxypalmitinsäure dar. Entgegen der Annahme von LE SUEUR (Journ. Chem. Soc. London **1904**. 827), daß die B. des Aldehyds nicht über das Lactid $RCH<{CO-O \atop O-CO}>CHR$ gehe, beweist Vf. experimentell das Gegenteil. — *Pentadecylaldehydthiosemicarbazon*, $C_{16}H_{33}N_3S = NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot N : CH(CH_2)_{13} \cdot CH_3$, weiße Krystalle, unl. in W. u. k. PAe., wl. in A., F. 95—96,5°. — *Pentadecylaldehydsemioxamazon*, $C_{17}H_{32}O_3N_2$, schwammige, schwer zu reinigende M., unl. in allen organ. Solventien, außer Pyridin u. h. Eg. — *Pentadecylaldehydphenylhydrazon*, weißer Körper, der sich an der Luft leicht oxydiert. *Pentadecylaldehyd-p-bromphenylhydrazon*, $C_{21}H_{35}N_2Br$, weiße, in CO_2-Atmosphäre hergestellte Krystalle, F. 40—50°. — *Methylphenylhydrazon*, $C_{22}H_{38}N_2$, weiße Krystalle, F. 35°. — *Benzylphenylhydrazon*, $C_{28}H_{42}N_2$, aus A., Eg. u. Essigester, F. 51,5°. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{21}H_{35}O_2N_3$, F. 94—95°. — *2,4-Dinitrophenylhydrazon-1*, $C_{21}H_{34}O_4N_4$. Wollige Masse, F. 107,5°. — *Pentadecylidenbenzoylhydrazin*, $C_{22}H_{36}ON_2$, F. 87°. — *Pentadecyliden-m-nitrobenzoylhydrazin*, $C_{22}H_{35}O_3N_3$, F. 102°. — *Methylphenyltetradecylthiopyrazolinthiol*, $C_{23}H_{38}N_2S_2$ (I), aus dem Aldehyd u. dem Methyläther der Phenylthiocarbazinsäure in alkoh. Lsg.; weiße Flocken, F. 70—71°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1235—38. 1925. Univ. Nancy.) STUHLMANN.

I 

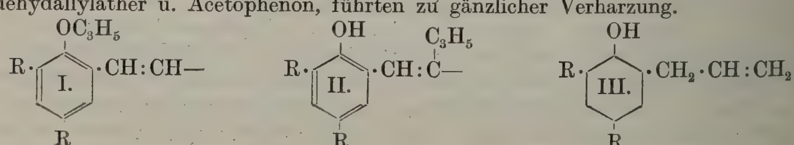
Hans v. Euler, Edvard Brunius und **Karl Josephson**, *Über Reaktionen zwischen Zuckerarten und Aminen.* II. (I. vgl. S. 188.) Die durch Gefrierpunktsbestst. ermittelte Gleichgewichtskonstante $K = \frac{[\text{Na-Glykokollat-Glucose}]}{[\text{Na-Glykokollat}] \cdot [\text{Glucose}]}$ einer wss. alkoh. Lsg. von Glucose + *Glykokoll* bei $p_H = 9{,}25$—9,5 war etwa 2, während K für eine Lsg. von *Alanin* u. Glucose etwa 0,7 betrug. Bei Zimmertemp. stellt sich dieses Gleichgewicht im Verlaufe von 30—40 Stdn. ein. In saurer Lsg. verläuft die Rk. umgekehrt. In besonderen Verss. wurde nachgewiesen, daß die Abnahme an freier Glucose (bestimmt nach WILLSTÄTTER u. SCHUDEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 780; C. **1918**. II. 406) parallel mit der Abnahme von freiem Na-Glykokollat erfolgt. Die *Verb.* von *Glucose* u. *Aminosäure* besitzt die Fähigkeit, Methylenblau in H_2-Atmosphäre zu reduzieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 259—69. Stockholm, Hochschule.) GUGGENHEIM.

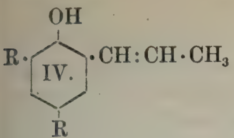
H. Brunswig, *Beitrag zur Frage der Molekulargröße von Cellulose.* Eine Löslichkeitskurve zeigt, daß nur die zwischen 10,2 u. 12,8% N haltigen Nitrocellulosen zu 100% in A.-Ä.-Mischung l. sind. Eine Nitrocellulose mit 10,2% N läßt sich aus einer Lsg. in Aceton durch Fällen mit W. in Fraktionen zerlegen, die alle den gleichen N-Gehalt zeigen, was für eine einheitliche Verb. spricht. Einer solchen entspricht eine *Heptanitrocellulose* von der Zus. $C_{24}H_{33}O_{13}(ONO_2)_7$ mit einem N-Gehalt von 10,18%. Es müssen also in der Cellulose mindestens 24 C-Atome zu einer chem. Einheit zusammengeschlossen sein. (Cellulosechemie **7**. 118—21. Beilage zu Papierfabr. **24**.) BRAUNS.

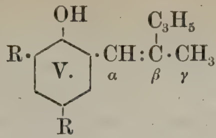
G. Bruhat und **V. Thomas**, *Über die Dimagnesiumverbindungen des Benzols.* (Vgl. THOMAS, C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 218; C. **1925**. II. 2206.) Diese Verbb. werden in Ä. oder Ä.-Bzl. dargestellt. Beim o- u. m-Dijodbenzol beginnt die Rk. ohne weiteres oder beim Erwärmen, beim p-Dijodbenzol nach Zusatz einer Spur J. Stets bilden sich reichlich harzige Prodd. Die *Dimagnesiumverbb.* haben folgende Eigenschaften: 1. Sie liefern mit W. C_6H_6. — 2. Sie addieren CO_2 zu Komplexen, die bei der Zerlegung *Carbonsäuren* geben. Bei der m- u. p-Verb. reagieren beide Gruppen,

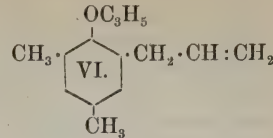
u. man erhält daher *Iso-* u. *Terephthalsäure*, erstere mit ca. 15, letztere mit über 50% Ausbeute (auf $C_6H_4J_2$ berechnet). Bei der o-Verb. reagiert dagegen nur eine Gruppe, u. man erhält *Benzoesäure*. — 3. Sie kondensieren sich mit Nitrilen zu Komplexen, welche bei der Zerlegung *Ketone* liefern, u. zwar reagieren in allen Fällen beide Gruppen. Mit C_6H_5CN: aus der o-Verb. *o-Dibenzoylbenzol* (F. 148°) u. wenig *Benzophenon*; aus der m-Verb. ca. 20% *Isophthalophenon* (F. 98°); aus der p-Verb. *Terephthalophenon* (*Dioxim*, F. 256—258°, nicht 235°), ferner eine in PAe. unl. Substanz unbekannter Natur vom F. ca. 160°. — 4. Sie kondensieren sich mit Aldehyden zu Komplexen, welche bei der Zerlegung außer viel Harzen *disekundäre Glykole* liefern. Isoliert wurde $C_6H_4[CH(OH)\cdot C_6H_5]_2^{1,4}$ (F. 171,5°), aus den Harzen außerdem eine citronengelbe Substanz, F. ca. 228°, zl. in Bzl., wl. in A. — 5. Sie kondensieren sich mit Ketonen zu Komplexen, welche bei der Zerlegung *bitertiäre Glykole* geben. Mit Benzophenon: aus der o-Verb. $C_6H_4[C(OH)(C_6H_5)_2]_2^{1,2}$ (F. 198°) mit ca. 13% Ausbeute; aus der p-Verb. das *isomere Glykol* (Nadeln, F. 167,5°) mit gleicher Ausbeute; aus der m-Verb. ein Prod. vom F. ca. 213°. — Im allgemeinen reagieren demnach die o-Verbb. schwerer als die anderen u. die p-Verbb. am besten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 297 bis 299.) LINDENBAUM.

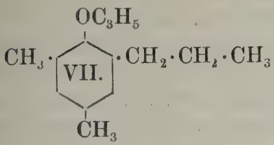
L. Claisen und **E. Tietze**, *Über Wanderung des Allyls in den Phenolallyläthern vom Sauerstoff in orthoständige ungesättigte Seitenketten.* (Vgl. CLAISEN, LIEBIGS Ann. **442**. 210; C. **1925**. I. 2447.) Zum Verständnis dieser Arbeit muß an folgendes erinnert werden: 1. Bei *Phenolallyläthern*, in denen beide o-Stellen besetzt sind, wandert das Allyl über zwei konjugierte Doppelbindungen hinweg an das p-C-Atom. 2. Die Allylwanderung tritt auch bei offenkettigen Verbb. ein. Beispiel: Umwandlung von O-Allyl- in C-Allylacetessigester. Vff. haben sich nun die Frage vorgelegt, wie sich Phenolallyläther vom Typus I. (R = nichtverdrängbare Substituenten) beim Erhitzen verhalten würden. Falls überhaupt eine Rk. eintritt, sollte diese im Sinne I. ⟶ II. verlaufen. Geeignetes Material ist leicht wie folgt zu beschaffen: Ein in o u. p substituiertes Phenol wird in den Allyläther übergeführt, dieser in das Allylphenol (III.) u. letzteres in das *Propenylphenol* (IV.) umgelagert, dessen Allyläther daraufhin zu untersuchen wäre, ob er beim Erhitzen in V. übergeht. Letzteres wurde in der Tat in 3 Fällen als zutreffend befunden, ausgehend vom *o,p-Dimethyl-*, *o-Methoxy-p-n-propyl-* u. *o,p-Dichlorphenol*. Die Allylwanderung in die Seitenkette verläuft allerdings viel weniger glatt als die in den Kern, erstens infolge der Neigung von Propenylverbb. zur Polymerisation (Verharzung), zweitens infolge teilweiser Abspaltung des Allyls als Diallyl u. Allen. Außerdem wird die Aufarbeitung durch die äußerst geringe Acidität (fast Kryptophenolität) der Phenole V. erschwert, so daß hier nur die CLAISENsche methylalkoh.-wss. KOH zum Ziele führt. Daher übersteigen die Ausbeuten 30—35% nicht. — Zur Widerlegung der Ansicht, daß das Allyl in die m-Stellung gewandert sein könne, wurden auch der *o-Allyl-* u. *o-n-Propylxylenolallyläther* (VI. u. VII.) untersucht, denen die charakterist. Konjugation fehlt. In der Tat kann bei ihnen eine Allylwanderung nicht nachgewiesen werden, sondern das Allyl wird hauptsächlich als Diallyl, zu einem geringen Teil als Allen abgespalten, u. die freien Phenole werden in großer Menge zurückgebildet. Der Abspaltung von Diallyl würde die B. eines Radikals (z. B. VIII.) entsprechen, welches sich wahrscheinlich zum Phenol u. IX. (verharzt) disproportioniert. — Umlagerungsverss. am *2-Allyloxy-3,5-dichlorbenzalacetophenon* (X.), leicht zugänglich aus o,p-Dichlorsalicylaldehydallyläther u. Acetophenon, führten zu gänzlicher Verharzung.

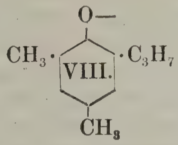


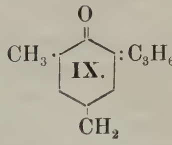


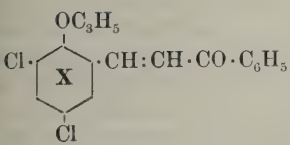










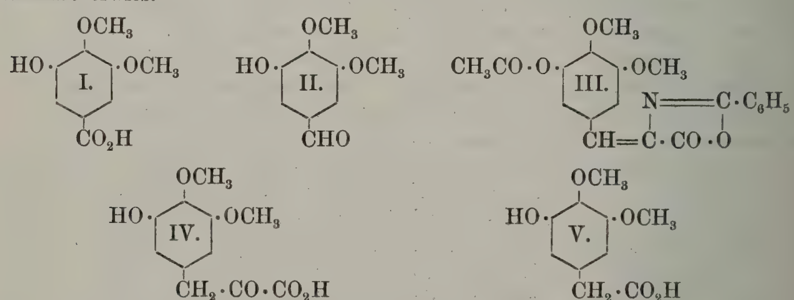


Versuche. *o,p-Dimethylphenol* (*asymm. m-Xylenol*), Kp. 210—210,5°. — *Allyläther*, $C_{11}H_{14}O$. Mit C_3H_5Br u. K_2CO_3 wie üblich. Geranienartig riechendes, stark lichtbrechendes Öl, Kp.$_{15}$ 105,5°, D.$^{15}_{15}$ 0,9584. — *o,p-Dimethyl-o-allylphenol*, $C_{11}H_{14}O$ (nach III.). Durch Kochen des vorigen unter mäßig vermindertem Druck (356 mm, 2$^1/_4$ Stdn.), besser unter allmählicher Druckverminderung, so daß die Anfangstemp. nicht ansteigt, z. B. 194° bei 356—190 mm. Oder auch durch Erhitzen auf 200—210° (ca. 3 Stdn.) unter at-Druck im H- oder CO_2-Strom. Schwach phenolartig riechende Fl., Kp.$_{11}$ 116—117°, Kp.$_{757}$ 245—245,5°, D.$^{15}_{15}$ 0,9920. Gibt keine $FeCl_3$-Rk. *Phenylcarbaminat*, Nadeln aus A., F. 109°. *Methyläther*, $C_{12}H_{16}O$, Kp. 230—233°. — *2,5,7-Trimethylcumaran*, $C_{11}H_{14}O$. Durch Kochen des Allylxylenols mit Pyridinhydrochlorid, mit Bzn. aufnehmen, mit W. u. methylalkoh. KOH schütteln. Blumenartig riechende Fl., K.$_{757}$ 230—230,5°. — *o,p-Dimethyl-o-n-propylphenol*, $C_{11}H_{16}O$. Durch Hydrierung des Allylxylenols nach PAAL u. SKITA unter $^3/_4$ at Überdruck. Kp.$_{17}$ 125—126°, Kp. 243,5 bis 245°, Nadeln, F. 31—32°. *Phenylcarbaminat*, Säulen, F. 112—112,5°. — *o,p-Dimethyl-o-propenylphenol*, $C_{11}H_{14}O$ (nach IV.). Allylxylenol in 26%ig. methylalkoh. KOH lösen, so viel abdest., daß die Fl. 133° zeigt, 1 Stde. kochen, nach Erkalten in W. lösen, mit Bzn. schütteln, mit wenig Essigsäure Verunreinigungen fällen, viel W. zusetzen, ansäuern. Seidige Prismen aus Lg., F. 73,5—74°, Kp.$_{17}$ 134—136°. H_2SO_4-Lsg. rot. Sehr leicht hydrierbar. *Phenylcarbaminat*, Nadeln aus A., F. 135,5 bis 136°. — *Methyläther*, $C_{12}H_{16}O$. Mit CH_3J u. K_2CO_3 in Aceton (Rohr, 100°, 2 Tage), ferner aus obigem Allylxylenolmethyläther mit sd. methylalkoh. KOH oder durch Kochen über Kalikalk. Kp. 244—244,5°. — *Allyläther*, $C_{14}H_{18}O$. Darst. wie üblich, aber 24 Stdn. kochen. Kp.$_{17}$ 141,5—143°. — *o,p-Dimethyl-o-[β-allylpropenyl]-phenol*, $C_{14}H_{18}O$ (nach V.). Durch Kochen des vorigen im Vakuum unter stetiger Druckverminderung (Kp. 177°, 60—42 mm, 7 Stdn.), nach Zusatz von PAe. mit 6%ig. wss. NaOH das gebildete Propenylxylenol beseitigen, dann mit starker CLAISENscher Lauge ausschütteln. Dickes, schwach riechendes Öl, Kp. 149—152°. *Methyläther*, $C_{15}H_{20}O$, Kp.$_{14}$ 142°, Kp.$_{758}$ 269°. — Auch in diesem Phenol u. seinem Methyläther kann durch Erhitzen mit methylalkoh. KOH die Doppelbindung des Allyls verschoben werden. Man erhält *o,p-Dimethyl-o-[β-propenylpropenyl]-phenol*, $(CH_3)_2C_6H_2(OH)\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH_3$, blaßgelbes Öl, Kp.$_{14}$ 158—161°. *Methyläther*, $C_{15}H_{20}O$, Kp.$_{14}$ 155—158°. — Von den beiden isomeren Phenolen läßt sich auffallenderweise nur das zweite hydrieren zum *o,p-Dimethyl-o-[β-n-propyl-n-propyl]-phenol*, $(CH_3)_2C_6H_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$, Kp.$_{16,5}$ 144—146°, sehr schwach sauer. — *o-n-Propylxylenolallyläther* (VII.), Kp.$_{10}$ 124—125°.

o-Methoxy-p-n-propylphenol (*Dihydroeugenol*), $C_{10}H_{14}O_2$. Durch Hydrierung des Eugenols. Kp.$_{15}$ 128°, Kp.$_{752}$ 249—250°, D.$^{15}_{15}$ 1,0440. NaOH-Lsg. farblos. $FeCl_3$-

Rk. in A. blaugrün. *Phenylcarbaminat*, Säulen aus A., F. 117,5—118°. — *Allyläther*, $C_{13}H_{18}O_2$, angenehm riechendes Öl, Kp.$_{16}$ 159°, D.$^{15}{}_{15}$ 1,0037. — *o-Methoxy-p-n-propyl-o-allylphenol*, $C_{13}H_{18}O_2$ (nach III.). Aus dem vorigen bei 190—200° in H-at (4 Stdn.). Kp.$_{14,5}$ 157—158°, Kp.$_{760}$ 282—283°, D.$^{15}{}_{15}$ 1,0139. *Phenylcarbaminat*, Prismenrosetten aus A., F. 103,5°. — *o-Methoxy-p-n-propyl-o-propenylphenol*, $C_{13}H_{18}O_2$ (nach IV.). Voriges in 26%ig. methylalkoh. KOH lösen, nach Zusatz von Äthylenglykol abdest., bis die Fl. 140° zeigt, 2 Stdn. kochen, mit W. fällen. Kp.$_{15}$ 165—167°, aus Bzn., F. 59,5—60°, von charakterist. Geruch. *Phenylcarbaminat*, Prismenbüschel, F. 98—99°. — *Allyläther*, $C_{16}H_{22}O_2$. 20 Stdn. kochen. Kp.$_{15}$ 174—176°, D.$^{15}{}_{15}$ 0,9860. — *o-Methoxy-p-n-propyl-o-[β-allylpropenyl]-phenol*, $C_{16}H_{22}O_2$ (nach V.). Durch Kochen des vorigen in H-at unter 13 mm (7 Stdn.), dann im Vakuum alles Flüchtige abdest. Reinigung erst mit CLAISENscher Lauge u. PAe., dann nach Ausfällung mit verd. NaOH in Ä., wodurch nur das gebildete Propenylphenol extrahiert wird. Dickes Öl, Kp.$_{12}$ 180°, D.$^{15}{}_{15}$ 1,009, wl. in wss. Lauge. *Methyläther*, $C_{17}H_{24}O_2$, Kp.$_{12}$ 166—169°, von schwach zwiebelartigem Geruch. — *o,p-Dichlor-o-allylphenol* (nach III.). Aus Dichlorphenolallyläther bei 200—210°. Eigenschaften vgl. CLAISEN (LIEBIGS Ann. **418**. 84; C. **1919**. I. 1015). *Phenylcarbaminat*, Prismen, F. 120°. — *o,p-Dichlor-o-propenylphenol*, $C_9H_8OCl_2$ (nach IV.). Aus dem vorigen wie oben. Kp.$_{15}$ 146—147°, aus Bzn., F. 47—48°. Kann auch wie folgt dargestellt werden: Man chloriert Salicylaldehyd in Eg. energ. (Wasserbad, 3 Stdn.) u. läßt 2 Tage im Eisschrank stehen. Ausbeute an fast reinem o,p-Dichlorsalicylaldehyd (F. 94—95°) über 70%. Die äth. Lsg. desselben läßt man unter Kühlung zu 2½ Moll. C_2H_5MgBr-Lsg. tropfen. Der erhaltene Phenolalkohol spaltet unter 16 mm bei ca. 140° H_2O ab. — *Allyläther*, $C_{12}H_{12}OCl_2$, Kp.$_{15}$ 156—157°. — *o,p-Dichlor-o-[β-allylpropenyl]-phenol*, $C_{12}H_{12}OCl_2$ (nach V.). Durch Kochen des vorigen in H-at unter 16 mm (5 Stdn.), dann mit Bzn. schütteln, Lsg. wie oben reinigen. Schwach gelbliches Öl, Kp.$_{16}$ 169—172°, l. in 2%ig. wss. NaOH. (LIEBIGS Ann. **449**. 81—101. Godesberg a. Rh.) LINDENBAUM.

F. Mauthner, *Die Synthese der Iridinsäure.* Als Ausgangsmaterial diente die *4,5-Dimethyläthergallussäure* (I.), welche nach Schutz des OH durch die Carbomethoxygruppe über das Säurechlorid nach dem Verf. von ROSENMUND in den Aldehyd II., vom Vf. *Iridinaldehyd* genannt, übergeführt wird. II. wird mit Hippursäure zum Azlacton III. kondensiert, dieses zum (nicht isolierten) Brenztraubensäurederiv. IV. hydrolysiert u. letzteres mit H_2O_2 zur Säure V. oxydiert, die sich als ident. mit der *Iridinsäure* erwies.



V e r s u c h e. *4,5-Dimethyläthergallussäure* (I.). Verbesserte Darst. durch Methylierung von Gallussäuremethylester mit $(CH_3)_2SO_4$ u. verd. NaOH, Trennung vom gleichzeitig gebildeten Trimethylätherester u. Verseifung. Aus W., F. 193—194°. — *Carbomethoxyderiv.*, $C_{11}H_{12}O_7$. Mit $ClCO_2CH_3$ in NaOH-Lsg. (Kältemischung). Aus verd. Aceton, F. 146—147°, ll. in A., Aceton, w. Bzl., wl. in Lg. — *Chlorid*, $C_{11}H_{11}O_6Cl$. Mit PCl_5 in Chlf. (Wasserbad). Aus Lg., F. 65—66°, ll. in Bzl., h. Lg. — *3-Oxy-4,5-*

dimethoxybenzaldehyd (*Iridinaldehyd*), $C_9H_{10}O_4$ (II.). Voriges in Toluol + $BaSO_4$-Pd bei 110° hydrieren (6 Stdn. bei 5 g), Filtrat bei höchstens 40° im Vakuum eindampfen, Rückstand (Carbomethoxyderiv. von II.) in A. mit 2-n. NaOH verseifen (Zimmertemp., H-Strom), mit 2-n. H_2SO_4 ansäuern, bei höchstens 40° im Vakuum einengen, mit Ä. extrahieren. $Kp._{12}$ 177—180°, aus Lg. u. PAe., F. 60—61°, ll. in A., Bz., Eg., h. Lg., wl. in PAe. *Semicarbazon*, $C_{10}H_{13}O_4N_3$, Nadeln aus W., F. 211—212°, l. in A., Eg., swl. in Bzl. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{15}H_{15}O_5N_3$, aus 50%ig. Essigsäure, F. 212—213°, ll. in A., Eg., wl. in Bzl., unl. in Lg. — *3-Acetoxy-4,5-dimethoxy-α-benzoylaminozimtsäureanhydrid*, $C_{20}H_{17}O_6N$ (III.). Aus II. mit Hippursäure u. Na-Acetat in Acetanhydrid (Wasserbad). Gelbe Nadeln aus A., F. 140—141°, ll. in A., Bzl., Eg., unl. in Lg. — *3-Oxy-4,5-dimethoxyphenylessigsäure* (*Iridinsäure*), $C_{10}H_{12}O_5$ (V.). III. mit 10%ig. NaOH 5 Stdn. im H-Strom kochen, unter Eiskühlung Eg., dann 10%ig. H_2O_2-Lsg. zugeben, am folgenden Tage nach Zusatz von verd. H_2SO_4 Benzoesäure durch Dampfdest. entfernen, Filtrat ausäthern. Aus Bzl.-PAe., Bzl., schließlich viel Lg., F. 118°. (LIEBIGS Ann. **449**. 102—08. Budapest, Univ.) LINDENBAUM.

C. Weygand und **A. Matthes**, *Das p'-Methylchalkon. Ein Beitrag zur Isomerie der cis-Zimtsäuren.* (Vgl. WEYGAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 413; C. **1924**. I. 2248.) Es war l. c. gezeigt worden, daß das *p'-Methylchalkon* in zwei als isomer anzusehenden Formen, F. 77° (α) u. F. 59° (β), auftritt, die leicht ineinander überführbar sind. [Es sei bemerkt, daß neuerdings folgende FF. gefunden wurden: 74,8—75,4° (α) u. 55,0 bis 56,0° (β).] β hält sich nur in zugeschm. Gefäßen, dann aber scheinbar jahrelang. α krystallisiert rhomb., wahrscheinlich — nach Unters. von **Rinne** — auch β, doch bildet α viel deutlichere Flächen aus. Die Mol.-Refrr. beider Formen unterscheiden sich — nach **v. Auwers** — nicht merklich, doch sind D. u. n bei α etwas höher. Nun wurde neuerdings gefunden, daß, wenn man das p'-Methylchalkon 4—10 Min. auf 200—220° erhitzt u. dann sehr schnell abkühlt, eine dritte Form, F. 44—45° (γ), entsteht, welche wie die beiden anderen blaßgelb ist, aber im Gegensatz zu β in wohlausgebildeten Krystallen erscheint. Sie ist höchstens einige Tage haltbar u. geht entweder erst in β oder sofort in α über. Da sie sich unverändert umlösen läßt, ist Polymerie ausgeschlossen. Mit der Auffindung von 3 Formen bildet das p'-Methylchalkon ein Gegenstück zur cis-Zimtsäure. — Daß es sich auch hier nicht um Polymorphie, sondern um chem. Isomerie handelt, geht aus folgendem hervor: 1. α liefert leicht ein *Monopikrat*, was übrigens bemerkenswert ist, da Chalkon u. seine Homologen meist Dipikrate liefern. β gibt schließlich zwar dasselbe Pikrat. Wenn man aber nach Mischung der Komponenten das Gefäß zuschmilzt, so erscheinen die Krystalle erst nach ca. 30 Min., dagegen sofort, wenn man mit einem α-Krystall impft. 2. Aus den Lsgg. von α u. β in konz. H_2SO_4, welche die Halochromieverb. >CO HX enthalten, erhält man mit W. nicht, wie l. c. angegeben, α, sondern β zurück, vorausgesetzt, daß in keimfreiem Raum gearbeitet wird (auswärts angestellte Verss.). Diese Verss. ließen sich nicht auf γ ausdehnen, weil dieses zu labil ist.

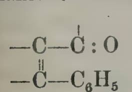
Weiter wird gezeigt, daß die 3 Formen — wie beim Benzophenon u. bei der cis-Zimtsäure — nicht je aus einer einzigen Molekülart, sondern aus Mischkrystallen der 3 Molekülarten bestehen, indem das Verh. der verschiedenen Präparate eng mit deren Vorgeschichte zusammenhängt. Es war schon l. c. gesagt worden, daß α durch Erhitzen auf 135° in β übergeht. Diese hohe Temp. ist jedoch nur nötig zur Herst. von tagelang beständigen β-Präparaten. Prodd. von minutenlanger Beständigkeit erhält man schon bei ca. 100° (24 Stdn.). Erhitzt man durch Umkrystallisieren gereinigtes α nur auf die Schmelztemp., so erhält man nach völligem Erstarren stets Prodd. vom α-F. Indessen erstarren die Proben spontan nicht wieder zu α, sondern zu β; noch während der Krystallisation tritt dann ein α-Zentrum auf, welches auch das schon vorhandene β schnell zu α „entmischt". Ein solches Verh. zeigt aber nur ein lediglich durch Umkrystallisieren gereinigtes α. Dest. man α im Vakuum, so erhält man trotz der hohen

Temp. wieder α, aber bei solchen Präparaten führt die nach dem Schmelzen einsetzende β-Krystallisation zu Ende, u. die erhaltenen β-Prodd. verwandeln sich erst in 10 bis 60 Min. in α zurück. Dieses verschiedene Verh. von α-Prodd. ist so zu erklären, daß sie einen verschieden großen Gehalt an β-Moll. besitzen. — Was die Krystallisation von α-Prodd. aus Lsgg. betrifft, so liefert das gewöhnliche Material spontan α; doch gibt es auch ein solches, welches spontan zu γ krystallisiert unter baldigster Rückverwandlung in α. Diese Erscheinung zeigt nur ein α, das durch Erhitzen in β umgewandelt u. bei gewöhnlicher Temp. zu α entmischt war. — Es war zu erwarten, daß α-Prodd. bei nicht zu hohen Tempp. durch fraktionierte Krystallisation in Fraktionen von verschiedenem Verh. zerlegt werden können. Das ist in der Tat der Fall. Als Lösungsm. wurde CH_3OH benutzt, u. zwar wurde stets nur auf 40—50° erhitzt. Die umfangreichen Verss. (vgl. Original) lassen sich dahin zusammenfassen: Wird ein α-Prod., das hohe Erhitzung (Vakuumdest.) erlebt hat u. danach spontan β-Krystallisation zeigt, öfters fraktioniert krystallisiert, so entsteht ein Material, das zum Teil γ-Krystallisationen liefert. Die Neigung zur γ-Krystallisation ändert sich nicht kontinuierlich, sondern schwankt. Bei oft wiederholter Umkrystallisation vermindert sich die Fähigkeit zur metastabilen Erstarrung, u. es tritt spontane α-Krystallisation auf, d. h. das schwerstl. α ist angereichert worden. Die ersten Krystallfraktionen nach der Dest. u. ebenso alle kurz auf 130—140° erhitzten α-Prodd. erstarren leicht u. bald zu β. Dagegen erstarren Prodd., welche teils β-, teils γ-Krystallisationen liefern, viel schwerer. Prodd. mit „extremem“ Verh., d. h. welche einen hohen Prozentsatz von γ-Krystallisationen oder teilweise spontan α-Krystallisationen aufweisen, verlieren ihre extremen Eigenschaften durch bloßes Lagern u. nähern sich einem mittleren Zustand. Über den Gehalt der einzelnen Prodd. an den „reinen“ Molekülarten läßt sich nichts sagen; da jedoch aus konz. Lsgg. von α u. β gelegentlich das sll. γ primär auskrystallisiert, so müssen γ-Moll. in erheblicher Menge vorhanden sein. Das Verh. von β-Lsgg. gegen Pikrinsäure spricht für relativ hohen Gehalt an β-Moll. — Weitere umfangreiche Verss. (vgl. Original) zeigen den Einfluß der Erhitzung auf das Gleichgewicht zwischen den 3 Molekülarten. Mit steigender Temp. verschiebt sich dasselbe immer mehr zugunsten von β u. γ, doch tritt eine merkliche Vermehrung an diesen Formen erst bei 120° (8 Stdn.) ein. Immer bleibt diese Umwandlung ein Zeitphänomen. Besonders hervorzuheben ist, daß oberhalb des F. von α ein Gebiet liegt, in welchem eine merkliche Umwandlung auch durch langes Erhitzen nicht erreicht wird. Bzgl. der Neigung der Schmelzen, entweder zu β oder zu γ zu erstarren, ist zu sagen: Mit wenigen Ausnahmen bildet sich primär β, anschließend α. Nach Erhitzung auf 76° zeigt sich vermehrte Neigung zur γ-Krystallisation, welche mit steigender Temp. wieder verschwindet. Diese unbeständigen, schnell in α übergehenden γ-Prodd. unterscheiden sich wesentlich von den tagelang haltbaren γ-Prodd., welche durch Erhitzen auf 150—240° u. Einwerfen in W. erhalten werden u. sich nicht zu α, sondern zunächst zu länger beständigem β entmischen. Es ergeben sich somit 3 Temp.-Gebiete oberhalb 76°, innerhalb derer je eine der Molekülarten besonders beständig ist: 76—120° für α, 120—150° für β, über 150° für γ. — Das geschilderte spontane Auftreten der einzelnen Formen aus den Schmelzen gilt nur für Erstarrung bei Zimmertemp. Läßt man α-Proben bei 30—40° erstarren, so zeigt sich vermehrte Neigung im ersten Falle zur γ-, im zweiten zur α-Krystallisation, eine Erscheinung, die mittels der Tammannschen Vorstellungen vom Kernzahlmaximum zu erklären ist. Aus diesen ergibt sich auch die rechte Auffassung vom Charakter der k u r z l e b i g e n Metastabilen, welche chem. ident. mit α sind, während beständige β- u. γ-Prodd. chem. von α verschieden sind. Doch gibt es gewisse β- u. γ-Prodd., die chem. dasselbe sind wie gewisse α-Prodd., nämlich solche, die das gleiche Gemisch der 3 Molekülarten darstellen wie diese. Nur diese Prodd. können mit einem gewissen Recht als p o l y m o r p h bezeichnet werden. *Die Polymorphie im alten Sinne erscheint hier nicht als unverrückbare Eigenschaft bestimmter Stoffe, sondern als Spezial-*

fall in den Verhältnissen eines pseudoternären Systems. — Es sei noch bemerkt, daß die Erscheinungen beim Erhitzen eine wesentliche Änderung erfahren, wenn mit größeren Substanzmengen gearbeitet wird.

Auch die nächsten Verwandten des p'-Methoxychalkons wurden untersucht, ohne daß bisher isomere Formen beobachtet werden konnten. *Chalkon* selbst, *p-Methylchalkon* u. *p,p'-Dimethylchalkon* liefern nur *Dipikrate.* Die beiden letzten Verbb. ähneln äußerlich sehr obigem α. *p'-Äthylchalkon* gibt kein Pikrat u. ist nicht nur hierin, sondern auch äußerlich obigem β täuschend ähnlich u. als dessen „eigentliches" Homologes zu bezeichnen. *p'-n-Propylchalkon* bildet auch kein Pikrat u. erscheint als das „eigentliche" Homologe des obigen γ, krystallisiert gut, ist sll. u. neigt zur B. unterkühlter Schmelzen. Wahrscheinlich bilden die beiden letzteren Chalkone deshalb keine Pikrate, weil sie keine α-Formen der p'-Alkylreihe vorstellen.

Was nun den Charakter vorliegender Isomerie betrifft, so sprechen gegen eine cis-trans-Isomerie etwa von zweien der 3 Formen einmal die Analogie mit den cis-Zimtsäuren, dann aber auch andere Gründe: Fehlen des umlagernden Einflusses des Lichts u. der Halogene; ausgeprägte Impfwrkg.; B. von nur einem Pikrat. Die Analogie mit den cis-Zimtsäuren legt den Gedanken nahe, die Ursache in dem beiden Verbb. gemeinsamen Molekülteil zu suchen, um so mehr, als im *α-Brom-β-äthoxychalkon*, $C_6H_5\cdot C(OC_2H_5):CBr\cdot CO\cdot C_6H_5$, noch ein dritter derartiger Fall bekannt geworden ist (vgl. GILLET, Bull. Soc. Chim. Belgique **33**. 377; C. **1924**. II. 1790). Erteilt man diesen Chalkonen ebenfalls die cis-Konfiguration, so enthalten die 3 Triaden gemeinsam nebensteh. Gruppierung. Da bei der B. von Molekülverbb. das Restvalenzfeld des CO in Funktion tritt (PFEIFFER) u. in der H_2SO_4-Lsg. obiger α- u. β-Form eine Molekülverb. vorliegt, die Beanspruchung dieses Valenzfeldes demnach die Unterschiede beider Formen aufhebt (Übergang von α in β durch H_2SO_4), so muß das CO wesentlich sein.



Der Angriffspunkt der Pikrinsäure ist weniger sicher. Einige Chalkone besitzen für diese zwei Haftstellen, das p'-Methylchalkon nur eine. Daß diese nicht der O ist, folgt aus der schwachen Färbung des Pikrats u. dem Umstand, daß gerade die α-Molekülart zur Pikratbildung neigt, welche, wie die Umwandlung durch H_2SO_4 zeigt, einem Halochromiesalz nicht zugrundeliegen kann. — Vff. entwickeln folgende Auffassung: Das Mol. stabilisiert sich dadurch, daß die Restaffinität des O sich an das Restfeld des C_6H_5 heftet. Die Festigkeit dieser Bindung wächst stufenweise von der γ- über die β- zur α-Molekülart. Diese Annahme soll die Beständigkeit der cis-Konfiguration, die B. des Monopikrats aus der α-Form, die Umlagerung von α in β über ein Halochromiesalz u. die Inaktivität der β-Form gegen Pikrinsäure erklären. Die 3 Molekülarten könnten sich möglicherweise dadurch unterscheiden, daß der O mit einem bestimmten C des C_6H_5 in Affinitätsaustausch steht, wofür gerade 3 Möglichkeiten vorliegen. Allgemeiner gefaßt: In Systemen mit fortlaufender Kette von konjugierten Doppelbindungen (hier 5) kann die intramolekulare Absättigung der Affinitätsreste verschieden erfolgen, wodurch das Auftreten von Isomeren möglich wird; bisher bekannt sind tautomere Formenpaare bezw. Formentriaden.

Versuche. *p'-Methylchalkon.* Auch nach SORGE entsteht die α-Form, wenn diese im Versuchsraum vorhanden ist. Kp.$_{20}$ 220°, Kp. im Kathodenvakuum ca. 145°. *Pikrat,* $C_{16}H_{14}O,C_6H_3O_7N_3$. Darst. in Bzl. oder CH_3OH-Bzl. Gelbe Blättchen, F. 99 bis 100°. — *Chalkondipikrat,* $C_{15}H_{12}O,2C_6H_3O_7N_3$, mkr. Nädelchen, F. 97—98°. — *p-Methylchalkondipikrat,* $C_{16}H_{14}O,2C_6H_3O_7N_3$, gelbe Krystalle, F. 92—94°. — *p,p'-Dimethylchalkon,* $C_{17}H_{16}O$. Aus p-Methylacetophenon, p-Toluylaldehyd u. $NaOCH_3$-Lsg. Aus CH_3OH, F. 127,5—129°. *Dipikrat,* $C_{17}H_{16}O,2C_6H_3O_7N_3$, gelbe Krystalle, F. 101 bis 102,5°. — *p'-Äthylchalkon,* $C_{17}H_{16}O$. Aus p-Äthylacetophenon, Benzaldehyd u. $NaOCH_3$-Lsg. oder in A. + 10%ig. NaOH. Im ersten Fall nicht erstarrendes Öl im Vakuum dest. Kp.$_{11}$ 218—221°. Im zweiten Fall krystallisiert das Prod. sofort. Aus

PAe., F. 61—61,5°. — *p'-n-Propylchalkon*, $C_{18}H_{18}O$. Ebenso aus p-Propylacetophenon. Aus CH_3OH, F. 46—47,1°. (Liebigs Ann. **449**. 29—62. Leipzig, Univ.) Lindenb.

G. Vavon und **Jakeš**, *Über die katalytische Hydrierung von konjugierten Doppelbindungen.* Es gilt als feststehend, daß Verbb. mit konjugierter Doppelbindung 2H in 1,4 addieren unter B. von Äthylenderivv. mit Doppelbindung in 2,3, u. daß sie leichter hydriert werden als ihre Isomeren mit getrennten Doppelbindungen oder als Äthylenderivv. Da jedoch diese Hydrierungen sämtlich mit nascierendem H ausgeführt worden sind, fragte es sich, ob jene Regeln auch für die katalyt. Hydrierung gelten, um so mehr, als Vavon vor längerer Zeit gefunden hatte, daß sich Carvon gegen nascierenden H zwar nach der Regel, bei der Hydrierung mit Pt jedoch abweichend verhält, indem die Konjugation schwerer hydriert wird als die Doppelbindung der Seitenkette. — Vff. haben nun folgende 3 Gruppen untersucht: 1. *Styrol, Zimtsäure, Benzalaceton*; 2. *Cyclohexen, Δ^1-Tetrahydrobenzoesäure*; 3. *Allylessigsäure, Propenylessigsäure, Dimethylacrylsäure.* Nach dem schon mehrfach benutzten Verteilungsverf. wurden die beiden zu vergleichenden Substanzen in molekularen Mengen gemischt u. in Ggw. von Pt $1H_2$ addiert; diejenige, welche am meisten H aufgenommen hat, ist die leichter hydrierbare. — 1. Gruppe: Zimtsäure u. Benzalaceton bleiben in Mischung mit Styrol (oder auch mit α-Pinen oder Cyclohexen) unverändert, nur letzteres wird hydriert. — 2. Gruppe: Nach Hydrierung u. Trennung mit NaOH nimmt der KW-stoff kein Br mehr auf. — 3. Gruppe: Hier wurde jede der 3 Säuren für sich mit α-Pinen verglichen. Allyl- u. Propenylessigsäure nehmen 80%, Dimethylacrylsäure nur 37% des Gesamt-H auf. — Sämtliche Fälle zeigen also, daß die Verbb. mit konjugierten Doppelbindungen viel schwerer katalyt. hydriert werden als die mit einfachen oder voneinander unabhängigen Doppelbindungen. — Ferner gelang es nicht, an *$\Delta^{1,3}$-Dihydroterephthalsäure, Cinnamylidenphenylessigsäure* u. *Cinnamylidencampher* 2H in 1,4 zu addieren; man erhält vielmehr ein Gemisch des Ausgangsmaterials mit seinem Tetrahydroderiv. Analoge Fälle hat Paal festgestellt. — Es besteht somit ein deutlicher Unterschied zwischen katalyt. Hydrierung u. der mit nascierendem H. Vielleicht wirkt der H bei ersterer in molekularer, bei letzterer in atomarer Form. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 299 bis 301.) Lindenbaum.

errata 0.3441

R. Cornubert und **Ch. Borrel**, *Über die Einwirkung des Benzaldehyds auf Cyclanone mit den Gruppen —CH(CH$_3$)·CO·CHR— oder —CHR·CO·CH$_2$—.* (Vgl. Haller u. Cornubert, C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 81; C. **1925**. II. 2142 u. vorangehend.) Es war l. c. gezeigt worden, daß sich α,α'-Methylalkylcyclohexanone u. α,α'-Dimethylcyclopentanon mit der Gruppe —CH(CH_3)·CO·CHR—, ferner α-Methylcyclohexanon mit der Gruppe —CH(CH_3)·CO·CH_2— mit Benzaldehyd (+HCl) zu Verbb. kondensieren, die wahrscheinlich als Tetrahydropyronderivv. anzusehen sind. Um zu erfahren, ob die Rk. allgemein verwendbar ist u. zur Konst.-Best. von Ketonen der Terpenreihe dienen kann, haben Vff. einige cycl. Ketone mit den Gruppen —CH(CH_3)·CO·CHR—, —CHR·CO·CH_2— u. —CH_2·CO·CH= untersucht. — I. α,α'-Dialkylcyclanone. *α,α'-Methylisopropylcyclopentanon*: Kein Tetrahydropyronderiv. — *α,α'-Methylbenzylcyclohexanon*: *Verb.* $C_{28}H_{28}O_2$, F. 196° (korr.). — *α,α'-Dibenzylcyclohexanon* (F. 122°) reagiert nicht mit C_6H_5CHO. — Cyclenone vom Typus >CH·CO·CH= wurden noch nicht untersucht, aber nach Wallach (Liebigs Ann. **305**. 270 [1899]) liefert Carvenon [—CH(CH_3)·CO·CH : C(C_3H_7)—] Verb. $C_{24}H_{26}O_2$, F. 170—171°. — II. α-Monoalkylcyclanone. *Menthon* [—CH(C_3H_7)·CO·CH_2—]: Kein Tetrahydropyronderiv. — *α-Methylcyclopentanon*: *Verb.* $C_{20}H_{20}O_2$, welche in 2 Formen, FF. 105 u. 125°, auftritt. Erstere ist labil u. wandelt sich schnell in die zweite um. — *Thujon* [—CH(CH_3)·CO·CH_2·C(C_3H_7)<]: *Verb.* $C_{24}H_{26}O_2$, welche auch in 2 Formen, FF. 115° (labil) u. 147°, auftritt. — *Tetrahydrocarvon*, [—CH(CH_3)·CO·CH_2·CH(C_3H_7)—]: *Verb.* $C_{24}H_{28}O_2$, F. 175°, nach Wallach (l. c.). — III. 3-Methyl-5-alkylcyclohexen-(2)-one-(1). Die *5-Methyl-*, *5,5-Dimethyl-* (Isoacetophoron) u. *5-Isopropylverb.* geben

nur Benzylidenderivv. mit den FF. 99—100°, 78—78,5° u. 91—92° u. viscose Prodd. von hohem Kp. — Die Verss. haben folgendes ergeben: 1. Nicht alle Ketone der untersuchten Typen liefern Tetrahydropyronderivv. Wo letztere erhalten wurden, sind sie wie die l. c. beschriebenen wl. in A., sll. in Bzl. u. nach dem Schmelzen glasig. 2. Ketone mit der Isopropylgruppe in β liefern Tetrahydropyronderivv., solche mit derselben Gruppe in α nicht. 3. Zur B. eines Tetrahydropyronderiv. scheinen die Gruppen —$CH(CH_3)\cdot CO\cdot CHR$— oder —$CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2$— notwendig zu sein. Ob die eine oder andere vorliegt, läßt sich daran erkennen, daß im allgemeinen nur Ketone mit der zweiten Gruppe Benzylidenderivv. liefern. Doch sind Ausnahmen bekannt, z. B. Tetrahydrocarvon (WALLACH). 4. Bzgl. der Cyclenone mahnt der Fall des Eucarvons [—$CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)$=] (WALLACH, l. c.) zur Vorsicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 294—96.) LINDENBAUM.

W. Ipatjew und **B. Dolgow**, *Über die Hydrierung des Triphenylcarbinols und Phenylfluorenols unter Druck.* Als Endprod. der Hydrierung des *Triphenylcarbinols* ist das *Tricyclohexylmethan*, $(C_6H_{11})_3CH$, zu erwarten. Letzteres will GODCHOT (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 958 [1908]) bereits erhalten haben. Aber schon die Dunkelbraunfärbung beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 beweist, daß die richtige Verb. nicht vorgelegen haben kann. Die Verss. der Vff. haben denn auch gezeigt, daß die echte Verb. ganz andere Eigenschaften hat u. eine völlig inerte Substanz ist. — $(C_6H_5)_3C\cdot OH$ wird schon bei 230° in $(C_6H_{11})_3CH$ übergeführt, aber die beste Temp. scheint 275° zu sein. Oberhalb dieser tritt Zers. ein, indem die Rk. I. immer durch die Rkk. II. u. III., besonders II., ersetzt wird:

$$(C_6H_5)_3C\cdot OH + 10H_2 = (C_6H_{11})_3CH + H_2O \quad (I.)$$

$$(C_6H_5)_3C\cdot OH + 11H_2 = (C_6H_{11})_2CH_2 + C_6H_{12} + H_2O \quad (II.)$$

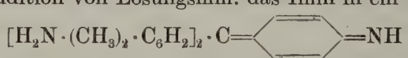
$$(C_6H_5)_3C\cdot OH + 11H_2 = C_6H_{11}\cdot C_6H_{11} + C_6H_{11}\cdot CH_3 + H_2O \quad (III.)$$

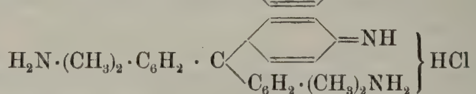
Bei 300° wird I. ganz unterdrückt, u. es resultieren Öle, in denen *Dicyclohexylmethan* vorherrscht. Daß auch tiefere Zers. der Moll. eintritt, zeigt die B. von CH_4. — *Tricyclohexylmethan*, $C_{19}H_{34}$, $D.^{50}{}_0$ 0,9413, $n_D{}^{50}$ = 1,4919 (Depression der Mol.-Refr. = 0,67). — Da $(C_6H_5)_3CH$ bei ca. 300° zu 9-Phenylfluoren dehydriert werden kann, so konnte der Gedanke auftauchen, ob vorst. Prod. nicht etwa ein völlig hydriertes Phenylfluoren ist. Vff. haben daher *9-Phenylfluorenol* derselben Hydrierung unterworfen. Das erhaltene *Perhydrophenylfluoren*, $C_{19}H_{32}$, ist zwar dem $(C_6H_{11})_3CH$ ähnlich, besitzt aber ganz andere Eigenschaften: $D.^{50}{}_0$ 0,9413, $n_D{}^{50}$ = 1,4919. [Die Konstanten müssen im Original an einer der beiden Stellen falsch wiedergegeben sein. D. Ref.] (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 304—06.) LINDENBAUM.

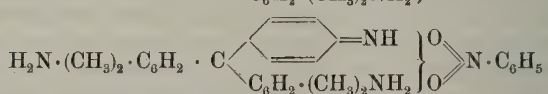
A. Hantzsch, *Über Konjunktions- und Komplexformeln.* Vf. erhebt Bedenken gegen die Auffassung von MADELUNG (Journ. f. prakt. Ch. [2] **111**. 100; C. **1926**. I. 2097), nach der die von Vf. auch für andere farbige Salze begründeten Konjunktionsformeln für weniger zweckmäßig erachtet werden, als die aus ihnen durch Umformung abgeleiteten Komplexformeln vom Typus der Carboniumsalze. Vf. hat niemals, wie MADELUNG sagt, einen Beweis gegen die Komplexauffassung der *Salze aus Nitromethanen* geführt. Äußerungen von MADELUNG u. von BRAND (Journ. f. prakt. Ch. [2] **109**. 1; C. **1925**. I. 1295), daß Vf. aus opt. Gründen den beiden NH_2-Gruppen seiner *Fuchsinformel* verschiedene Funktion zuschreibt, sind auf ein Mißverständnis zurückzuführen; Vf. hat auch nicht die Komplexauffassung der Fuchsinfarbstoffe abgelehnt. — Sind die O-Atome der anionischen Komplexe chem. verschieden gebunden, so bleibt die Verschiedenheit von Haupt- u. Nebenvalenzen erhalten, die zu einer nur durch Konjunktionsformeln ausdrückbaren Isomerie führen kann. Nur wenn alle O-Atome der anionischen Komplexe chem. gleichartig gebunden sind, wie bei den Salzen der Carbonsäuren, verschwindet die Chromoisomerie. Alsdann werden Haupt- u. Nebenvalenzen u. demgemäß auch die zwei verschiedenen Konjunktionsformeln ident. u. verschmelzen zu den üblichen Komplexformeln. — Damit ist der Zusammenhang

zwischen den einfachen Komplexformeln u. den Konjunktionsformeln hergestellt, aber auch die Grenze zwischen beiden gezogen. — Vf. teilt auch nicht die Ansicht Madelungs betreffs der Konst. der *Triphenylmethanfarbstoffe.* — Zum Schluß äußert sich Vf. zu der Ansicht von Brand (l. c.) über die opt. Eigenschaften der salzartigen farbigen Triphenylmethanabkömmlinge vom Triphenylcarboniumchlorid bis zum Krystallviolett. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 185—91. Leipzig, Univ.) Busch.

Ernst Fischer, *Über Solvatochromie.* Die stärksten Solvatochromieeffekte schien die Iminbase des Homolkaschen Fuchsins zu geben (vgl. Hantzsch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 974; C. **1922**. I. 1293; E. Fischer, Ztschr. f. angew. Ch. **35**. 578); aber die auffallenden Effekte sind keine Solvatochromie-, sondern Halochromieerscheinungen. Trotz peinlichsten Ausschlusses von Säuren war es nicht gelungen, das Imin u. zum Teil auch die Lösungsmittel vor Spuren von Säuren u. CO_2 zu schützen, so daß Salzbildung u. Salzlösungsfarbe aufgetreten war. Wenn es also auch ein Irrtum war,diese solvatochromen Effekte bei den damals (l. c.) verwandten Lösungsmm. als dem Effekt der Halochromie nahekommend zu bezeichnen, ist es doch nicht angängig, wie Madelung (Journ. f. prakt. Ch. [2] **111**. 125; C. **1926**. I. 2097) zu behaupten, daß von einem solvatochromen Effekt überhaupt keine Rede sein kann; denn bei Nitrobenzol als Lösungsm. ist auch bei vollständiger Eliminierung des Säurefehlers (Ggw. von festem Ätzkali) eine deutliche Farbvertiefung der gelben äther. Iminlsg. zu konstatieren u. weiter konnten einige neue Lösungsmm. gefunden werden, die auch bei Ggw. von Ätzkali die Farbe der Iminlsg. bis zum Rot der Fuchsinlsg. umschlagen lassen. Diese tieffarbigen Lsgg. verdanken ihre Farbe nicht einem Gehalt an echter Farbbase, sondern der B. von Solvaten. Die Verss., bei denen zur Vermeidung des Säurefehlers nicht die in festem Zustande isolierte Iminbase verwandt wurde, sondern ihre nachträglich über festem Ätzkali getrocknete Lsg. in Ä., wie sie beim Ausschütteln von Homolkaschem Fuchsin mit KOH, W. u. Ä. entsteht, wurden mit Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Trinitrobenzol, Acetylentetrachlorid, Pentachloräthan ausgeführt u. ergaben Farbvertiefung nach Rot. Wäre in den roten Lsgg. echte Farbbase vorhanden, dann müßte diese durch Ausschütteln mit W. in dieses mit roter Farbe übergehen, was nicht zu beobachten ist. — Wie das gelbe, chinoide Imin **I** durch Addition von Säure zu einem Farbstoff wird, dessen opt. Eigenschaften durch eine Konjunktionsformel **II** dargestellt werden, so kann auch die Addition von Lösungsmm. das Imin in ein tiefer farbiges Solvat **III** verwandeln,

I 

II 

III 

in dem das Lösungsm. dann auch formal die gleiche Rolle, wie die Säure beim Salz spielt. — Im Gegensatz zu Madelung ist also daran festzuhalten, daß die Farbe der Triphenylmethanfarbstoffe nicht mit der B. eines Elektrolyten, den Madelung als Carboniumsalz formuliert, steht u. fällt; Farbstoffcharakter u. Ionenzustand sind durchaus unabhängig voneinander. Das opt. Verh. der untersuchten solvatochromen Iminbasen steht in einem einfachen Verhältnis zu ihren chem. Eigenschaften: je stärker die Tendenz einer Iminbase zur Halochromie ist, desto größer ist auch ihre Neigung zur Solvatochromie; dies wird an *Phenylfuchsonimin*, dem *Imin des Anilinblaus, Thioninimin* u. *Fuchsinimin* gezeigt. Ein Spezialfall solcher abgestuften Tendenz zur Salzbildung ist die Neigung dieser Imine zur B. von echten Farbbasen. — Alle solvatochromen Lsgg. hellen sich beim Erwärmen auf, nehmen aber beim Abkühlen ihre ur-

sprüngliche Farbe wieder an. Die amyläther. Lsg. von Thioninimin wird auf Zusatz von Amylalkohol rotviolett $\underset{\text{kalt}}{\overset{\text{warm}}{\rightleftarrows}}$ rot, von Nitrobenzol oder Benzylcyanid rot $\underset{\text{kalt}}{\overset{\text{warm}}{\rightleftarrows}}$ gelb. Auch diese Erscheinung wird am besten durch Annahme von Solvaten erklärt, die bei höherer Temp. zum Teil wieder in ihre Komponenten zerfallen u. damit auch ihre Solvatochromiefarbe verlieren. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 192—98. Leipzig, Univ.) BUSCH.

P. Lipp, *Beiträge zur Kenntnis der Nitro- und gem.-Dinitroäthylene.* Im Zusammenhang mit früheren Verss. über die Nitrosierung des Camphens hat Vf. diese Rk. an dem analog, aber einfacher gebauten *1,1-Diphenyläthylen* untersucht. Leitet man in die PAe.-Lsg. unter starker Kühlung feuchtes N_2O_3, so fällt das Nitrosit, wahrscheinlich $(C_6H_5)_2C(NO)\cdot CH_2(NO_2)$, als tiefblaues schweres Öl aus, das sich wegen großer Zersetzlichkeit nicht isolieren läßt, sondern unter Gasentw. (N_2O ist darin nicht nachweisbar) in ein gelbes Prod. übergeht. Dieses liefert aus Cyclohexan u. verd. CH_3OH *1,1-Diphenyl-2-nitroäthanol*, $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH_2(NO_2)$, F. 106—107° (vgl. WIELAND u. RAHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 1770; C. **1921**. III. 1281). Aus der PAe.-Mutterlauge erhält man nach Waschen mit verd. NaOH *1,1-Diphenyl-2-nitroäthylen*, $(C_6H_5)_2C:CH(NO_2)$, aus verd. CH_3OH, F. 86°. Zur präparativen Darst. desselben kocht man das obige rohe Nitrosierungsprod. mit CH_3COCl u. vereinigt das so erhaltene Prod. mit dem PAe.-Rückstand. Bei Anwendung von gut getrocknetem N_2O_3 wird die B. des Nitroäthanols zugunsten des Nitroäthylens zurückgedrängt. Ähnliches haben WIELAND u. RAHN beobachtet. — Wird Diphenylnitroäthylen mit 17%ig. alkoh. KOH gekocht, so erhält man nach Erkalten einen geringen Nd., der beim Erhitzen verpufft u. ebensowenig wie die Mutterlauge KNO_2 enthält. An weiteren Spaltprodd. konnte nur *Benzophenon* isoliert werden. Die Mutterlauge gibt die Nitrosäurerk., welche auf Nitrolessigsäure, entstanden aus primär abgespaltenem Nitromethan, hindeutet. — Anschließend wurde auch das Verh. des *1,1-Diphenyl-2,2-dinitroäthylens* (Darst. nach ANSCHÜTZ u. ROMIG, LIEBIGs Ann. **233**. 342 [1886]) gegen alkoh. KOH untersucht. Es löst sich schon in schwach w. konz. wss. KOH (orangefarbig). Kocht man es mit überschüssigem methylalkoh. KOH, so erhält man als Hauptprod. *1,1-Diphenyl-2,2-dinitroäthanolkalium*, $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C(NO_2)(:NO_2K)$, hellorangefarbige Nädelchen aus CH_3OH + Ä., sll. in k. W. In der Mutterlauge ist wieder kein Nitrit nachweisbar (im Gegensatz zu ANSCHÜTZ u. ROMIG). Das Salz wird von CO_2 nur zum Teil in Diphenyldinitroäthanol zerlegt. Verd. HNO_3, Aussalzen mit NH_4NO_3 u. Aufnehmen in Ä. liefern ein Öl, das allmählich von selbst, schnell bei Vakuumdest. in *Dinitromethan* u. *Benzophenon* zerfällt. Ersteres ist ein dünnfl., nach HCO_2H riechendes Öl, fast unl. in k., zl. in w. W. (gelb). Die Lsg. in w. starker KOH gibt beim Erkalten das *K-Salz*, $CH(NO_2)_2K$, strohgelbe Krystalle aus verd. A., vom Detonationspunkt 205°.

Die Red. des 1,1-Diphenyl-2-nitroäthylens mit Al-Amalgam in Ä. verläuft heftig (kühlen!) unter Entw. von etwas NH_3 u. liefert 3 Prodd. Verd. H_2SO_4 entzieht der Lsg. etwas *1,1-Diphenyläthylamin*, $(C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot NH_2$, Kp.$_4$ 149° (korr.), F. 35—40° (vgl. RUPE u. GISIGER, Helv. chim. Acta **8**. 338; C. **1925**. II. 1358). Aus äth. Lsg. fällt HCl das *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{16}NCl$, asbestartige Nadeln aus A. + Ä., Prismen aus konz. HCl, F. 263—265°, sll. in W. u. A., aber nicht hygroskop. *Chloroplatinat*, $(C_{14}H_{16}NCl)_2,PtCl_4 + 2H_2O$, gelbe Täfelchen aus W. *Phenylthioharnstoffderiv.*, Blättchen aus verd. Aceton, F. 172—173°. *Phenylharnstoffderiv.*, $C_{21}H_{20}ON_2$, Blättchen aus Essigester-PAe., F. 191—192° (korr.). — Die neutralen Red.-Prodd. hinterbleiben aus der äth. Lsg. (vgl. oben). Umkrystallisieren aus verd. Aceton liefert das Hauptprod. der der Red.: *Bis-[1,1-diphenylvinyl]-amin*, $(C_6H_5)_2C:CH\cdot NH\cdot CH:C(C_6H_5)_2$ oder weniger wahrscheinlich $(C_6H_5)_2CH\cdot CH:N\cdot CH:C(C_6H_5)_2$, asbestartige schwefelgelbe Nädelchen, F. 142—146° nach Sinterung, unl. in PAe., wl. in A., CH_3OH, zl. in Ä., ll. in Bzl., Essig-

ester, Aceton, unl. in verd. Säuren. Krystallisiert unverändert aus Eg., wird aber von verd. Essigsäure schon zers. Aus der grünblauen Lsg. in konz. H_2SO_4 durch W. unverändert fällbar, dagegen Zers. durch sd. verd. H_2SO_4. Wird von $KMnO_4$ in Eg. sofort oxydiert. Br in Chlf. wird allmählich aufgenommen, nascierender H dagegen nicht merklich. Schm. Na liefert eine orangerote Verb. Konz. HCl in h. Eg. hydrolysiert leicht zu *Diphenylacetaldehyd* u. NH_3. — Als drittes Red.-Prod. wird aus der Acetonmutterlauge des vorigen mit W. wenig *Diphenylacetaldoxim*, $(C_6H_5)_2CH\cdot CH:N\cdot OH$, erhalten. $Kp._{0,3}$ 156—158°, Nädelchen aus Bzl.-PAe., F. unscharf 110—115° (wahrscheinlich Gemisch der Stereoisomeren), ll. in verd. NaOH. Reduziert FEHLINGsche Lsg. — Die Red. des 1,1-Diphenyl-2,2-dinitroäthylens wurde ebenso ausgeführt. Dabei entweicht viel NH_3. Als bas. Red.-Prod. entsteht neben harzigen Prodd. wenig *Diphenylacetamidoxim*, $(C_6H_5)_2CH\cdot C(NH_2)(:N\cdot OH)$, Prismen aus Chlf. + PAe., dann Nadeln mit blauem Stich aus verd. CH_3OH, F. 138—139° (korr.), ll. in verd. Säuren, wl. in Alkalien. Gibt mit FEHLINGscher Lsg. olivbraune Flocken, mit $FeCl_3$ in A. rotbraune Färbung. Aus äth. Lsg. fällt HCl ein krystallin. *Hydrochlorid*, Zers.-Punkt ca. 190°. Die Konst. wurde durch Synthese aus Diphenylacetonitril u. NH_2OH in sd. CH_3OH bewiesen. Hierbei entsteht in geringer Menge ein Nebenprod., wahrscheinlich *Diphenylacetamid*, $C_{14}H_{13}ON$, Nädelchen aus Bzl.-PAe., F. 171—172°, indifferent gegen Laugen u. Säuren. — Das neutrale Hauptprod. der Red. ist *Diphenylacetonitril*, $C_{14}H_{11}N$, $Kp._{0,6}$ 134°, Prismen aus Lg., F. 73—74°, wahrscheinlich wie folgt entstanden:

$$(C_6H_5)_2C:C(NO_2)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2CH\cdot C{\lessdot}^{NH_2}_{NH} \xrightarrow{-NH_3} (C_6H_5)_2CH\cdot CN\,.$$

(LIEBIGs Ann. **449**. 15—29. Aachen, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Marcel Sommelet, *Über ein Darstellungsverfahren für tertiäre Amine, die sich von tertiären Alkoholen ableiten.* Vf. benötigte für bestimmte Zwecke das *1-Dimethylamino-1,1-diphenyläthan*, $(C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. Der scheinbar einfachste Weg, Umsetzung von 1,1-Diphenyl-1-chloräthan, $(C_6H_5)_2C(CH_3)Cl$, mit $NH(CH_3)_2$, führte nicht zum Ziel. Daher ließ Vf. nach dem Verf. von BUSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2691 [1904]) CH_3MgJ auf *Benzophenonmethylimid*, $(C_6H_5)_2C:N\cdot CH_3$ (vgl. REDDELIEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 3121; C. **1922**. I. 453) einwirken, um zunächst das sekundäre Amin $(C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot NH(CH_3)$ darzustellen u. dieses zu methylieren. Es zeigte sich jedoch, daß auch bei überschüssigem CH_3MgJ nur ein Teil des Imids in Rk. tritt u. dieser nicht etwa das sekundäre Amin, sondern gleich das gewünschte tertiäre Amin liefert. Dieser Reaktionsverlauf mußte auf der Ggw. von CH_3J beruhen, um so mehr, als die Ausbeute an tertiärem Amin mit dem Überschuß an CH_3MgJ wächst, u. etwa wie folgt zu deuten sein:

$$(C_6H_5)_2C:N\cdot CH_3 \longrightarrow (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot N(CH_3)(MgJ) \xrightarrow[-MgJ_2]{+CH_3J} (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot N(CH_3)_2.$$

Dem widerspricht aber, daß neben unverändertem Imid das tertiäre Amin das einzige Rk.-Prod. ist. Es hat sich vielmehr ergeben, daß das Imid als solches nicht mit CH_3MgJ reagiert, sondern erst nach Übergang in das Jodmethylat:

$$(C_6H_5)_2C:N\cdot CH_3 \xrightarrow{+CH_3J} (C_6H_5)_2C:N(CH_3)_2J \xrightarrow{+CH_3MgJ}$$
$$(C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot N(CH_3)_2(MgJ)J \xrightarrow{-MgJ_2} (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot N(CH_3)_2\,.$$

In der Tat liefert Benzophenonmethylimid ein recht stabiles *Jodmethylat* u. dieses mit CH_3MgJ sehr glatt das gewünschte tertiäre Amin, $Kp._{17}$ 167—168°, Prismen aus A., F. 44—44,5°. Letzteres zerfällt mit sd. Acetanhydrid in *asymm. Diphenyläthylen* u. *Acetdimethylamid*, mit CH_3J (am besten in w. CH_3OH) in ersteres, *Tetramethylammoniumjodid* u. das *Hydrojodid der Ausgangsbase*:

$$(C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot N(CH_3)_2 + (CH_3\cdot CO)_2O = (C_6H_5)_2C:CH_2 +$$
$$CH_3\cdot CON(CH_3)_2 + CH_3\cdot CO_2H$$

$$2(C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot N(CH_3)_2 + 2CH_3J = (C_6H_5)_2C:CH_2 + (CH_3)_4NJ + (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot N(CH_3)_2,HJ.$$

Diese Spaltungen sind beweisend für die Konst. der Base. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 302—04.) LINDENBAUM.

Hla Baw, *Über die Verwendung des Leukotrops als Benzylierungsmittel.* Vf. zeigt an einigen Phenolen die Brauchbarkeit des *Leukotrops* (Phenylbenzyldimethylammoniumchlorid) sowie seines *p-* u. *m-Nitroderiv.* als Benzylierungsmittel. Das m-Nitroderiv. ist neu u. bildet sich leichter als die p-Verb. (vgl. PEACOCK, Journ. Chem. Soc. London **127**. 2179; C. **1926**. I. 626). Bei der Benzylierung der Phenole kann man statt NaOH auch Soda verwenden. Nitrophenole benzylieren sich viel schwerer als Phenol. Salicylsäure wird nicht angegriffen. — *m-Nitrobenzylphenyldimethylammoniumchlorid*, $C_{15}H_{17}O_2N_2Cl$. Aus Dimethylanilin u. m-Nitrobenzylchlorid. F. 144°. — *α-Naphthylbenzyläther*, $C_{17}H_{14}O$. Aus α-Naphthol u. Leukotrop in sd. Sodalsg. (4 Stdn.), mit Bzl. extrahieren, Bzl.-Lsg. mit NaOH, dann HCl (1 : 1) waschen. Krystalle aus A., F. 74,5—75°, nicht 61° (v. BRAUN u. REICH, LIEBIGS Ann. **445**. 233; C. **1926**. I. 1178). — *Phenyl-p-nitrobenzyläther.* Aus Phenol u. p-Nitroleukotrop in sd. verd. NaOH. Weiter wie oben. Aus A., F. 91°. — *Phenylbenzyläther*, F. 39°. — *o-Kresylbenzyläther*, Kp. 284°. — *m-Kresylbenzyläther*, F. 43°. — *p-Kresylbenzyläther*, F. 40°. — *β-Naphthylbenzyläther*, F. 99—100°. — *o-Chlorphenylbenzyläther*, $C_{13}H_{11}OCl$, Kp. 296°. — *m-Chlorphenylbenzyläther*, $C_{13}H_{11}OCl$, Krystalle aus A., F. 59°. — *p-Chlorphenylbenzyläther*, $C_{13}H_{11}OCl$, Krystalle aus A., F. 71°. — *2,4-Dichlorphenylbenzyläther*, $C_{13}H_{10}OCl_2$, Krystalle aus A., F. 60°. — *p-Nitrophenylbenzyläther*, F. 106°. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **3**. 101—04. Rangoon, Univ.) LINDENBAUM.

V. Veselý und **L. K. Chudožilov**, *Über die Darstellung der isocyclischen Bromnitronaphthaline durch Dehydrierung der entsprechenden Tetralinderivate.* Während sich Dinitrotetraline mit Brom glatt zu den entsprechenden Naphthalinen dehydrieren lassen, versagt diese Methode beim Trinitrotetralin, läßt sich jedoch bei Nitrobromtetralinen u. Dinitrobromtetralinen wieder glatt durchführen. Ausgangsmaterialien: Bromnitrotetraline wurden aus den entsprechenden Nitroaminen (über die Diazoverbb.) dargestellt, diese wiederum nach der Methode von SCHROETER (LIEBIGS Ann. **426**. 60; C. **1922**. I. 556) mit Ausnahme des 5-Amino-6-nitrotetralins, welches aus dem Dinitrotetralin unter Druckeinw. von NH_3 gewonnen wurde. Die beiden Aminotetraline wurden durch selektive Red. einer Mischung von 5- u. 6-Nitrotetralin dargestellt nach MORGAN, MICKLETHWAIT u. WINFIELD (Journ. Chem. Soc. London **87**. 747 [1905]) wobei einige Angaben korrigiert wurden. Weiter ist der Einfluß der Nitrogruppe auf die Reaktionsfähigkeit des Broms in den besprochenen Verbb. untersucht worden. Dehydrierung: Die Tetraline wurden auf einem sd. Wasserbade tropfenweise mit Brom versetzt, dann auf dem Ölbad 1 Stde. lang bis 200° erhitzt u. später aus A. krystallisiert.

Versuche: *6-Brom-5-nitrotetralin*, $C_{10}H_{10}O_2NBr$, F. 101—102°. Hieraus *1-Nitro-2-bromnaphthalin*, F. 99—100°. — *5-Amino-6-nitrotetralin*, aus Dinitro-5,6-tetralin u. NH_3, F. 87—88°. Hieraus über die Diazoverb. *5-Brom-6-nitrotetralin*, $C_{10}H_{10}O_2NBr$, gelbe Krystalle, ll. in A., F. 50—51,5°. — *5-Brom-6-nitronaphthalin*, $C_{10}H_6O_2NBr$, F. 98—99°. — *6-Brom-7-nitrotetralin*, $C_{10}H_{10}O_2NBr$, aus CH_3OH, F. 50 bis 51°. — *6-Brom-7-nitronaphthalin*, $C_{10}H_6O_2NBr$, bräunliche Krystalle, ll. in A., F. 82—83°. — *5-Brom-7-nitrotetralin*, $C_{10}H_{10}O_2NBr$, braune Krystalle, aus A., F. 106 bis 106,5°. — *5-Brom-7-nitronaphthalin*, $C_{10}H_6O_2NBr$, F. 128—129°. — *5-Nitro-7-bromtetralin*, $C_{10}H_{10}O_2NBr$, ll. in A. u. h. Essigsäureanhydrid, F. 76—76,5°. — *5-Nitro-7-bromnaphthalin*, $C_{10}H_6O_2NBr$, F. 97—98°. — *5-Nitro-8-bromtetralin*, $C_{10}H_{10}O_2NBr$, aus CH_3OH, F. 68—69°. — *5-Brom-6,8-dinitrotetralin*, $C_{10}H_9O_4N_2Br$, aus 5-Acetamino-6,8-dinitrotetralin, aus A., F. 91°. — *1-Brom-2,4-dinitronaphthalin*, wl. in A., F. 151 bis 152°. — *6-Brom-5,7-dinitrotetralin*, aus 6-Acetamino-5,7-dinitrotetralin sowie aus

5-Nitro-6-bromtetralin, $C_{10}H_9O_4N_2Br$. F. 135—136°. — *2-Brom-1,3-dinitronaphthalin,* F. 183—184°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1436—44. 1925.) STUHLMANN.

V. Veselý und **I. Pastak**, *Über die Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome der Methylgruppe im 1-Methyl-2,4-dinitronaphthalin.* Eine Unters. über die bekannte Erscheinung, daß „negative" Gruppen reaktivierenden Einfluß auf benachbarte CH_3-Gruppen, Cl-Atome etc. ausüben. Beim Naphthalin ist es vornehmlich das Cl-Atom im 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin, welches besonders beweglich ist. Etwas Analoges wurde gefunden für die Reaktionsfähigkeit der CH_3-Gruppe im *1-Methyl-2,4-dinitronaphthalin.*

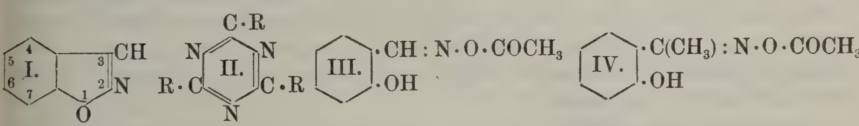
I $C_6H_4<$ $C\cdot CH(COCH_3)(COOC_2H_5) : CNO_2$
$C\cdot(NO_2)$ ———————— CH

V e r s u c h e. *1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin,* Darst. nach ULLMANN u. BRUCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3932 [1908]), reagiert glatt mit Na-Acetessigester unter B. von *2,4-Dinitronaphthyl-1-acetessigester,* $C_{16}H_{14}O_7N_2$ (I), ll. in Ä., F. 131°. Ließ sich nicht in die 2,4-Dinitronaphthyl-1-essigsäure überführen. — *2,4-Di-nitronaphthyl-1-aceton,* $C_{13}H_{10}O_5N_2$, aus **I** mit verd. H_2SO_4, aus Eg. F. 161°. — *2,4-Dinitronaphthyl-1-malonester,* $C_{17}H_{16}O_8N_2$, dargestellt nach der Methode von BORSCHE u. RANTSCHEFF (LIEBIGS Ann. **379**. 180 [1911]). Honigfarbene Krystalle, F. 107—108°. — Hieraus mit sd. verd. H_2SO_4 in Eg. die *2,4-Dinitronaphthyl-1-essigsäure,* $C_{12}H_8O_6N_2$, gelbliche Krystalle, F. wahrscheinlich höher als 211°, welche sehr leicht CO_2 abgibt. Außer durch Erhitzen über den F. geschieht das auch durch Befeuchten mit Pyridin u. ergibt *2,4-Di-nitro-1-methylnaphthalin,* aus A. F. 161°. — *2,4-Dinitronaphthyl-1-essigsäureäthylester,* $C_{14}H_{12}O_6N_2$, entsteht als Nebenprod. bei der Krystallisation des Malonesterderiv., rote Krystalle, F. 128°. — *2,4-Dinitro-1-naphthaldehyd,* aus 1-Methyl-2,4-dinitronaphthalin u. Nitrosodimethylanilin u. Verseifen des Zwischenprod. vom F. 168° (vgl. LOWY, Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 341; C. **1921**. I. 895). Gelbe Krystalle, aus Bzl., F. 156°. Lichtempfindlich. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1444—50. 1925. Brünn, Techn. Hochschule.) STUHLMANN.

George S. Eadie und **Andrew Hunter**, *Die tatsächlichen Dissoziationskonstanten von Kreatin und Kreatinin.* Bei potentiometr. Titration mit HCl ergibt sich, daß die Dissoziationskonstante von Kreatin mit $9{,}6\cdot10^{-12}$, von Kreatinin mit $6{,}3—10^{-10}$ anzusetzen ist. Damit werden die Werte von HAHN u. BARKAN (Ztschr. f. Biologie **72**. 25; C. **1921**. I. 240) in der Größenordnung bestätigt. WOODS (Journ. Chem. Soc. London **83**. 568 [1903]. Angaben sind scheinbar durch unreines Material bedingt. (Journ. Biol. Chem. **67**. 237—44. Toronto, Dep. of Biochem. Univ.) OPPENHEIMER.

Hans Lindemann und **Hans Thiele**, *Zur Chemie des α,β-Benzisoxazols.* (Vgl. LINDEMANN u. MÜHLHAUS, LIEBIGS Ann. **446**. 1; C. **1926**. I. 1183.) Nach V. MEYER erhält man bekanntlich durch Abspaltung von HHal aus o-Halogenbenzophenonoximen mittels Alkalien 3-Arylderivv. des *α,β-Benzisoxazols* oder *Indoxazens* (I.). Dagegen liefern o-Halogenbenzaldoxime keine Indoxazene, sondern die isomeren o-Cyanphenole. Da nun Indoxazene mit freier Stellung 3 alkaliunbeständig sind (l. c.), sahen sich Vff. veranlaßt, die Verss. von MEYER mit dem *5-Nitro-2-chlorbenzaldoxim* zu wiederholen, mußten indessen feststellen, daß unter keinen Bedingungen (z. B. mit nur 1 Mol. Alkali, mit Na-Acetat, NH_3, Ag_2O) 5-Nitroindoxazen, sondern entweder unverändertes Oxim oder *5-Nitro-2-oxybenzonitril* erhalten wird. — Bzgl. dieser letzteren Verb. ist zu bemerken, worauf schon MEISENHEIMER, ZIMMERMANN u. V. KUMMER (LIEBIGS Ann. **446**. 224; C. **1926**. I. 1992) hingewiesen haben, daß sie nach dem Schmelzen wiedererstarrt u. dann nochmals bedeutend höher schm. Die Erscheinung beruht wohl auf Polymerisation zu einem *Triazin* (nach II.) u. wurde auch am *3,5-Dibrom-2-oxybenzonitril* festgestellt. — Da nun auch das Verf. von LINDEMANN u. MÜHLHAUS nur auf o-Oxyaldehyde mit Substituenten in der zweiten o-Stellung zum OH anwendbar

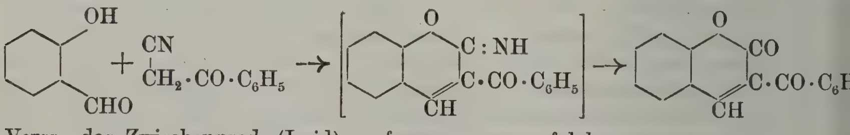
ist, haben Vff. nach einem allgemeineren Darstellungsverf. für Indoxazene gesucht. Verss. mit dem *3,5-Dibromsalicylaldoxim* zeigten, daß Ringschluß durch intramolekulare H_2O-Abspaltung ausgeschlossen ist. Milde Acetylierung dieses Oxims greift zunächst die Oximgruppe an. Das erhaltene *Monoacetat* spaltet beim Erhitzen über den F. stürm. Essigsäure ab, liefert aber dabei wieder das Oxynitril, was allerdings zu erwarten war, da 5,7-Dibromindoxazen sich schon beim Schmelzen (141°) isomerisiert (l. c.). Um die Essigsäureabspaltung unter möglichst gelinden Bedingungen vornehmen zu können, haben Vff. die Rk. auf das *Monoacetat des Salicylaldoxims* (III.) selbst übertragen. Unter at-Druck entstehen zwar auch hier Salicylsäurenitril u. sein Polymerisationsprod. Dagegen erhält man im Vakuum recht glatt *Indoxazen* (I.), welches übrigens zweifellos ident. ist mit der schon von CONDUCHÉ (Ann. Chim. et Phys. [8] **13**. 47 [1908]) auf anderem Wege erhaltenen Verb., wie der Vergleich der Konstanten zeigt (vgl. dazu auch v. AUWERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 462; C. **1924**. I. 2365). I. läßt sich leicht zum *5-Nitroderiv.* nitrieren. Beide Indoxazene besitzen die typ. Eigenschaft, sich durch Alkali oder Hitze in die Oxynitrile umzulagern. — Erfolgreich war das neue Verf. auch bei den *Acetoximen des o-Oxyacetophenons* (IV.) u. *3-Methyl-6-oxyacetophenons* (nach IV.). Man erhält so die einfachen *3-Alkylindoxazene*, von denen bisher nur einige Nitroderivv. bekannt waren. Das *3-Methylindoxazen* ist deutlich verschieden vom isomeren C-Methylanthranil (v. AUWERS, l. c.) sowohl durch seine Unfähigkeit zur B. von Indigo als auch durch die spektrochem. Konstanten. Von den in 3 nicht besetzten Indoxazenen unterscheidet sich das 3-Methylderiv. durch seine Beständigkeit gegen Alkalien, was durchaus verständlich ist, da LINDEMANN u. MÜHLHAUS nachgewiesen haben, daß die Alkalilabilität auf der Wanderung des in 3 befindlichen H beruht. Diese Stabilitätsverhältnisse entsprechen ganz denen beim einfachen Isoxazol. — 3-Methylindoxazen liefert zwei NO_2-Derivv. Das eine ist wohl ident. mit dem von MEISENHEIMER u. Mitarbeitern (l. c.) beschriebenen *5-Nitroderiv.*, das andere wahrscheinlich das *7-Nitroderiv.*



Versuche. *5-Nitro-2-oxybenzonitril.* 1. Aus 5-Nitro-2-chlorbenzaldoxim mit 1 Mol. konz. wss. KOH in sd. A. (1/2 Stde.), mit HCl fällen. 2. Aus Salicylsäurenitril mit gleichen Teilen HNO_3 (D. 1,4) u. W., Rk. durch Erwärmen einleiten. Trennung von Dinitroderiv. durch k. Bzl. 3. Aus 5-Nitroindoxazen (vgl. unten) mit sd. 10%ig. NaOH. Braune Nadeln aus Bzl. oder W., F. 194°. — *2,4,6-Tri-[5-nitro-2-oxyphenyl]-1,3,5-triazin*, $C_{21}H_{12}O_9N_6$ (nach II.). Aus dem vorigen durch Erhitzen über den F. Aus Nitrobenzol, krystallin., F. oberhalb 340°, swl., unl. in wss., l. in alkoh. oder aceton. Lauge u. in konz. H_2SO_4. — *2,4,6-Tri-[3,5-dibrom-2-oxyphenyl]-1,3,5-triazin*, $C_{21}H_9O_3N_3Br_6$. Aus 3,5-Dibromsalicylsäurenitril (LINDEMANN u. MÜHLHAUS). Gelbe Nadeln aus Anilin oder Nitrobenzol, F. 355°. Gibt mit wss. Lauge rote Salze, löst sich in konz. H_2SO_4, wird von konz. HNO_3 zers. — *3,5-Dibromsalicylaldoxim*, $C_7H_5O_2NBr_2$, aus Eg., F. 218—220°, l. in A., Eg., wl. in Bzl., unverändert l. auch in h. konz. H_2SO_4. — *Monoacetylderiv.*, $C_9H_7O_3NBr_2$. Mit Acetanhydrid bis zur Lsg. erwärmen oder in Eg. kochen. Nadeln aus CH_3OH, F. 146°. — *Diacetylderiv.*, $C_{11}H_9O_4NBr_2$. Mit Acetanhydrid + konz. H_2SO_4. Nadeln aus Bzl.-Bzn., F. 150°, l. in A., Eg., Bzl., unl. in wss. Alkali, leicht verseifbar. — *3,5-Dibrom-2-acetoxybenzonitril*, $C_9H_5O_2NBr_2$. Aus obigem Oxim mit sd. Acetanhydrid (2 Stdn.). Krystalle aus Eg., F. 85—87°, ll. in Bzl., h. Bzn., A., Eg., Chlf. — *2-Oxybenzaldehydacetoxim*, $C_9H_9O_3N$ (III.). Aus dem Oxim mit Acetanhydrid (Wasserbad, 5 Min.). Nadeln aus Leichtbzn., F. 75°, l. in k. Chlf., h. CH_3OH, A., Eg., Bzl., wl. in W., Bzn. — *Indoxazen*, C_7H_5ON (I.). Aus III. in einem

Bad von 120—130° im Vakuum, auf 100° erkalten lassen, im Vakuum dest., rektifiziere Aromat. riechende Fl., Kp.$_{14}$ 82—83°, D.$^{21}{}_4$ 1,1727, $n_D{}^{20}$ = 1,5570, E M_D = —0,5 mit Wasserdampf flüchtig, unverändert l. in konz. Säuren. Wird von Alkalien unt starker Erwärmung zu den Salzen des Salicylsäurenitrils gel. Mit 40%ig. KOH en steht ein Krystallbrei des K-Salzes. Dieselbe Umwandlung erleidet I. beim Erhitze bei hoher Temp. entsteht das Trimere II. — *5-Nitroderiv.*, $C_7H_4O_3N_2$. Aus I. m H_2SO_4-HNO_3 (D. 1,4) unter Kühlung. Nadeln aus A., F. 126°, meist l. Wird gegen 17 wieder fest u. schm. dann bei 194° (B. von 5-Nitro-2-oxybenzonitril). — *2-Oxyacet phenonacetoxim*, $C_{10}H_{11}O_3N$ (IV.). Durch Verrühren des Oxims (F. 117°) mit Ace anhydrid. Spieße aus Bzl., F. 146°, meist l. — *3-Methylindoxazen*, C_8H_7ON (nach I. Aus IV. in einem Bad von 160°, dann mit Dampf dest. u. im Vakuum fraktioniere Kp.$_{11}$ 92,5°, auch unter at-Druck destillierbar, D.$^{20}{}_4$ 1,1247, $n_D{}^{20}$ = 1,5483, E M_D = —0,11. Erstarrt in Eis zu Krystallen. Löst sich in konz. Säuren unter Erwärmun doch werden die Salze von W. hydrolysiert (Unterschied vom stark bas. 2-Methy benzoxazol). — *5-Nitroderiv.*, $C_8H_6O_3N_2$. Mit KNO_3 in konz. H_2SO_4 (Kühlung), Ro prod. mit 10%ig. NaOH behandeln. Nadeln aus A., F. 128°. Aus der NaOH-Ls fällt HCl das *isomere Nitroderiv.*, blaßgelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 250°. — *5-Aminoderiv.*, $C_8H_8ON_2$. Aus dem vorigen mit $SnCl_2$ in h. konz. HCl über das i Nadeln krystallisierende Zinndoppelsalz. Nadeln aus W., F. 105°, ll. in Bzl., l. in vi sd. Bzn. oder h. W. Färbt sich an der Luft bräunlich. Hydrochlorid ll., Sulfat w *Acetylderiv.*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$, Krystalle aus Bzl., F. 156°, ll. in h. A., Eg., wl. in W., Bzl. — *[3-Methylindoxazen]-5-azo-1'-[naphthol-(2')]*, $C_{18}H_{13}O_2N_3$. Das vorige in verd. H_2SO diazotieren u. in alkal. β-Naphthollsg. gießen. Rote Nadeln aus Eg. — *3-Methyl- oxyacetophenonoxim*, Nadeln aus Bzl., F. 145°, l. in k. CH_3OH, A., sd. Bzl., viel sd. W ll. in Eg. *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{13}O_3N$ (nach IV.). Mit Acetanhydrid (Wasserbad, kurz Tafeln aus A., F. 114°, ll. in Bzl., h. A., Eg. — *3,5-Dimethylindoxazen*, C_9H_9ON (nach I. Aus der Acetylverb. im Bad von 120—130°, dann im Vakuum überdest. Kp.$_{13}$ 116 D.$^{20}{}_4$ 1,0949, $n_D{}^{20}$ = 1,5445, E M_D = +0,04, dem 3-Methylindoxazen ähnlich. Erstar in Eis nicht. — *7-Nitroderiv.*, $C_9H_8O_3N_2$. Mit H_2SO_4-HNO_3 (D. 1,4) unter stark Kühlung. Blaßgelbe Nadeln aus CH_3OH oder Bzn., F. 72°. (Liebigs Ann. **44** 63—81. Braunschweig, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

Subimal Chandra Ghosal, *Über die Kondensation von aromatischen o-Oxyaldehyd mit ω-Cyanacetophenon.* Diese Kondensationen wurden ausgeführt, um in bekannt Weise zu CN-substituierten Benzopyryliumderivv. zu gelangen. Es zeigte sich jedoc daß das CN reaktionsfähiger ist als das CO u. daher *3-Benzoylcumarin* u. seine Deriv entstehen:



Verss., das Zwischenprod. (Imid) zu fassen, waren erfolglos.

V e r s u c h e. *3-Benzoylcumarin*, $C_{16}H_{10}O_3$. Lsg. von Salicylaldehyd u. ω-Cya acetophenon in Eg. bei 0° ca. 4 Stdn. mit HCl-Gas behandeln, am anderen Tag in W gießen. Filtrat vom Harz scheidet Nadeln aus. Das Harz liefert mit verd. A. weite Mengen. Aus A., F. 138°. *Phenylhydrazon*, $C_{22}H_{16}O_2N_2$, aus A., gelb, krystalli F. 95—100° (Zers.). — *6-Nitroderiv.*, $C_{16}H_9O_5N$. 1. Aus dem vorigen mit H_2SO_4-HN bei 0° (1/2 Stde.). 2. Aus 5-Nitrosalicylaldehyd wie oben. Hellgelbe Nadeln aus E oder A.-Aceton, F. 200°. — *8-Methylderiv.*, $C_{17}H_{12}O_3$. Aus o-Homosalicylaldehy Gefiederte Nadeln aus verd. Aceton, F. 126°. *Phenylhydrazon*, aus A., gelb, krystalli Zers. bei 106—110°. — *6-Methylderiv.*, $C_{17}H_{12}O_3$. Aus p-Homosalicylaldehyd. Nade aus A., F. 174°. — *7-Methylderiv.*, $C_{17}H_{12}O_3$. Aus m-Homosalicylaldehyd. Nade

aus A., F. 142°. *Phenylhydrazon*, aus A., gelb, krystallin., Zers. bei 115—120°. — *7-Oxyderiv.*, $C_{16}H_{10}O_4$. Aus *β*-Resorcylaldehyd. Ausbeute sehr gering. Nadeln us A., F. 241°. *Acetylderiv.*, $C_{18}H_{12}O_5$, Nadeln aus A., F. 172°. — *3-Benzoyl-α-naphthocumarin*, $C_{20}H_{12}O_3$. Aus Naphthol-(1)-aldehyd-(2). Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 215° (vgl. BARTSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1974 [1903]). (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **3**. 105—09. Calcutta, Presidency College.) LINDENBAUM.

Yuzo Sendju, *Das Verhalten der Nicotinursäure zur Pikrinsäure und Pikrolonsäure.* Die nach Verfüttern von Nicotin aus Hundeharn isolierte Nicotinursäure bildet ein Pikrat u. ein Pikrolonat, welche durch verd. H_2SO_4 in die Komponenten zerlegt werden. *Pikrat der Nicotinursäure*, $C_8H_8O_3N_2, C_6H_3O_7N_3$, goldgelbe feine Nadeln aus der konz. wss. Lsg. mit alkoh. Pikrinsäurelsg., F. 167° (unkorr.), wl. in W., l. in A. 1 : 280, l. in Ä. 1 : 12 500. — *Pikrolonat der Nicotinursäure*, $C_8H_8O_3N_2$, $C_{10}H_8O_5N_4$, analog dem vorigen gebildet, schwefelgelbe feine Nadeln, F. 196° (unkorr.), l. in W. bei Zimmertemp. 1 : 819, l. in A. 1 : 694, l. in Ä. 1 : 25 000. (Journ. Biochemistry **6**. 161—62. Nagasaki, Medizin.-chem. Inst.) HESSE.

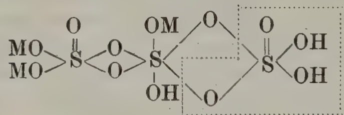
Jamuna Datt Tewari und **Sikhibhushan Dutt**, *Über Farbstoffe aus β-Phenylpyridindicarbonsäure.* (Vgl. DUTT, Journ. Chem. Soc. London **123**. 225; C. **1923**. I. 1231.) Aus den von der Chinolinsäure aus dargestellten phthaleinartigen Farbstoffen hat GHOSH (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1102; C. **1920**. I. 894) gefolgert, daß ein ringständiger N den Farbton aufhellt. Quantitative Verss. an Absorptionsspektren (noch nicht veröffentlicht) scheinen jedoch zu dem entgegengesetzten Resultat zu führen. Um Gewißheit zu erlangen, haben Vff. die *β-Phenylpyridindicarbonsäure* mit Phenolen u. aromat. Aminen zu phthaleinartigen Farbstoffen mit der Gruppe $\begin{matrix} C_{11}H_7N \\ | \\ CO—O \end{matrix}\!\!>\!C\!<$ kondensiert, welche sich von den l. c. beschriebenen Dipheneinen nur durch ein N-Atom im Ring unterscheiden. Dieselben sind zwar den Dipheneinen ähnlich, aber in der Tat viel tieffarbiger als diese.

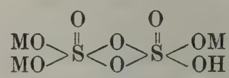
Versuche. *Phenol-β-phenylpyridindicarboxylein*, $C_{25}H_{17}O_4N$. Aus 1 Mol. Säure, 2,2 Moll. Phenol u. 1,2 Moll. $SnCl_4$ (100—110°, 16 Stdn.), dann in W., mit Dampf dest., Rückstand mit verd. NH_4OH extrahieren, mit Säure fällen. Weiß, krystallin., färbt sich bei 250° dunkel, schm. nicht bei 305°. Alkal. Lsg. schön rot. — *Resorcin-β-phenylpyridindicarboxylein*, $C_{25}H_{15}O_5N$. Mit einigen Tropfen H_2SO_4 (180—200°, 1 Stde.), mit A. extrahieren, mit W. fällen. Nach Umfällen aus alkal. Lsg. gelblichbraunes Pulver, F. 200° (Zers.) nach Sinterung bei 186°. Alkal. Lsg. orangerot, hellgrün fluorescierend. — *Brenzcatechin-β-phenylpyridindicarboxylein*, $C_{25}H_{15}O_5N$. Mit $SnCl_4$ (100—110°, 3 Stdn.). Aus A. + W., farblos, krystallin., schm. nicht bei 310°. Alkal. Lsg. grün, vergänglich. — *Phloroglucin-β-phenylpyridindicarboxylein*, $C_{25}H_{15}O_7N$. Mit H_2SO_4 bei 150—170°. Hellgelb, krystallin., schm. nicht bei 280°. Alkal. Lsg. orangerot. — *Oxyhydrochinon-β-phenylpyridindicarboxylein*, $C_{25}H_{15}O_7N$. Mit H_2SO_4 bei 180—200°. Hellbraunes Pulver, F. 228—230° (Zers.). Alkal. Lsg. schön rot. — *N-Dimethyl-m-aminophenol-β-phenylpyridindicarboxylein*, $C_{29}H_{25}O_3N_3$. Mit H_2SO_4 (160 bis 170°, 2 Stdn.). Nach Umfällen aus verd. HCl + Soda rötlich violettes, krystallin. Pulver, F. 193°, meist l., auch in verd. Säuren. Lsgg. schön rot, braun fluorescierend. — *m-Phenylendiamin-β-phenylpyridindicarboxylein*, $C_{25}H_{18}O_2N_4$. Ohne Kondensationsmittel (180—190°, 3 Stdn.). Hellbraune Nadeln aus A., F. 154° (Zers.), meist l., auch in verd. Säuren. Lsgg. orangefarbig, grün fluorescierend. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **3**. 161—65. Allahabad, Univ.) LINDENBAUM.

Horace Barratt Dunnicliff und **Suchdev Singh**, *Über die Einwirkung organischer Verbindungen auf saures Natriumsulfat.* (Vgl. DUNNICLIFF, Journ. Chem. Soc. London **123**. 731; C. **1923**. III. 184.) Es ist neuerdings gelungen, das *Na-Sesquisulfat*, $Na_3H(SO_4)_2$,

kontinuierlich in einem SOXHLET-App. mit absol. A. zu extrahieren, indem man der Druck derartig verminderte, daß der A. bei 45° kochte u. gleichzeitig einen langsamen Luftstrom durchsaugte. Nach 9 Tagen war der H_2SO_4-Gehalt nur um 0,18% gesunken. Ebenso verhält sich $(NH_4)_3H(SO_4)_2$. — Man kann die sauren Sulfate in 3 Klassen einteilen: 1. solche, die an Ä.-A. oder Ä. die gesamte H_2SO_4 abgeben: Li (Ag, Ba, Sr usw.); 2. solche, die an A. $^2/_3$ der H_2SO_4 abgeben, aber von Ä. nicht angegriffen werden: Na, NH_4; 3. solche, die von Ä.-A. oder Ä. nicht angegriffen werden: K, Rb, Cs. Der 1. Klasse erteilen Vff. Formel I. oder II., der 2. Klasse Formel III., in welcher die ab-

I. $\begin{matrix}MO\\MO\end{matrix}{>}SO_2,\ \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}{>}SO_2$ II. $\left[\begin{matrix}MO\\MO\end{matrix}{>}S{<}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right]SO_4$ V. $\begin{matrix}MO\\HO\end{matrix}{>}SO_2$

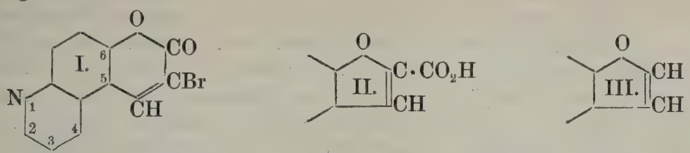
III. 

IV. 

spaltbare H_2SO_4 durch die punktierte Linie angedeutet ist. Diese unsymmetr. Formel wird deshalb gewählt, weil die Extraktion der festen Salze offenbar ohne Lsg. verläuft. Die Sesquisulfate würden demnach Formel IV. erhalten, die Salze der 3. Klasse schließlich Formel V. Die Formeln erklären auch, weshalb nur die Salze I. (II.) u. III. hygroskop. sind, indem sie wie die ebenfalls hygroskop. H_2SO_4 an einem S-Atom 2 OH enthalten. — Die übliche Angabe, daß saures Na-Sulfat in A. l. ist, ist unrichtig, da das Salz von A. nicht gel., sondern zers. wird. Saure Na-Sulfate mit mehr als 40,83% H_2SO_4 werden von Ä. in $NaHSO_4$ (empir. Formel) übergeführt. — Eine erneute Unters. des Gleichgewichts Na_2SO_4-H_2SO_4-A. hat ergeben, daß die in Ggw. von 20—40%ig. alkoh. H_2SO_4 vorliegenden festen Phasen der empir. Formel $NaHSO_4$ entsprechen. Diese Phasen nehmen sehr leicht gelatinöse Form an u. geben dann an Ä. — im Gegensatz zur pulverigen Form — langsam H_2SO_4 ab. — Auch andere organ. Substanzen entziehen dem sauren Na-Sulfat H_2SO_4. Verss. mit *CH_3OH, A., n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-* u. *Isoamylalkohol* zeigen, daß die zur Überführung von saurem in Sesquisulfat nötigen Alkoholmengen mit dem Gewicht des Alkyls steigen, u. zwar bis zu den Butylalkoholen genau im molekularen Verhältnis. *Benzylalkohol* für sich entzieht ebenfalls H_2SO_4, in Mischung mit Ä. jedoch nur unmerklich. *Acetessigester* u. *Borneol* wirken langsam. *Phenol, Hydrochinon, Resorcin* in Ä. sind unwirksam. Von Ketonen verhalten sich *Aceton* u. *Methyläthylketon* positiv. *Acetophenon* wirkt schwach, Benzophenon, Chinon, Campher sind unwirksam. *Pyridin* u. *Chinolin* geben gelatinöse Massen. Positiv verhalten sich also primäre u. sekundäre Alkohole u. Ketone $CH_3 \cdot CO \cdot X$, letztere um so schwächer, je schwerer X ist. — Es lag nun noch die Möglichkeit vor, daß die H_2SO_4-entziehenden Agenzien katalyt. wirken. Verss. mit wenig A. u. Aceton in Ä. haben jedoch gezeigt, daß dies nicht zutrifft. — Auffallend oft werden feste Phasen mit ca. 35 u. 28% H_2SO_4 angetroffen. — Vff. nehmen an, daß die Wrkg. der Agenzien auf der Ionisierung der Alkohole bezw. der Enolformen der Ketone beruht. Ä. vermindert sowohl die Ionisierung wie die Enolisierung, da die spezif. Leitfähigkeit von A. u. Aceton durch wachsende Mengen Ä. immer mehr herabgedrückt wird (Tabellen im Original). Übrigens ist die H_2SO_4-entziehende Wrkg. des Acetons trotz größerer Leitfähigkeit geringer als die des A. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **3**. 91—100. Lahore, Government College.) LINDENBAUM.

Biman Bihari Dey und **Tiruvenkata Rajendra Seshadri**, *Über Chinolinobrompyrone und ihre Überführung in Chinolinofurane.* Die Bromierung von Chinolinopyronen verläuft nicht glatt. Man gelangt aber zu *Chinolinobrompyronen* vom Typus I. leicht, wenn man Bromnitro- bezw. Bromaminocumarine (DEY u. ROW, Journ. Chem. Soc. London **123**. 3379; C. **1924**. I. 661) den bekannten Chinolinsynthesen unterwirft. Der Pyridinring in I. ist hydrierbar. Die Verbb. I. werden als α-Bromcumarine

durch Alkali in bekannter Weise in die *Cumarilsäuren* II. übergeführt, u. diese liefern durch Eliminierung des CO_2H die *Chinolinofurane* III. von ausgesprochen bas. Charakter u. großer Stabilität.



Versuche. *Chinolino-6,5-α-3-brompyron*, $C_{12}H_6O_2NBr$ (I.). Aus 3-Brom-6-nitrocumarin, Glycerin u. H_2SO_4 (erst 140°, später 170—180°, 6 Stdn.), mit W. auskochen, Lsg. mit Soda fällen. Nadeln aus Chlf. oder Pyridin, F. 236—237°, unl. in Ä., Bzl., swl. in A. *Sulfat, Hydrochlorid* u. *Nitrat*, Nadeln, fallen aus den Lsgg. in 4-n. Säure aus. *Oxalat*, lange Fasern. *Pikrat*, gelbe Prismen, F. 255°. *Dichromat*, Prismen, wl. *Ferrocyanid*, hellgelbe Platten. *$HgCl_2$-Salz*, Nadeln. *HgJ_2-Salz*, gelbe Pyramiden. *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_7O_2NBr)_2PtCl_6$, hellgelbe Nadeln. *Jodmethylat*; mit CH_3J u. etwas CH_3OH (Rohr, 140°); tiefgelbe Platten aus W., F. 252° (Zers.); zerfällt in sd. wss. Lsg. in die Komponenten. — *1,2,3,4-Tetrahydrochinolino-6,5-α-3-brompyron*, $C_{12}H_{10}O_2NBr$. Mit Sn u. HCl (1 : 1) 6 Stdn. kochen, Sn entfernen, mit NH_4OH fällen. Goldgelbe Platten aus A., F. 174°. *Hydrochlorid*, Nadeln. *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_{11}O_2NBr)_2PtCl_6$, gelbe Nadeln. *Nitrosoderiv.*, rhomb. Platten aus A., F. 195 bis 196° (Zers.). — *Chinolino-6,5-furan-α-carbonsäure*, $C_{12}H_7O_3N$ (II.). Aus I. mit konz. KOH in sd. A. (4 Stdn.), mit W. verd., neutralisieren. Nadeln aus W. oder A., schm. nicht unter 300°, wl., von amphoterem Charakter. Gibt mit w. H_2SO_4 die Farbrkk. der Benzofuranverbb. *Ag-Salz*, $C_{12}H_6O_3NAg$, gelatinös. *Äthylester*; mit HCl-Gas in A.; Nadeln aus verd. A., F. 133°. — *Chinolino-6,5-furan*, $C_{11}H_7ON$ (III.). Aus II. mit Natronkalk bei dunkler Rotglut. Platten aus A., F. 85°, meist ll. mit hellblauer Fluorescenz, auch zl. in sd. W. Wird aus den hellgrünen Lsgg. in verd. Säuren durch NH_4OH gefällt. H_2SO_4-Lsg. k. violett, w. blau. *Pikrat*, hellgelbe Prismen, F. 221°. *Dichromat*, rote Rhomboeder, F. 149° (Zers.). *$HgCl_2$-Salz*, Platten. *HgJ_2-Salz*, Nadeln. *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_8ON)_2PtCl_6$, gelbe Nadeln. *Jodmethylat*, $C_{12}H_{10}ONJ$; mit CH_3J u. etwas A. (Rohr ,100°); gelbe Prismen, F. 284° (Zers.), ll. in W. u. w. A.; wird von sd. W. nicht zers. — *3-Brom-6-aminocumarin*, $C_9H_6O_2NBr$. Aus dem Nitroderiv. mit Fe u. Essigsäure bei 100°. Hellrote Nadeln aus A., F. 192—193°. — *2-Methylchinolino-6,5-α-3-brompyron*, $C_{13}H_8O_2NBr$ (nach I.). Aus dem vorigen, Paraldehyd u. konz. HCl, nach Stehen über Nacht 2 Stdn. auf 130° erhitzen, mit sd. W. extrahieren, Lsg. mit Soda fällen. Nach Umfällen aus verd. HCl Rhomboeder aus Pyridin oder Chlf., F. 243° (Zers.), wl. in A. *Hydrochlorid, Nitrat* u. *Sulfat*, Nadeln, wl. in W. *Pikrat*, hellgelbe Prismen, F. 210°. *Dichromat*, tiefgelbe Nadeln. *$HgCl_2$-Salz*, seidige Nadeln. *HgJ_2-Salz*, gelbe Nadeln. *Ferrocyanid*, gelbe Nadeln. *Chloroplatinat*, $(C_{13}H_9O_2NBr)_2PtCl_6$, gelbe Nadelbüschel. *Jodmethylat*, gelbe Platten aus W., F. 285° (Zers.), unl. außer in W.; wird von sd. W. zerlegt. — *1,2,3,4-Tetrahydroderiv.*, $C_{13}H_{12}O_2NBr$, rhomb. Platten aus A., F. 162—163°. *Hydrochlorid*, Nadeln. *Chloroplatinat*, gelbe Nadeln. *Nitrosoderiv.*, Nadeln aus A., F. 179°. — *2-Methylchinolino-6,5-furan-α-carbonsäure*, Nadeln aus W. oder A., schm. nicht unter 300°. *Ag-Salz*, $C_{13}H_8O_3NAg$, Flocken. *Äthylester*, Nadeln aus verd. A., F. 107°. — *2-Methylchinolino-6,5-furan*, $C_{12}H_9ON$, Würfel, F. 84—85°, dem obigen Furan ähnlich. *Hydrochlorid, Sulfat, Nitrat*, ll. in W. (schwach grün). *Pikrat*, gelbe Prismen, F. 198°. *Dichromat*, rote Nadeln, F. 152° (Zers.). *Ferrocyanid*, hellgelbe Platten. *$HgCl_2$-Salz*, Nadeln. *HgJ_2-Salz*, hellgelbe Nadeln. *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_{10}ON)_2PtCl_6$, gelbe Nadeln. *Jodmethylat*, $C_{13}H_{12}ONJ$, hellgelbe Nadeln aus verd. A., F. 256° (Zers.). Lsgg. in W. u. A. hellgrün. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **3**. 166—76. Madras, Presidency College.) Lindenbaum.

Prafulla Chandra Rây und **Kshitish Chandra Bose-Rây**, *Über Triäthylentrisulfid und 1,4-Dithian.* (Vgl. RÂY, Journ. Chem. Soc. London **121**. 1279; C. **1922**. III. 1370.) Das l.c. beschriebene *Triäthylentrisulfid* soll nach BENNETT u. BERRY (Journ. Chem. Soc. London **127**. 910; C. **1925**. II. 185) mit *1,4-Dithian* ident. sein. Vff. fanden allerdings ebenfalls, daß nach ihrem Verf. u. nach dem von V. MEYER dargestellte Präparate die gleichen Eigenschaften haben. Das Mol.-Gew. in Bzl. wurde zu 119,5, also stimmend auf $(C_2H_4)_2S_2$, gefunden. Trotzdem halten Vff. an der früheren Formel fest. Schon l. c. war gezeigt worden, daß der Komplex $(C_2H_4)_3S_3$ unter Umständen C_2H_4S verlieren kann. Außerdem kann die B. der Salze $(C_2H_4)_3S_2$, $PtCl_3$ u. $(C_2H_4)_3S_3$, $PtCl_4$ nur erklärt werden, wenn man Polymerisation im Sinne des Schemas $3\,(C_2H_4)_2S_2 \longrightarrow 2\,(C_2H_4)_3S_3$ annimmt. Neuerdings fanden Vff., daß sich das Salz $(C_2H_4)_3S_2$, $PtCl_3$ auch bildet, wenn man Dithian mit wss. $PtCl_4$-Lsg. erhitzt u. die Gefäßwände mit einem Glasstab kratzt. Die Formel $(C_2H_4)_3S_3$ für das Sulfid ist damit bewiesen. Die Abspaltung von S aus Sulfiden bei Belastung mit einem schweren Mol. wie $PtCl_4$ ist übrigens nicht neu. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **3**. 73—74.) LB.

Prafulla Chandra Rây und **Kshitish Chandra Bose-Rây**, *Über langkettige Schwefelverbindungen.* Wenn man nach V. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 3263 [1886]) zu einer Lsg. von 1 Mol. Dithioäthylenglykol u. 1 Mol. $NaOC_2H_5$ in 50 Teilen A. unter Kühlung 1 Mol. $C_2H_4Br_2$ tropfen läßt, so entsteht nur *1,4-Dithian.* Nimmt man aber weniger A. u. gießt das $C_2H_4Br_2$ bei Zimmertemp. auf einmal zu, so ist zwar Dithian ebenfalls das Hauptprod., aber außerdem erhält man eine wl. amorphe Substanz, welche V. MEYER für ein polymeres Dithian gehalten hat, obwohl sie, wie Vff. fanden, Br enthält. Man wäscht mit Bzl., A., W., trocknet, kocht mit Bzl. aus u. löst in h. Nitrobenzol. Beim Erkalten erhält man meist ein weißes Prod. vom F. 163°, das sich aus Naphthalin krystallin. ausscheidet u. auf die Formel $Br \cdot C_2H_4 \cdot [S \cdot C_2H_4]_{48} \cdot Br$ stimmt. In einem Falle wurde die amorphe Verb. $Br \cdot C_2H_4 \cdot [S \cdot C_2H_4]_{40} \cdot Br$, F. 170°, erhalten. Erstere Verb. gab in sd. $C_2H_4Br_2$ ungefähr das halbe Mol.-Gew. 1486, u. aus der Lsg. wurde nun die Verb. $Br \cdot C_2H_4 \cdot [S \cdot C_2H_4]_{24} \cdot Br$, F. 147°, isoliert. Es war also folgende Rk. eingetreten:

$$Br \cdot C_2H_4[S \cdot C_2H_4]_{48} \cdot Br + C_2H_4Br_2 = 2\,Br \cdot C_2H_4 \cdot [S \cdot C_2H_4]_{24} \cdot Br.$$

Das etwas zu niedrige Mol.-Gew. ist durch geringe Beimengung der Verb. $Br \cdot C_2H_4 \cdot [S \cdot C_2H_4]_{12} \cdot Br$, F. 100°, verursacht, welche aus der Mutterlauge durch A. fällbar ist u. sich in analoger Weise gebildet hat:

$$Br \cdot C_2H_4 \cdot [S \cdot C_2H_4]_{24} \cdot Br + C_2H_4Br_2 = 2\,Br \cdot C_2H_4 \cdot [S \cdot C_2H_4]_{12} \cdot Br.$$

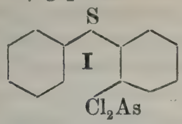
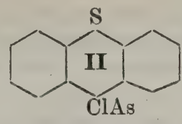
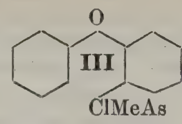
Darauf wurde die Rk. mit mehr $C_2H_4Br_2$ (1,5 Moll.) unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Verss., bei denen das $C_2H_4Br_2$ auf einmal ohne Kühlung zugesetzt wurde, lieferten außer reichlich Dithian 3 verschiedene Prodd., welche durch Umlösen aus Nitrobenzol gereinigt wurden: $Br \cdot C_2H_4 \cdot [S \cdot C_2H_4]_{26} \cdot Br$, F. 153° nach Sinterung bei 145°; $Br \cdot C_2H_4 \cdot [S \cdot C_2H_4]_{32} \cdot Br$, F. 157—159°; $Br \cdot C_2H_4 \cdot [S \cdot C_2H_4]_{48} \cdot Br$, F. 163°, ident. mit dem obigen. Bei Kühlung mit Eis u. Eintropfenlassen des $C_2H_4Br_2$ entstanden dagegen außer Dithian die Prodd. $Br \cdot C_2H_4 \cdot [S \cdot C_2H_4]_{10} \cdot Br$, F. 120°, l. in sd. Bzl., u. $Br \cdot C_2H_4[S \cdot C_2H_4]_{16} \cdot Br$, F. 162°, l. in h. Nitrobenzol. — Diese langkettigen Verbb. bilden sich also nach der allgemeinen Gleichung:

$$n\,C_2H_4(SNa)_2 + (n+1)\,C_2H_4Br_2 = Br \cdot C_2H_4 \cdot [S \cdot C_2H_4]2_n \cdot Br + 2\,n\,NaBr,$$

in welcher n eine gerade Zahl ist. — Werden die Verbb. im Rohr ca. 10° über ihren F. erhitzt, so zerfallen sie in Dithian u. einfachere bromierte Prodd. Sie brauchen also zu diesem Zweck nicht mit Phenol gekocht zu werden (MEYER). (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **3**. 75—80. Calcutta, Univ. Coll. of Science and Technol.) LINDENB.

Elwyn Roberts und **Eustace Ebenezer Turner**, *10-Chlorphenthiarsin und seine Bildungsweise aus o-Phenylthiophenyldichlorarsin.* Im Anschluß an eine frühere Arbeit (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2004; C. **1926**. I. 397) wurde *o-Phenylthiophenyldichlorarsin* (I) dargestellt u. seine Umwandlung in *10-Chlorphenthiarsin* (II) unter-

sucht. Ebenso wurden *o-Phenoxyphenyldichlorarsin* u. *o-Phenoxyphenylmethylchlorarsin* (III) geprüft.

Experimentelles: *o-Nitrodiphenylsulfid* wurde durch 2-std. Erhitzen von 1 Mol KOH in 5 ccm W., 1 Mol Thiophenol, 1 Mol o-Chlornitrobenzol u. 8 g Kupfer auf 170—185° erhalten; F. 79°, Kp.$_{15}$ 210°. *o-Aminodiphenylsulfid* entstand aus der Nitroverb. durch Red. mit Eisen, Ferrichlorid u. W. *o-Phenylthiophenylarsenige Säure*, $C_{12}H_{11}O_3SAs$, F. 192—194°, ll. in W., wurde zu *o-Phenylthiophenyldichlorarsin*, $C_{12}H_9Cl_2SAs$ (I), reduziert. *o-Phenylthiophenylarsenoxyd*, $C_{12}H_9OSAs$, rhomb. Krystalle, F. 187—189°. Wenn I im CO_2-Strom auf 200° erhitzt wurde, ließ es sich etwa zu 20% in *10-Chlorphenthiarsin*, $C_{12}H_8ClSAs$ (II), F. 129—130°, überführen. *o-Phenoxyphenylmethylchlorarsin*, $C_{13}H_{12}OClAs$ (III) wurde aus *o-Phenoxyphenyldichlorarsin* dargestellt u. bildete ein bräunlichgelbes Öl. Es wurde ebenfalls bei 200° im CO_2-Strom zers. Nach 24-std. Einw. wurde aus dem Zers.-Prod. eine geringe Menge *10-Jodphenoxarsin*, F. 144°, isoliert. — *10,10-Dimethylphenoxarsoniumjodid*, $C_{14}H_{14}OJAs$, aus 10-Chlorphenoxarsin nach dem Grignardverf. dargestellt, krystallisierte aus A. in Prismen u. schmolz bei 207°. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1207—10. London, Univ.) WINK.

Prafulla Kumar Bose, *Thiodiazine.* III. *Über Oxythiodiazine.* (II. vgl. Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **2**. 95; C. **1926**. I. 1197.) Gewisse *α-Halogenfettsäureester* kondensieren sich mit *Dithiocarbazinsäurebenzyl-* oder *-nitrobenzylester*, $NH_2 \cdot N : C(SH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot R$, in schwach alkal. Medium zu *Oxythiodiazinen* (I.). Mit den beiden α-Brombuttersäureestern gelang die Kondensation jedoch nicht. Die neuen Verbb. sind in Alkali l., aber lackmusneutral. — Auch *dithiocarbazinsaures K* reagiert mit Chloressigester wie vorst., doch konnte das erwartete Mercaptan II. nicht selbst, sondern nur in Form seines Disulfids isoliert werden. Die Red. des letzteren mit Al-Amalgam in Sodalsg. zu II. gelang ebenfalls nicht. — Mit Chloressigsäure liefert dithiocarbazinsaures K hauptsächlich das *1,3,4-Thiodiazolderiv.* III., welches RÂY, GUHA u. DAS (Journ. Chem. Soc. London **115**. 1309; C. **1920**. I. 682) aus 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiodiazol u. Chloressigsäure nicht erhalten konnten.

I. $\begin{matrix} NH \cdot N : C \cdot S \cdot CH_2 \cdot R' \\ HO \cdot C : CR \cdot S \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} NH \cdot N : C \cdot SH \\ HO \cdot C : CH \cdot S \end{matrix}$ III. $\begin{matrix} N — N \\ HS \cdot C \cdot S \cdot C \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$

Versuche. *2-Benzylmercapto-5-oxy-1,3,4-thiodiazin*, $C_{10}H_{10}ON_2S_2$ (I., R = H, R' = C_6H_5). Aus Dithiocarbazinsäurebenzylester (BUSCH, Journ. f. prakt. Ch. [2] **93**. 25; C. **1916**. I. 664; aus Xylol umkrystallisieren) u. Chloressigester in w. A. mit 1 Mol. alkoh. NH_3 oder mit Pyridin in sd. A., nach 1 Stde. mit W. fällen. Rhomb. Platten aus Bzl.-Lg., F. 123—124°, ll. außer in Lg. Aus der Lsg. in w. verd. NaOH krystallisieren Nadeln des *Na-Salzes*, hygroskop., sll. in A., Aceton. Das Benzoylderiv. konnte wegen großer Löslichkeit u. Zersetzlichkeit nicht rein erhalten werden. — *O-Methyläther*, $C_{11}H_{12}ON_2S_2$. Mit CH_3J u. 5%ig. wss. NaOH (Wasserbad). Dickes, hellbraunes, stark riechendes Öl. — *Dithiocarbazinsäure-o-nitrobenzylester*, $C_8H_9O_2N_3S_2$. Zur 0° k. Lsg. von N_2H_4-Hydrat in 10%ig. alkoh. KOH gibt man allmählich CS_2 (Temp. nicht über 25°), dann bei Zimmertemp. o-Nitrobenzylchlorid (Temp. nicht über 50°) u. fällt schließlich mit W. Hellgelbe Platten aus Bzl., F. 94°, ll. in A., Aceton, h. Bzl., wss. Alkali, fast unl. in Lg. — *2-[o-Nitrobenzyl]-mercapto-5-oxy-1,3,4-thiodiazin*, $C_{10}H_9O_3N_3S_2$ (I., R = H, R' = $C_6H_4 \cdot NO_2$). Aus dem vorigen wie oben. Nadeln aus Aceton u. W., F. 151°, wl. in A., Bzl. — *2-[p-Nitrobenzyl]-mercapto-5-oxy-1,3,4-thiodiazin*, $C_{10}H_9O_3N_3S_2$, Nadeln aus Aceton-Bzl., F. 173°, wl. in A., Bzl., ll. in Aceton, Pyridin. — *2-Benzylmercapto-5-oxy-6-methyl-1,3,4-thiodiazin*, $C_{11}H_{12}ON_2S_2$ (nach I.,

$R = CH_3$). Aus α-Brompropionsäureester. Krystalle aus Bzl.-Lg., F. 110—111°. — *2-Benzylmercapto-5-oxy-6-carbäthoxy-1,3,4-thiodiazin*, $C_{13}H_{14}O_3N_2S_2$ (nach I., $R = CO_2C_2H_5$). Aus Brommalonester. Nadeln aus Bzl., F. 116—117°. — *2-Mercapto-5-oxy-1,3,4-thiodiazindisulfid*, $C_6H_6O_2N_4S_4$ (nach II.). Man kondensiert wie oben N_2H_4 mit CS_2, gibt Chloressigester zu (Zimmertemp., 2 Stdn.) u. setzt das Filtrat der Luft aus. Hellgelbe Krystalle aus Bzl. oder A., F. 92°, ll. in Pyridin, Aceton, Eg., l. in h. W., unl. in PAe., ziemlich stark sauer, zers. Bicarbonat. Gibt mit $HgCl_2$ hellgelben, mit Pb-Acetat keinen Nd. Entfärbt J-Lsg. kaum. — *2-Mercapto-1,3,4-thiodiazol-5-thioglykolsäure*, $C_4H_4O_2N_2S_3$ (III.). N_2H_4 u. CS_2 kondensieren, Chloressigsäure zugeben (Zimmertemp., 2 Stdn.), Salzgemisch aus W. umkrystallisieren, getrocknetes Salz mit Bzl. extrahieren. Das *K-Salz*, $C_4H_3O_2N_2S_3K + H_2O$, bildet seidige Nadeln aus W. + wenig A., F. 252—253° (Zers.), meist unl., ll. in h. W. Die freie Säure bildet hellgelbe Platten aus W., F. 164°, ll. in A., Ä., Aceton, Eg., unl. in Bzl., Lg. — *Disulfid*, $C_8H_6O_4N_4S_6$. Mit J-Lsg. in W. Mkr. Nadeln aus viel A., F. 180° (Zers.). (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **3**. 148—54. Calcutta, Univ.) LINDENBAUM.

C. Chamié, *Über die durch Hydratation des Chininsulfats erzeugte Ionisation.* Ausführliche Schilderung früherer Verss. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 251. **177**. 181; C. **1923**. I. 1186. III. 1086) . (Journ. de Physique et le Radium [6] **7**. 204 bis 214. Paris, Inst. du Radium.) BIKERMAN.

Charles Dhéré und **Elphège Bois**, *Vergleichende Untersuchung der Fluorescenz einiger natürlicher und künstlicher Porphyrine.* (Vgl. DHÉRÉ, SCHNEIDER u. VAN DER BOM, C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 1356; C. **1925**. I. 670.) Vff. haben die früheren Unterss. auf einige natürliche u. künstliche Porphyrine ausgedehnt. Die Zahlen der folgenden Tabelle (λ in $\mu\mu$) beziehen sich auf Lsgg. 1 : ca. 50 000 in Pyridin.

	1. Maximum	2. Maximum	3. Maximum	Starke Bande	Achse
Protoporphyrin . . .	706—696	689—677	669—657	649,3—618,5	633,9
Uroporphyrin	696—688	678—669	660—651	638,5—615,4	626,9
Koproporphyrin . . .	696—686	677—666	657—646	638,5—610,3	624,4
Hämatoporphyrin . .	696—686	678—668	656—649	641,1—613,3	627,2
Mesoporphyrin . . .	694—684	677—666	656—646	639,8—608,3	624,0
Ätioporphyrin	693—684	677—668	656—645	637,1—610,3	623,7
Isoätioporphyrin . . .	693—683	677—666	656—646	637,1—610,3	623,7

Im Original sind auch die Photogramme der Fluorescenzspektren des Protoporphyrins u. Koproporphyrins wiedergegeben. Sämtliche Porphyrine besitzen ein in 4 Banden gerieftes Spektrum. Die geriefte Struktur tritt am wenigsten beim Protoporphyrin, sehr stark beim Koproporphyrin hervor. Ätioporphyrin kann ebenso gut aus Chlorophyll wie aus Hämoglobin dargestellt werden. — Auch die Spektren in 2-n. HCl u. n. NH_4OH wurden untersucht, soweit es die geringe Löslichkeit in Alkalien zuließ. Die Spektren in NH_4OH sind denen in Pyridin analog. — Die Feststellung von DHÉRÉ u. SOBOLEWSKI (C. r. soc. de biologie **63**. 511 [1911]), daß das vom Hämatoporphyrin ausgesandte Fluorescenzlicht in alkal. Lsg. röter ist als in saurer, wurde an vorliegenden Porphyrinen bestätigt. — Die Fluorescenzspektren der *Methylester* dieser Porphyrine (die Ätioporphyrine ausgenommen) in Chlf. bestehen ebenfalls aus 4 Banden, nur das des *Protoporphyrinmethylesters* aus 3 Banden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 321—23.) LINDENBAUM.

D. C. Carpenter, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration und der Temperatur auf die hydrolytische Spaltung von Casein.* Die hydrolyt. Spaltung von reinem Casein, gemessen durch die Best. von hydrolysiertem N, in wechselndem Milieu innerhalb von 3 u. 6 Tagen bei Tempp. von 5, 25, 40, u. 60° wird in graph. Darst. gezeigt. Bei Tempp. über 5° verläuft die Hydrolyse auf der sauren Seite des isoelektr. Punktes von Casein ($p_H = 4,6$) nach einer Rk. erster Ordnung bei gleichmäßigem p_H u. zeigt

im übrigen eine einfache Abhängigkeit von p_H. Auf der alkal. Seite sind die Beziehungen komplexer Natur. Der Kurvenverlauf läßt auf 2 Eiweißverbb. schließen, von denen die eine über pH 9 existiert u. leicht hydrolysiert wird, während die andere unterhalb p_H 9 vorliegt u. weniger prompt hydrolysabel ist. Bei 5° tritt Hydrolyse nur bei pH Werten > 10 nach 6 Tagen auf. (Hinweis auf die prakt. Bedeutung dieses Befunds). Die Best. des hydrolysierten Caseins geschah einmal durch Trichloressigsäurefällung oder mit Hilfe der Formoltitration. Aus den hierbei erhaltenen Werten wurde übrigens geschlossen, daß das Mol.-Gew. von Casein ein vielfaches von 2150 sein muß. (Journ. Biol. Chem. **67**. 647—52. Geneva, Chem. Lab. of the New York agricult. exp. stat.) OP.

E. Biochemie.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Paul Dahm, *Beziehungen der Sphagneen und einiger untergetauchter Wasserpflanzen zum Kalkcarbonat.* Unters. über den Einfluß des $CaCO_3$ auf Atmung u. Assimilation einiger Moose. (Jahrb. f. wiss. Botan. **65**. 314—51. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 646. Bonn, Univ. Botan. Inst. Ref. BORESCH.) OPPENHEIMER.

Karl Boshart, *Ein Beitrag zur Frage der Mangandüngung in der Blumenzucht.* Durch Beidüngung mit $MnSO_4$ neben Volldüngung wurde die Zahl der Blütentriebe von Maiglöckchen wesentlich gesteigert. (Ernährung d. Pflanze **22**. 194—96.) TRÉNEL.

F. Tallo und **C. Cassata**, *Einfluß der Vitamine einiger Pflanzensäfte auf das Bakterienwachstum.* Vorteile bei der Kultivierung schwer wachsender patholog. Bakterien durch Zusatz von Citronensaft, Saft frischer Erbsen oder amerikan. Nußöls zu Agar. Die wachstumsfördernden Eigenschaften bleiben auch beim Sterilisieren erhalten, weshalb an Vitamin D als Ursache gedacht wird. (Boll. dell' istit. sieroterap. milanese **4**. 331—42. 1925; Ber. ges. Physiol. **36**. 60. Palermo, Istit. d' ig. Ref. SELIGMANN.) OPPENHEIMER.

B. Wiesner, *Über die antiseptischen Fähigkeiten des Krystallvioletts in vitro und in vivo.* Bei Zusatz von Krystallviolett 1 : 800 bis 1 : 40000 bleiben Milzbrandkulturen steril. Eine Aufschwemmung der Farbstoffkulturen wirkt aber an der Maus tödlich wie eine unbehandelte Kultur. (C. r. soc. de biologie **95**. 418—19. Bukarest, Lab. de med. experim.) OPPENHEIMER.

Alessandro Alessandrini, *Wirkung des Natriumchlorids auf den Bakteriophagen.* NaCl-Lsg. (physiolog.) schadet den Bakteriophagen, Zusatz von $CaCO_3$ (0,004°/$_0$) hebt die schädliche Wrkg. zum Teil auf. (Policlin., sez. prat. **32**. 1705—08. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 738. Rom, univ., Istit. d'ig. Ref. SELIGMANN.) OPPENHEIMER.

Carl Krauspe, *Über die Einwirkung des Cholesterins auf Wachstum und biologische Fähigkeiten verschiedener Bakterien.* Auf Peptonbouillon mit Cholesterinzusatz gewachsene Diphtheriebazillen zeigen stärkeres Wachstum u. bessere Giftbildung, Tetanusbazillen gutes Wachstum bei verminderter Giftbildung. Trotzdem brauchen letztere mehr Antitoxin zur Absättigung als die Kontrollen. (Zbl. f. allg. Pathol. u. pathol. Anat. **36**. 140—43. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 534. Ref. KRAUSPE.) OPPENHEIMER.

Keisaburo Ando, *Über die das Wachstum und die Gärkraft der Hefe fördernde Substanz.* Verss. mit K_2HPO_4, $(NH_4)_3PO_4$, $FeSO_4$, NH_4Cl, Pepton, Casein, Asparagin, glutaminsaurem Na, Glykokoll, Leucin, Alanin, Tyrosin, „Bios", Co-Enzym, Oryzanin u. Tsukies Vitamin. Die beiden letzten sind am wirksamsten. Alkali ($^1/_5$—$^1/_{10}$-n.) oder Behandlung mit Bolus alba entfernt die antineurit. Substanz, ohne die wachstum- u. gärungsfördernde zu schädigen. Die Best. der Wachstums- u. Gärungsförderung durch Vitamin B ist also nicht geeignet zur quantitativen Auswertung des antineurit. Prinzips des Vitamin B. (Scient. reports from the govern. inst. f. infect. dis. Tokio **3**. 17—28. 1924; Ber. ges. Physiol. **35**. 534. Ref. HIRSCH.) OPPENHEIMER.

Juan Manuel Fiallos, *Beobachtungen zum Castellanischen Gärungsphänomen.* Bestätigung der Angaben von CASTELLANI. (Gasbildung aus Zucker bei Ggw. einer Bacterienart, die den Zucker angreift u. einer anderen, die *Glucose* vergärt.) (Journ. of Trop. med. a hyg. **28**. 426—28. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 731. London, Ross-Inst. Ref. KIRCHNER.) OPPENHEIMER.

Artturi I. Virtanen und **H. Karström**, *Über die Milchsäuregärung.* III. (II. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **151**. 232; C. **1926**. I. 2371.) Auch in erneuten Verss. fanden Vff. entgegen NEUBERG u. GORR (Biochem. Ztschr. **166**. 482; C. **1926**. I. 1824) keine Umwandlung von *Methylglyoxal* u. *Dioxyaceton* in Milchsäure unter dem Einfluß von B. casei u. Str. lactis. Bei Züchtung von B. coli auf Methylglyoxal- u. Dioxyacetonbouillon ließ sich dagegen eine deutliche Säurebildung feststellen. Die Natur der gebildeten Säure wurde nicht aufgeklärt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 251—58. Helsinki-Finnland, Butterexportgesellsch. m. b. H.) GUGGENHEIM.

Carl Neuberg, *Über die Rohrzuckerphosphorsäure und ihren chemischen sowie biochemischen Abbau.* Unter Mitarbeit von **M. Behrens**, **O. Dalmer**, **J. Hatano**, **L. Rosenfeld** und **S. Sabetay**. Der phosphorylierte Rohrzucker liegt natürlich in den Pflanzen nicht vor, ist aber von NEUBERG u. POLLAK (Biochem. Ztschr. **26**. 514; C. **1910**. II. 638) künstlich dargestellt worden. Das Ca-Salz der *Saccharosephosphorsäure* ist ein weißes u. luftbeständiges Pulver, in W. ll., wenn man es in W. einträgt; ammoniakal. MgO-Mixtur u. salpetersaures Ammoniummolybdat geben erst einen Nd. nach Erhitzen in mineralsaurer Lsg.; beim Kochen mit Säuren stellt sich auch Reduktionsvermögen ein. Krystallisierte Salze der Saccharose-P_2O_5 mit anorgan. Basen sind bisher nicht erhalten worden, wohl aber *Rohrzuckermonophosphorsaures Strychnin* durch Umsetzung von Ca-Saccharosephosphat (*Hesperonalcalcium* von E. MERCK, Darmstadt) mit äquivalenten Mengen Strychnin u. Oxalsäure; kleine weiße Nadeln aus wss. Aceton, F. 185° unter Gelbfärbung u. allmählicher Zers.; swl. in absol. A., unl. in Aceton u. Ä.; durch W. hydrolysiert, was durch A. oder Aceton zurückgedrängt wird; Drehung prakt. nicht vorhanden; 6 Moleküle Krystallwasser, die durch Erwärmen im Vakuum abgegeben werden ($[C_{21}H_{22}N_2O_2]_2C_{12}H_{23}O_{14}P + 6\ H_2O$). — Beim Kochen von rohrzuckerphosphorsaurem Ca in wss. Lsg. mit überschüssiger Oxalsäure ist nach etwa $^1/_2$ bis 1 Stde. eine Sprengung der disaccharid. Ätherbrücke erreicht (erstes Auftreten auch abgesprengter P_2O_5), u. es findet sich in Lsg. einerseits Lävulose, andererseits Glucosemonophosphorsäure, die man als Ca- oder Ba-Salz aus der Lsg. abscheidet. Das Ca-Salz ist klar in W. l., reduziert Fehlingsche Lsg., wobei anorgan. P_2O_5 abgespalten wird; das Ba-Salz ist in W. u. verd. Mineralsäuren l., unl. in organ. Lösungsmm. Bei Darst. des Osazons aus freier Glucose-P_2O_5 wurde der P_2O_5-Rest abgel. u. Phenyl-d-glucosazon erhalten. *Glucosephosphorsaures Cinchonidin*, durch Umsetzung in W. des Ba-Salzes mit äquivalenter Menge Cinchonidinsulfat, $[C_{19}H_{22}ON_2]_2H_2PO_4 \cdot C_6H_{11}O_5$. F. 164° unter Bräunung; aus A. umkrystallisiert, im Vakuum getrocknet. Drusen. Entsprechend wurde das *Brucinsalz*, $[C_{23}H_{26}O_4N_2]_2 \cdot H_2PO_4 \cdot C_6H_{11}O_5 + 9\ H_2O$, dargestellt; aus absol. A. oder aus W. u. Aceton umkrystallisiert, Platten; l. in k. W., Methylalkohol, Eg., unl. in Aceton, Essigester, Ä. — Durch die Phosphatase der Takadiastase oder durch untergärige Hefe trat eine enzymat. Spaltung der Glucose-P_2O_5 ein. Mit Hefe findet Gärung der Glucose statt, wahrscheinlich aber erst nach Lsg. der Glucose von der P_2O_5.

Die Salze der Saccharose-P_2O_5 werden durch die Phosphatase u. die Saccharase der Ober- u. Unterhefen in anorgan. Phosphat u. in Invertzucker gespalten. Durch Anwendung von Enzymmaterial, das nur Phosphatase oder nur Invertase enthielt, gelang es, durch jene aus Saccharose-P_2O_5 sämtliche P_2O_5 in anorgan. Form ohne Zerlegung der Saccharose abzuspalten, u. durch diese Saccharose -P_2O_5 in Lävulose u. Glucose-P_2O_5 zu spalten. Eine solche invertasefreie Phosphatase wurde im Brei u. Safte von Pferdenieren gefunden, die Invertaselsg. wurde nach WILLSTÄTTER u.

RACKE (LIEBIGS Ann. **425**. 53; C. **1922**. I. 200) dargestellt. Die Spaltung der Saccharose-P_2O_5 durch die Phosphatase tier. Organe, die bisher noch unbekannt war, ist ein dem Abbau der Raffinose durch Emulsin ähnlicher Vorgang. Wegen aller Einzelheiten ist das Original einzusehen (vgl. auch NEUBERG u. BEHRENS, Biochem. Ztschr. **170**. 254; C. **1926**. I. 3315). (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1926**. 463—93. Berlin-Dahlem.) RÜHLE.

E_5. Tierphysiologie.

G. Ssacharow und **S. Subow**, *Über einige Funktionen der Milz und über ihre Beziehungen zu anderen innersekretorischen Organen.* In der Durchspülungsfl. überlebender Milz läßt sich ein fermentartiger, bei 56° zerstörbarer, leukocytolyt. Stoff — das *Leukocytolysin* genannt — nachweisen. Diesem antagonist. wirken *Adrenalin, Pituitrin, Thyreoglandol, Insulin, Thymusextrakt, Luteoovar, Parathyrin,* Säuren, *Glykokoll, Taurin, Paracasein, Atropin, Chinin.* Umgekehrt, die Leukocytolysinwrkg. fördernd, wirken *Spermin, Epiphysan,* Alkalien, *Histamin, Pilocarpin.* (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **51**. 346—90. Moskau, Inst. f. allgem. Pathol.) OPPENHEIMER.

E. Glimm und **F. Wadehn**, *Beitrag zur Kenntnis des Placentahormons.* Vorl. Mitt. Neue Methode zur Darst. einer starkwirksamen Placentasubstanz. (Biochem. Ztschr. **166**. 155—56. 1925. Danzig, Chem. Inst. Techn. Hochschule.) MEIER.

Pietro Maria Niccolini, *Über den Synergismus zwischen Arzneimitteln und Hormonen. I. Digitalispräparate und Thyreoidea.* Bei vermehrter Thyreoidinwrkg. ist die Digitaliswrkg. herabgesetzt u. umgekehrt bei verminderter Thyreoidinwrkg. erhöht. (Arch. intern. de pharmacodyn. et de ther. **31**. 71—89. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 553—54. Florenz, Univ., Istit. di farmacol. e tossicol. Ref. SCHULZ.) OPP.

Walter Schlapp, *Die wirksamen Substanzen des Hypophysenhinterlappens.* Durch Säureeinw. oder Butylalkoholextraktion oder Pb-Acetatfällung läßt sich der Nachweis erbringen, daß im Hinterlappen wenigstens 2 verschiedene Substanzen enthalten sind, von denen die eine für die Uteruswrkg., die andere für die Blutdruck- u. Melanophorenwrkg., die bei allen Vorbehandlungen parallel laufen, verantwortlich zu machen ist. (Quart. journ. of exp. physiol. **15**. 327—47. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 499 bis 500. Edinburgh, Univ., Dep. of physiol. Ref. FROMHERZ.) OPPENHEIMER.

David I. Macht, *Zur Frage des Angriffspunktes von Hypophysenextrakten und Histamin am glatten Muskel.* Zwei vegetativ verschieden eingestellte Muskelteile der Harnblase werden zur Analyse des Angriffspunktes benutzt u. festgestellt, daß sowohl Hypophysenhinterlappenextrakt wie Histamin an der Muskelsubstanz selbst angreifen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **27**. 389—93. Baltimore, Pharmacol. Labor. JOHNS HOPKINS Univ.) OPPENHEIMER.

Kl. Gollwitzer-Meier, *Zur Wirkung der Hypophysenpräparate.* Injektion von *Hinterlappenpräparaten* führt zur Abnahme der gebundenen CO_2 u. einem W.-Abstrom aus dem Blut in das Gewebe. Der Atemtypus wird verändert. Die Blutrk. wird nach der sauren Seite verschoben. *P* u. *K* im Blut steigen an, *Ca* nimmt ab. *Histamin* verursacht keine Atemveränderung, beeinflußt sonst aber die gleichen Faktoren des Blutchemismus wie die Hypophysensubstanz. *Vorderlappenpräparate* sind auf Atmung wie auf Säure-Basengleichgewicht ohne Einfluß. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **51**. 466—78. Greifswald, med. Klin.) OPPENHEIMER.

O. Molčanow, *Zur Frage über den Einfluß von Hypophysenextrakten auf das Wachstum.* Injektion von „reinem Hypophysenextrakt" („Pantophysin") bewirkt an Kaninchen (4 Wochen alt) u. Meerschweinchen (9—12 Tage) eine 2—3 Monate anhaltende Wachstumsbeschleunigung. (Zurnal experimentalnoij biologii i mediciny **1925**. 32—35; Ber. ges. Physiol. **35**. 698. Moskau, Inst. f. Nahrungsphysiol. Ref. MOLČANOW.) OPP.

Arthur Elkeles, *Über den Einfluß des Hypophysins auf den Magenchemismus.* Hypophysin bewirkt Herabsetzung der Menge u. Acidität des Magensaftes am Fistel-

hund u. am Menschen, die Sekretion nach Histamin wird gehemmt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **51**. 147—57. Berlin, Experiment. Biolog. Abt. des pathol. Instituts.) MEIER.

Charles M. Gruber, *Bemerkung über die Wirkung von Adrenalin auf Streifen exstirpierter schwangerer menschlicher Uteri.* In einer Konz. 1 : 200000 bewirkt *Adrenalin* am genannten Objekt deutlich Tonussteigerung. (Endocrinology **9**. 407—09. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 747. St. Louis, Washington univ., Dep. of pharmacol.) OPP.

C. I. Parhon, V. Marza und **M. Kahane**, *Wirkung des Insulins auf den Wassergehalt der Organe und Gewebe.* Unter Insulin ist der Wassergehalt der meisten Organe sehr großen Schwankungen nach oben u. unten gegenüber der Norm unterworfen. (C. r. soc. de biologie **95**. 422—23. Jassy, Lab. de la clin. des malad. nerv. et ment.) OPP.

P. Mazzocco und **V. Morera**, *Insulinwirkung auf die Blutzusammensetzung.* Nach Insulininjektion (nüchterne Hunde) bleiben Körperchen, Hämoglobin-, Rest-N-, Harnstoff-, Kreatin-, Kreatinin-, Ca-, Mg- u. K-Werte unverändert. Gesamt-N kann sich verändern; anorg. P u. Alkalireserve werden vermindert. (Rev. de la asoc. méd. argent. **37**. 60—67. 1924; Ber. ges. Physiol. **35**. 483—84. Ref. SPIEGEL-ADOLF.) OPP.

E. Savino, *Insulinwirkung auf den Blutphosphor.* Die P-Abnahme im Blut nach Insulininjektion ist nicht durch die Hypoglykämie bedingt; sie tritt auch auf, wenn durch Glucosezufuhr die Blutzuckererniedrigung vermieden wird. (Rev. de la asoc. méd. argent. **37**. 50—59. 1924; Ber. ges. Physiol. **35**. 484. Ref. SPIEGEL-ADOLF.) OPP.

Paul Schneider, *Einfluß des Insulins auf die Glykogenbildung der Leber. Experimentell-anatomisch-pathologische Studie.* Nach Insulininjektion zeigen Mäuse keine Veränderung des Leberglykogengehalts, Kaninchen eine Vermehrung desselben. In der Leber pankreasdiabet. Hunde, die kein Leberglykogen besitzen, taucht Glykogen nach Insulin wieder auf. (Ann. d'anat. pathol. méd.-chir. **2**. 513—28. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 463. Ref. LAQUER.) OPPENHEIMER.

Shungo Osato, *Über die Wirkung von Insulin-Glucose auf nicht diabetische schwere Krankheitszustände. Insulin-Glucose* hat im Tierexperiment u. im therapeut. Vers. (5—6 Einh. Insulin + 50—60 ccm 10%ig. Glucose) einen günstigen Einfluß auf alle Arten von Acidose u. auf die Herzfunktion. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **51**. 488—96. Kanazawa-Ika-Daigaku, II. med. Klin.) OPPENHEIMER.

Gabriel Bertrand und **M. Macheboeuf**, *Einfluß des Nickels und Kobalts auf die Insulinwirkung beim Kaninchen.* 0,05—0,01 mg $CoCl_2$ oder $CoSO_4$ bezw. Ni-Salz pro kg Tier haben allein auf den *Blutzucker* keine Einw. Vor einer Insulininjektion gegeben, verstärken die Salze u. verlängern sie die Hypoglykämie. Bei gleichzeitiger Injektion von Co- u. Ni-Salz tritt aber keine Verstärkung, sondern Verminderung, fast Aufhebung der Insulinzuckerverminderung auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1504—07.) OPP.

Vilém Laufberger, *Die Milchsäure im Kaninchenblut.* Im n. Kaninchenblut höhere Milchsäurewerte als bei anderen Tieren (verminderte Fähigkeit der Glykogenrückbildung aus Milchsäure). *Insulin* hat beim Kaninchen keinen eindeutigen Einfluß auf die Milchsäure. (Spisy lékařské fakulty Masarykovy univ. v. Brně **3**. 29—50. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 489. Ref. FLÖSSNER.) OPPENHEIMER.

Miklos Frank und **Gyula Foerster**, *Das Verhalten des Blutzuckers und Leberglykogens unter Einwirkung von Morphin.* Mit der Morphinhyperglykämie geht ein Glykogenschwund in der Leber einher. (Magyar orvosi arch. **26**. 296—300. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 555. Ref. KARCZAG.) OPPENHEIMER.

G. Endres, *Austauschvorgänge zwischen Gewebe und Blut.* II. Mitt. *Der Aderlaß und die Dissoziation der Serumelektrolyte.* (I. vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **47**. 585; C. **1926**. I. 710.) Nach großem Aderlaß ist die spezif. Leitfähigkeit des Serums u. der Dissoziationsgrad der Serumelektrolyte erhöht. Bei Berücksichtigung des nach Aderlaß veränderten Eiweißgehaltes sind keine deutlichen Unterschiede der spezif.

Leitfähigkeit nachzuweisen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **48**. 141—47. 1925. Greifswald, Med. Klinik.) MEIER.

Woichi Akamatsu, *Eiweißgehalt, Viscosität und Mischungsverhältnis von Globulin und Albumin im Blutserum des Neugeborenen und der Gebärenden.* Die Werte für die genannten Faktoren liegen beim Kinde wesentlich tiefer als bei der Mutter u. n. Erwachsenen. (Ber. ges. Physiol. **35**. 482. Kioto, Univ., Gynäk. Inst. Ref. AKAMATSU.) OPPENHEIMER.

A. H. Roffo und **B. Barbará**, *Die Adsorption der Hämolysine.* Durch Tierkohle (MERK), Bolus alba u. Caolin werden die Hämolysine, ferner das Blut*cholesterin* (Pferd), letzteres irreversibel, adsorbiert. (Bol. des inst. de med. exp. **1**. 280—85. 1924; Ber. ges. Physiol. **35**. 736. Ref. HARTMANN.) OPPENHEIMER.

René Fabre, *Über ein spektrophotometrisches Untersuchungsverfahren bei der Hämolyse.* Studium des zeitlichen Verlaufs der Hämolyse. Als Beispiel dient die Einw. von *Chinin* auf Hundeblutkörperchen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1574 bis 1576.) OPPENHEIMER.

Maurice Piettre, *Über einige physikalische und chemische Einflüsse bei der Hämolyse durch hämolytische Immunsera.* Die durch bekannte Vorgänge für eine bestimmte Tierart spezif. eingestellten hämolyt. Sera, deren volle hämolyt. Wirksamkeit in NaCl-Lsg. erwiesen wurde, sind unwirksam im Na_2SO_4- oder Glucosemilieu, wesentlich geringer wirksam in einer KJ- oder KBr-Lsg. Der Einfluß von Alkali auf das hämolyt. Vermögen ändert sich mit der Konz. Der Säureeinfluß ist weniger ausgeprägt. — Die Antigen-Antikörperbindung vollzieht sich nicht nur an hämoglobinhaltigen Blutkörperchen, sondern auch an den von Hämoglobin befreiten Stromata, auch dann noch, wenn dies eabzentrifugiert, mit $^1/_{100}$ oder $^1/_{10}$-n. HCl praezipitiert oder mit $^1/_{10}$-n. NaOH zur Lsg. gebracht u. mit HCl neutralisiert werden. Die histolog. Form ist also gleichgültig, die Eiweißart scheint das Wesentliche zu sein. Die immunbiolog. Vorgänge sind nach diesen Beobachtungen leichter als rein chem. zu erklären, denn als physikal. (Adsorption), doch werden auch Versuchsergebnisse wiederum angeführt, die nur durch Adsorption zu erklären sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1569—71.) OPPENH.

Kenneth Goodner, *Antigene Eigenschaften einiger Glucoproteine.* In Präcipitationsverss. wird festgestellt, daß sich Glucoproteine, die sich durch verschiedenen Gehalt an Mucoitinschwefelsäure bezw. Chondroitinschwefelsäure unterscheiden, immunbiolog. selbständig verhalten; nur *Ovomucin* u. *Ovomucoid* aus Hühnerei zeigten Verwandtschaft. (Journ. of infect. dis. **37**. 285—90. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 737. Lawrence (Kansas), Univ. of bacteriol. c. immunol. Ref. SELIGMANN.) OPPENH.

Lasar Dünner und **Max Mecklenburg**, *Klinisch-experimentelle Untersuchungen mit Phlorrhizin.* V. Mitt. *Der Einfluß von sympathico- und vagotropen Mitteln auf die Phlorrhizinglykosurie.* (Vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **45**. 518; C. **1925**. II. 665.) *Ca* u. *Atropin* hemmen, *K* u. *Pilocarpin* verstärken die Phlorizinglucosurie. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **51**. 513—17. Berlin, Krankenh. Moabit. IV. med. Univ.-Klin.) OPPENHEIMER.

Ph. Hönig und **H. Wada**, *Über die Beeinflussung des Harnquotienten C:N durch Arzneimittel und die Beziehungen der Lage des Quotienten zu dem Gehalt des Harns an Harnsäure und Purinbasen beim normalen Menschen. Uricedin* erhöht den Quotienten. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **51**. 479—87. Berlin, pathol. Inst. d. Univ.) OPPENH.

Kläre Haymann und **Fanconi**, *Zum Chemismus des Diabetes insipidus.* Jugendlicher Fall von Diabetes insipidus aus einer Familie, in der die Erkrankung in mehreren Generationen gehäuft vorkommt, gibt Gelegenheit, den Einfluß des Fiebers, Durstes, Pituitrins, NaCl, Harnstoffs u. von NaH_2PO_4 auf die Blutbestandteile (Eiweiß, Cl, Rest-N, PO_4, NH_3 usw.) zu studieren. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **51**. 588—98. Zürich, Kinderklin.) OPPENHEIMER.

Yngve Zotterman, *Untersuchungen über die Ca-Dialyse aus Kuhmilch und Frauenmilch.* Das Säurebindungsvermögen der Kuhmilch ist größer als das der Frauenmilch. Das an Milcheiweiß gebundene Ca in der Kuhmilch wird daher erst bei viel höherem HCl-Zusatz frei gemacht. (Acta paediatr. **5**. 180—87. 1925; Ber. ges. Physiol. **36**. 27. Stockholm, Karolinen-Inst., Labor. f. physiol. Chem. Ref. György.) Oppenheimer.

E. Gabbe, *Über die Wirkung von Arzneimitteln auf den respiratorischen Gaswechsel.* I. u. II. Mitt. Verss. an Ratten. Nach *Insulin* wird stets eine Verminderung des O_2-Verbrauchs, eine Konstanz oder geringere Verminderung der CO_2-Ausscheidung bemerkt, also ein Anstieg des respirator. Quotienten. Diese Gaswechselwrkg. wird durch Begünstigung der Zuckerverbrennung u. sekundäre Hemmung der Fettverbrennung oder Förderung der Umwandlung von Zucker in Fett erklärt. In der 2. Phase der Insulinwrkg., in der es durch Mangel an disponiblen Kohlehydraten zu vermehrter Eiweiß- u. Fettverbrennung kommt, ist der O_2-Verbrauch gesteigert u. der respirator. Quotient erhöht. Bei vorausgehender Kohlehydratzufuhr etwas veränderte Werte. Fleischfütterung hemmt, Fettfütterung läßt die Gasstoffwechselwrkg. des Insulins unbeeinflußt. Beobachtungen über die Einw. von *Adrenalin, Glykokoll, Alanin, Guanidin, Kreatin, Chinin, Opium, As* u. *Syzygium Jambolanum* auf die beschriebenen Erscheinungen, um den therapeut. Effekt der genannten Substanzen auf den Diabetes mellitus erklären zu können. — II. *Thyroxin* steigert bis zu Dosen von 2,3 mg pro kg den O_2-Verbrauch, größere Dosen führen zu einer Abnahme. Ähnliche — nur mit absol. größeren Mengen — sind bei Verwendung von *Tyramin* festzustellen. *Histamin* ist ohne Einfluß. *Glykokoll* steigert den Stoffwechsel, hebt aber nicht den respirator. Quotienten. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **51**. 391—446. 447—65. Halle, pharmak. Inst. Würzburg, med. Poliklin.) Oppenheimer.

L. R. Cleveland, *Die Giftwirkung des Sauerstoffs auf die Protozoen in vivo und in vitro und ihre Verwendbarkeit, um Tiere von ihren Parasiten zu befreien.* Protozoen erliegen O_2 bei hohem Partialdruck. Einige ihrer Wirtstiere, bis etwa zum Frosch, der noch 3,5 Atm. O_2 aushält, können den hohen Druck bezw. Partialdruck vertragen, höhere Tiere nicht mehr. (Ann. de paravitol humaine et comp. **3**. 384—87. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 617. Ref. Kirchner.) Oppenheimer.

Carl Voegtlin, **J. M. Johnson** und **H. A. Dyer**, *Die biologische Bedeutung von Cystin und Glutathion. I. Über den Wirkungsmechanismus des Cyanids.* Die Vermutung Warburgs (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 1001; C. **1925**. II. 726), daß Fe der biolog. Oxydationskatalysator sei, wird bestritten. Durch Zufuhr von Fe-Salzen (Na-Fe-Tartrat, Na-Fe-Phosphat, $FeCl_3$, $FeSO_4$) läßt sich die NaCN-Vergiftung in keiner Weise beeinflussen. Dagegen kommt es zur Entgiftung, wenn Glutathion, Cystein, Thioglykolsäure eingespritzt werden. Die tödliche Wrkg. einer sonst sicher tödlichen NaCN-Dosis bleibt aus, wenn das Verhältnis von S zu NaCN der eingespritzten Lsgg. 5 : 1 ist. Glucose, Tyrosin, Glutaminsäure, Leucin, Histidin, Glycin, Kreatinin sind auf die die CN-Vergiftung gänzlich einflußlos u. demonstrieren den spezif. Effekt der S-Gruppe. Fe-Salzzufuhr stört die Entgiftung mit den organ. S-Verbb. nicht. Physiolog. muß der Entgiftungsvorgang das vermutlich durch CN in Richtung der linken Seite der Gleichung gestörte Oxydo-reduktionsgleichgewicht $\begin{matrix} R-SH \\ R-SH \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} S-R \\ | \\ S-R \end{matrix}$ regulieren. In der Tat läßt sich auch experimentell u. mit quantitativen Informationen durch die Veränderung der Linksdrehung von Glutathionlsgg. durch NaCN eine solche Annahme bestärken. Das Schicksal des Cyanid bei diesen Vorgängen der Entgiftung soll durch die Gleichung $\begin{matrix} R\cdot S \\ R\cdot S \end{matrix} + H_2O + NaCN = 2R\cdot SH + NaCNO$ versinnbildlicht werden. Es stellte sich auch heraus, daß das Cyanat mindestens 32-mal weniger giftig ist als Cyanid. Für den Spezialfall der Entgiftung durch Thiosulfat, das in großen

Dosen Tiere vor der Cyanvergiftung retten kann, sind die Vorgänge nach der Gleichung $NaCN + Na_2S_2O_3 + O = NaCNS + Na_2SO_4$ zu deuten. NaCNS wird in ziemlich großen Mengen vertragen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **27**. 467—83. U. S. Public Health Service. Divis. of Pharmac.) OPPENHEIMER.

W. Aristowsky, *Übergang der Phosphor und Calcium enthaltenden unlöslichen Verbindungen in lösliche und Absorption derselben im Magendarmapparat.* Bei Magen- u. Darmfistelhunden wurde ermittelt, daß *Ca* u. *P* bei gemischter Nahrung (Milch u. Brot) besonders im oberen Dünndarm resorbiert werden. Nur bei Fleischkost werden große Mengen Ca im Dünndarm ausgeschieden, während P-Ausscheidung im Dünndarm nicht beobachtet wurde. (Biochem. Ztschr. **166**. 55—70. 1925. Leningrad, Inst. f. exp. Med.) MEIER.

Clemens Pirquet und **Richard Wagner**, *Prozentische Verteilung des Brennwertes der Nahrungsmittel auf Eiweiß, Fett und Kohlenhydrate. System der Ernährung.* Tabellen für die Diabetikerernährung unter Zugrundelegung des Nemsystems. (Ztschr. f. Kinderheilk. **40**. 26—45. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 455. Wien, Univ., Kinderklin. Ref. KAPFHAMMER.) OPPENHEIMER.

John R. Murlin, **Henry A. Mattill** und **Elsie M. Austin**, *Die biologische Wertigkeit einiger pflanzlicher Eiweißstoffe in der menschlichen Ernährung.* Weizen hat eine größere biolog. Wertigkeit als Hafer u. Mais. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **23**. 282—83; Ber. ges. Physiol. **36**. 55. Rochester, Univ., Dep. of vital economics. Ref. KAPFHAMMER.) OPPENHEIMER.

William Henry Porter, *Nahrungseiweiß und menschlicher Stoffwechsel.* 150 g Eiweiß, 110 g Fett u. 150 g Glucose wird als tägliche Kost bei mittlerer Arbeit empfohlen. (Med. journ. a. record. **122**. 713—18. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 455—56. Ref. KAPFHAMMER.) OPPENHEIMER.

O. H. Gaebler und **Charles A. Morrison**, *Spezifisch-dynamische Wirkung und muskulärer Wirkungsgrad bei ausschließlicher Getreide- und Fleischkost.* Die höhere spezif.-dynam. Wrkg. der Fleischkost verminderte den Wrkgs.-Grad der Arbeit bis zu einer Arbeitsleistung von 16 000 mkg pro Stde. nicht. Weizenmehl hat einen etwas höheren spezif.-dynam. Wert als Hafermehl (schnellere Resorption). (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **23**. 285; Ber. ges. Physiol. **36**. 63. Rochester, Univ., Dep. of vital economics. Ref. LEHMANN.) OPPENHEIMER.

Clarice M. Dugdale, *Die chemischen und biochemischen Veränderungen der konservierten Nahrung und die Beziehung zum Nährwert.* Mangelkrankheiten treten nur bei einseitiger Ernährungsweise auf. Konservierung der Nahrungsmittel gibt keinen Anlaß zur Besorgnis auch bei reichlichem Genuß. Die gemischte Kost enthält Vitamine im Überschuß. (Journ. of state med. **32**. 564—73. 1924; Ber. ges. Physiol. **35**. 458. Ref. MANCKE.) OPPENHEIMER.

Hans v. Euler und **Margareta Rydbom**, *Zur Kenntnis der Wachstumsfaktoren.* VIII. (VII. vgl. S. 253.) Verss. an Ratten sollten entscheiden, ob wasserlösliche Co-Zymase aus Hefe- u. Muskelextrakt u. aus frischem Muskelfleisch eine Wachstumswrkg. auszuüben vermag. Die Resultate deuten darauf hin, daß durch die Zusätze von Hefeextrakt u. Muskelfleisch ein von *h D* u. *l D*, sowie von den bekannten Vitaminen verschiedener Stoff — vorläufig als Wachstumsfaktor *F* bezeichnet — zur Wirksamkeit gelangt, doch kann es sich dabei auch um einen bekannten Stoff, Hormon oder Eiweißkomponente, handeln, der in der verwendeten Grundnahrung fehlt. Der Zuwachs von A-Vitamin u. *l-D*-Faktor erscheint nicht auf die Einnahme durch die Nahrung beschränkt, sondern es addiert sich hierzu eine bestimmte, nach Tierart u. Individuum wechselnde Menge, welche der tier. Organismus produziert. Das individuelle Bedürfnis an diesen beiden Vitaminarten erwies sich sehr schwankend. Die Neubildung von A u. *l D* kann erfolgen: 1. durch Synthese des sterinartigen Grundstoffes, 2. durch Aktivierung u. Umwandlung dieses Stoffes, bei der ultraviolette

Strahlen beteiligt sein können. A-frei ernährte Ratten, welche große Cholesterinüberschüsse in Arachidöl gel. erhielten u. mit ultraviolettem Licht bestrahlt wurden, scheinen besser zu wachsen als A-frei ernährte Ratten desselben Wurfes ohne Cholesterinzuschuß. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 270—78. Stockholm, Univ.) GUGGENH.

R. C. Miller, **Irma Wohlwend** und **L. A. Maynard**, *Vitaminforschungen mit Menhaden-Fischmehl und Menhaden-Öl.* Das Öl enthält ungefähr soviel Vitamine wie Lebertran. Das Mehl ist gegen Xerophthalmie absolut unwirksam, obwohl es noch Öl enthält (Veränderungen durch Verarbeitung). (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **23**. 283—84; Ber. ges. Physiol. **36**. 60. Ithaca, Cornell univ., Dep. of anim. husbandry. Ref. WIELAND.) OPPENHEIMER.

B. C. P. Jansen und **W. F. Donath**, *Über die Quantität der Antiskorbutvitamine in einigen Citrusarten und den Bananen.* Besprechung der Ernährungsbedingungen in Niederländisch-Indien, besonders der antiskorbut. Vitamine in der Nahrung. Citrusarten u. Bananen haben einen relativ kleinen Vitamingehalt, kleiner jedenfalls als Tomaten. (Mededell. v. d. Dienst d. Volksgezondh. in Nederl. Indie **1925**. 225 bis 239; Ber. ges. Physiol. **36**. 58. Weltevreden, Java, Centr. civ. hosp. Ref. WALTER.) OPPENHEIMER.

Arthur Dighton Stammers, *Über die Wirkung eines Defizits von Vitamin „A" auf die Zahl der Blutplättchen bei Ratten.* Vitamin A ist auf die Zahl der Blutplättchen ohne Einfluß. (Brit. journ. of exp. pathol. **6**. 312—13. 1925; Ber. ges. Physiol. **36**. 67. Johannesburg, Univ. of the Witwatersrand, Dep. of physiol. Ref. BORGER.) OPP.

G. Banu und **Heresco**, *Wachstumsstörungen durch Avitaminose.* Ausreichend mit sterilisierter Milch, Brot, Gemüse u. Salz ernährte Hunde bleiben gegenüber den mit nicht sterilisierter Nahrung ernährten Kontrollen zurück, zeigen aber keine rachit. Veränderungen. (Arch. de med. des enfants **28**. 550—57. [1925]; Ber. ges. Physiol. **35**. 462. Bukarest, Asile des enfants trouvés. Ref. KAHN.) OPPENHEIMER.

H. Dorlencourt, **J. Debray** und **E. Spanien**, *Beitrag zum Studium des unverseifbaren Anteils vom Lebertran.* Fütterung des Unverseifbaren an rachit. Ratten (P-Mangel in der Nahrung) — selbst in relativ hohen Dosen — beseitigt nur mit großer Inkonstanz die rachit. Manifestationen. (C. r. soc. de biologie **95**. 367—68. Paris.) OPPENHEIMER.

Albert Wallerstein, *Untersuchungen über die Verdaulichkeit von Lichenin.* Lichenin wird bei Verfütterung an Mäuse zu etwa 60% verdaut. (Biochem. Ztschr. **166**. 157 bis 161. 1925. Zürich, Physiol. Inst.) MEIER.

J. Helzer, *Untersuchungen über die Regulierung der Wasserstoffionenkonzentration im Organismus durch die Darmwand.* Die Rk. des Stuhls liegt normalerweise im alkal. Gebiet (Maximum p_H 9,0), die Rk. des Urins meist im sauren (Maximum p_H 5,0); bei perolarer Zufuhr von Säure ändert sich fast ausschließlich die Rk. des Darms ins Saure, bei Zufuhr von Alkalien die des Urins ins Alkalische; dabei wird auch die Säure primär resorbiert, u. in den unteren Darmabschnitten ausgeschieden. (Biochem. Ztschr. **166**. 116—35. 1925. Zürich, Med. Univ.-Poliklinik.) MEIER.

Robert E. Mark, *Hexosephosphorsäure im wachsenden Organismus.* Bei n. ernährten Mäusen u. Ratten hat Zugabe von *Kandiolin* keinen Einfluß auf das Wachstum, bei den Mäusen traten sogar Durchfälle mit Gewichtsabnahme ein. Bei mit Rachitis hervorrufendem Futter ernährten Tieren verhindert Kandiolinzugabe das Auftreten schwerer Erscheinungen, oder bessert bei schon bestehender Rachitis diese. Die Knochen zeigen nach Kandiolin n. Verh. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **51**. 124—41. Wien, Physiolog. Inst.) MEIER.

Richio Karasawa, *Über den Einfluß der Gallensäuren auf den Eiweißstoffwechsel bei Keimdrüsen und über die Bedeutung der Choleinsäure.* Die *Autolyse* der Hoden (von Stieren oder Schweinen, gemessen an der Änderung des Gesamt-N) wird durch *Cholsäure* u. *Desoxycholsäure* gehemmt, wobei die zweitgenannte der ersten in der Wrkg. wahrscheinlich überlegen ist. Die Hemmung ist proportional der Menge des

Zusatzes. Bei der Autolyse in Ggw. von Gallensäuren wird die Menge der gebildeten Mono- u. Diaminosäuren absolut u. relativ herabgesetzt, die Spaltung der *Nucleinsäuren* dagegen befördert. — Zur Unters. der Frage, ob die Gallensäuren sich im Organismus mit N-haltigen Körpern vereinigen können, wurden die Autolysate geprüft. Es wurde gefunden, daß in das Gewebe gebrachte gepaarte Cholsäure in ihre Komponenten gespalten wird, so daß Chol- u. Acetyldesoxycholsäure unverändert in der mit A. gekochten Autolysenfällung gefunden wurden, während *Choleinsäure* an höhere Fettsäuren (Palmitin- oder Stearinsäure, die erhaltene Substanz hat den F. 188—189°) gebunden wird. (Journ. Biochemistry **6**. 139—59. Okayana, Physiolog.-chem. Inst.) HESSE.

M. Wowsi und **J. Gelbird**, *Über die Rolle der Leber im Aminosäurenstoffwechsel.* Zugeführtes *Glykokoll* wird durch die Leberpassage quantitativ nicht verändert. Qualitative Einw. kann nicht ausgeschlossen werden. Ferner Betrachtungen über den Aminosäuregehalt des Bluts u. Harns bei verschiedenen Erkrankungen. Diskussion über die Eignung der Prüfung des Aminosäuregehalts als Leberfunktionsprüfung u. Besprechung der Regulierung des Aminosäurestoffwechsels. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **51**. 518 bis 524. Moskau. II. med. Univ.-Klin.) OPPENHEIMER.

K. Beckmann, **E. Baß**, **R. Dürr**, und **G. Drosihn**, *Stoffwechsel- und Blutveränderungen nach Nierenexstirpation.* I. Mitt. *Ionenverschiebungen und Säure-Basengleichgewicht nach Nierenexstirpation.* II. Mitt. *Die Wasserverschiebungen nach Nierenexstirpation.* I. Der Verlauf von *K*, *Cl*, HCO_3, *Na*, *Ca* u. *P*, der Summe der Anionen u. Kationen im Blut nach einer Nierenexstirpation u. nach Vergiftung mit *Urannitrat* bei Hunden wird verfolgt. II. Beobachtungen über den Fl.-Zu- u. -Abstrom bei nierenlosen u. U-vergifteten Tieren. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **51**. 333—41. 342—45. Greifswald, med. Klin.) OPPENHEIMER.

Frederick F. Tisdall, **T. G. H. Drake** und **Alan Brown**, *Der Kohlenhydratstoffwechsel des normalen Kindes.* Beobachtungen des Blutzuckers nach subcutanen Glucoseinjektionen. (Amer. journ. of dis. of childr. **30**. 675—82. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 462—63. Toronto, Hosp. of sick childr. Ref. ARON.) OPPENHEIMER.

Seiichi Shimoi, I. *Vergleichende Untersuchung über die pharmakologische Reaktion des ausgeschnittenen, normalen und trächtigen Uterus.* II. *Wirkung der Pharmaka auf die verschiedenen Teile des ausgeschnittenen Froschmagens.* Am Uterus u. Magen werden in verschiedenen Dosen geprüft: *Pilocarpin, Atropin, Adrenalin, Chinin, Cocain, Nicotin, Chloralhydrat, Emetin, Morphin* u. *Codein.* (Kinki Fujinkwa Gakkwai Zassi **8**. 1—3. 3—4. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 552—53. Kioto, Pharmak. Inst. Ref. HÜRTHLE.) OPPENHEIMER.

J. Polonsky, *Zur Frage der Milchsäurebildung.* Scheidensekret spaltet bei Brutschrankaufenthalt Stärke. Wird das Sekret vorher gekocht, so bleibt die Spaltung aus. Es wird ein Ferment angenommen, das auch das in der Oberschicht der Scheidenschleimhaut befindliche Glykogen zu Glucose abbauen soll, die dann durch die acidophilen Stäbchen (DÖDERLEIN) in Milchsäure zerlegt wird. (Zentralbl. f. Gyn. **50**. 180—81. 1926; Ber. ges. Physiol. **35**. 722. Moskau, Frauenabt. staatl. Forsch.-Inst. f. Mutterschafts- u. Säuglingsschutz. Ref. RUNGE.) OPPENHEIMER.

Guido Vernoni, *Über die Entstehung schwarzgefärbter Hämoglobinabkömmlinge in vitro.* II. (I. vgl. Sperimentale **79**.5; C. **1925**. II. 1695.) *Hämatoporphyrin* in essigsaurem A. gel. gibt mit *Formaldehyd* einen schwarzen Farbstoff. *Essigsäure* allein, *Acetessigester, Acetylaceton* u. *Malonester* waren wirkungslos. Mit *Chlorophyll* wurden nur negative Ergebnisse erzielt. (Sperimentale **79**. 1013—15. 1925; Ber. ges. Physiol. **36**. 23. Florenz, Istit. die patol. gen. e batteriol. Ref. SCHMITZ.) OPPENH.

Tina Comini, *Pyrrol und Melaninbildner bei Fischen.* *Skatol, α-Methylindol, Indol, Pyrrol, Tyrosin* steigern bei Fischen eingespritzt die B. von schwarzem, mkr.

nachweisbarem Pigment. (Arch. di fisiol. **23**. 247. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 404 bis 405. Pavia, Univ., Istit. di anat. e fisiol. comp. Ref. CORI.) OPPENHEIMER.

W. F. Petersen und **T. P. Hughes**, *Lymphveränderungen nach Arsenikinjektionen* (Vgl. S. 450.) As_2O_3-Injektion verändert die Permeabilität der Capillaren. Zunächst tritt eine Erhöhung ein, die den W.-Austausch fördert, dann kommt es zu einer Verminderung. Mit zunehmenden Dosen wird der Umschwung geringer, der verstärkte Lymphstrom deutlicher. (Zunahme von Eiweiß, Zucker, Phosphaten u. Galle.) Verss. an Hunden. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **27**. 411—19. Chicago, Univ. of Illinois, Dep. of Pathol. a. Labor. of physiol. Chem.) OPPENHEIMER.

Earl D. Osborne, *Studie über die Lokalisation von Arsen in der Haut bei einem Fall von Arsenkeratose und einem Fall von Arsenpigmentation.* (Arch. of dermatol. a. syphilol. **12**. 773—88. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 743. Ref. AMSTER.) OPPENH.

Paul Schmidt und **Erich Barth**, *Über den Mechanismus der Bleiwirkung auf das Blut.* Experimentell wird die Vermutung erhärtet, daß die *Pb*-Wrkg. unmittelbar am hämatopoet. System, speziell am Knochenmark, angreift. (Arch. f. Schiffs- u. Tropenhyg. **29**. Beih. 1. 326—33. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 481. Halle, Univ., Hyg. Inst. Ref. KÜRTEN.) OPPENHEIMER.

Carl F. Cori, *Die Toleranz der Ratten für intravenös injizierten Traubenzucker.* Ratten reagieren erst auf viel größere Dosen Glucose (sowohl per os als auch intravenös) mit Glucosurie als Kaninchen, Hund u. Mensch. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **23**. 127—30. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 497. Buffalo, State inst. f. the study of malign. dis. Ref. SCHMITZ.) OPPENHEIMER.

Ladislaus Takács, *Versuche mit Rhodansalzen.* Intravenöse Injektion von NaSCN bewirkt Leukocytose, Magensaftsekretion u. Motilitätserhöhung, Abnahme der Pulszahl u. Blutdrucksenkung, durch vorherige Gabe von Atropin wird letztes aufgehoben. — Die Pulsverlangsamung durch NaCSN beruht auf Verlängerung der Diastole. Am isolierten Herzen folgt nach vorübergehender Funktionssteigerung diastol. manchmal systol. Stillstand, auf Ringerlsg. Besserung gegen die n. Vorperiode. Atropin hebt die Wrkg. nicht auf. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 432—39. 440—48. Budapest, II. med. Klinik.) MEIER.

K. Miyadera, *Über die Verstärkung der Urethanwirkung durch Mecopon.* Experimenteller Nachweis der Wirkungsverstärkung der beiden Mittel, der Anlaß gibt, theoret. Erörterungen über die Abhängigkeit des Synergismus von Dosis u. Verabreichungszeit (Zeitintervall) anzustellen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **51**. 554—72. Bern, Pharmakol. Inst.) OPPENHEIMER.

Takeshi Hosoda, *Über das Verhalten von o-Nitrobenzaldehyd, o-Aminobenzaldehyd und Anthranil im Tierkörper.* Bei Verabreichen von *o-Nitrobenzaldehyd* u. *Anthranil* konnte die erwartete B. von Kynurensäure nicht nachgewiesen werden. Beim Einverleiben (per os u. subcutan) von *o-Aminobenzaldehyd* u. *Anthranil* wurde die B. von *Anthranilsäure* nachgewiesen; *o-Nitrobenzaldehyd* bildet unter diesen Bedingungen *o-Nitrobenzoesäure* u. keine Anthranilsäure. (Journ. Biochemistry **6**. 171—77. Tokio, Sasaki-Lab.) HESSE.

Yutaka Komori und **Yuzo Sendju**, *Zur Kenntnis der vergleichenden Biochemie. III. Mitt.* *Über das Verhalten der Nicotinsäuren im Organismus der Säugetiere und der Vögel.* (II. vgl. S. 787.) Im Anschluß an Verss. von ACKERMANN (Ztschr. f. Biologie **59**. 17; C. **1912**. II. 1140) wurde Nicotin an Hunde, Kaninchen, Hühner u. Tauben verfüttert. Beim Hunde wurden im Harn entsprechend den Angaben von ACKERMANN (l. c.) Nicotinursäure (aus Nicotinsäure + Glykokoll) u. *Trigonellin* (aus Nicotinsäure durch Methylierung u. Betainbildung) neben unveränderter Nicotinsäure gefunden. Beim Kaninchen wurde nur Nicotinursäure (in etwas geringerer Menge als beim Hunde) u. kein Trigonellin nachgewiesen. Bei Tauben u. Hühnern wurde nur Nicotinsäure u. keine Umwandlungsprodd. gefunden. — Der F. von *Nico-*

tinursäure, $C_8H_8O_3N_2$, harte, in W. wl. Krystalle, ist entgegen den Angaben von ACKERMANN scharf bei 248° (unkorr.). (Journ. Biochemistry **6**. 163—70. Nagasaki, Medizin.-chem. Inst.) HESSE.

Anton R. Rose und **Carl P. Sherwin**, *Oberflächenspannung als Entgiftungsfaktor.* Nachprüfung der Ansicht von BERCZELLER (Biochem. Ztschr. **84**. 75; C. **1918**. I. 358) an *Benzoesäure, Phenylessigsäure*, zahlreichen Derivv. derselben, *Phenacetursäure, Ornithursäure, Phenylpropionsäure, Zimtsäure, Pikrinsäure* u. Fütterungsverss. an Mensch, Hund u. Kaninchen bestätigten, daß die Oberflächenspannung häufig einer der für die Entgiftung wesentlichen Faktoren ist. Die vielen Abweichungen von dem angenommenen Zusammenhange u. besonders das verschiedene Verh. der gleichen Substanz bei den einzelnen Tierarten lassen aber erkennen, daß dieser Faktor allein nicht ausreicht. (Journ. Biol. Chem. **68**. 565—73. New York, FORDHAM Univ.) SPIEG.

L. H. Newburgh und **Phil. L. Marsh**, *Nierenschädigung durch Aminosäuren.* Verss. an Kaninchen u. Hunden mit intravenösen Injektionen neutralisierter Aminosäuren u. folgender Beobachtung des Harns bezw. der Niere (mkr.). *Alanin, Leucin, Glycin, Phenylalanin* u. *Glutaminsäure* sind unschädlich. *Arginin* u. *Asparaginsäure* rufen vorübergehende Schädigungen nur beim Kaninchen hervor; *Lysin, Histidin, Tryptophan* u. *Cystin* bewirken schwere tubuläre, *Tyrosin* glomeruläre Veränderungen. (Arch. of intern. med. **36**. 682—711. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 498. Ann Arbor. Univ. of Michigan, med. school., Dep. of internal med. Ref. BLOCH.) OPPENHEIMER.

Yoshio Takahashi, *Über den Unterschied zwischen der Muskelwirkung der Xanthinderivate an Rana temporaria und Rana esculenta, zugleich Vergleich der Muskelwirkung verschiedener Xanthinderivate.* Der Unterschied der Einw. auf die Muskel der beiden Froscharten ist nur quantitativ. Geprüft wurden *Coffein, Theobromin, Allyltheobromin, Theophyllin* u. ihre Na-Salicylate. (Okayama Igakkai Zasshi **1925**. 1020—23; Ber. ges. Physiol. **35**. 748. Okayama, Pharmak. Inst. Ref. SIMONSON.) OPPENHEIMER.

M. H. Mac Keith, *Die pharmakologischen Eigenschaften des Periplocins.* Das Glucosid der Periploca graeca (Asclepide) ist ein ausgesprochenes Herzgift der Digitalisgruppe. Tödliche Dosen: Frosch 25 mg, Kaninchen 10 mg, Katze 2,5 mg, Ratte 450 mg pro kg. Frühsymptom der Vergiftung: Muskelschwäche. Todesursache: Herzstillstand. Das isolierte Herz steht in Systole still. Am Warmblüterherzen läßt sich die fördernde, reine Muskelwrkg. demonstrieren. Hemmende Einww. machen sich in Rhythmus- u. Koordinationsstörungen bemerkbar. Die beträchtliche Blutdrucksteigerung ist eine Folge der zunehmenden Herztätigkeit u. der Vasokonstruktion. Der Tonus der Darm- u. Uterusmuskulatur nimmt unter Periplocin zu. Die Medullazentren werden erregt. Im Gegensatz zu Digitalis ist der Effekt auf die Vaguszentren aber geringer. Die geringe Empfindlichkeit der Ratte steht in Parallele zur Resistenz dieser Tiere gegenüber andern Glucosiden. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **27**. 449—66. Oxford, Pharmacol. Lab., Univ.) OPPENHEIMER.

O. H. Plant und **G. H. Miller**, *Wirkungen des Morphins und einiger anderer Opiumalkaloide auf die Muskeltätigkeit des Darmkanals.* I. *Einwirkung auf den Dünndarm bei nicht narkotisierten Hunden und beim Menschen.* Tonus, Frequenz u. Amplitude der peristalt. Bewegungen, Amplituden der rhythm. Kontraktionen nehmen auf Morphininjektion in einer primären Phase zu, später sinkt die Peristaltikfrequenz bei erhöht gebliebenem Tonus. *Atropin* ändert an den Erscheinungen nichts, *Adrenalin* verursacht eine vorübergehende Entspannung während der Morphinwrkg. *Heroin, Kodein, Papaverin, Narcein* u. *Narkotin* wirken wie Morphin, allerdings (Heroin ausgenommen) erst bei stärkerer Dosierung. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **27**. 361—83. Jowa, Dep. of pharmacol. Univ.) OPPENHEIMER.

Herbert S. Gasser, *Plexusfreie Dünndarmpräparate. Eine Untersuchung über ihre Rhythmizität und ihr Verhalten gegenüber Pharmaka.* Histolog. sicher nervenzell-

freie Streifen der Dünndarmmuskulatur (Katzen) besitzen Automatie in Bewegungen u. reagieren auf *Pilocarpin, Physostigmin, Atropin, Adrenalin, Histamin, Muscarin* u. *Acetylcholin*, nur nicht auf *Nicotin*. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **27**. 395 bis 410. London, National Inst. for med. research.) OPPENHEIMER.

H. S. Lurje, *Über die Wirkung des Atropins auf den Dickdarm bei dessen spastischer Kontraktion.* Atropin wirkt auf die spastische Kontraktur des Dickdarms nicht vom Magen oder Darm aus, sondern nur nach subcutaner oder intravenöser Injektion. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **50**. 339—44. Odessa, Inst. für pathol. Physiologie.) MEI.

Fritz Starlinger, *Versuche zum Ausbau der Äthernarkose.* II. (I. vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **44**. 635; C. **1925**. I. 2173.) Intravenöse Injektion von 50%, Traubenzucker- oder Harnstofflsgg. haben auf den Ätherverbrauch bei intravenöser Narkose des Kaninchens keinerlei Einfluß. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **48**. 174 bis 178. 1925. Wien, Pharmakol. Inst.) MEIER.

G. Mansfeld, *Das Alles- oder Nichts-Gesetz der Narkose und seine biologische Anwendung.* Während die Funktionsbeeinträchtigung von Zellen u. nicht nervösen Organen der Dosis des Narcoticums parallel geht, wird als charakterist. für die Beeinflussung nervöser Organe festgestellt, daß durch Narkotica entweder gar keine Wrkg. eintritt, oder aber, wenn überhaupt eine vorhanden ist, die Funktion vollkommen aufgehoben wird. (Biochem. Ztschr. **173**. 310—26. Pécs, Pharmakol. Institut.) MEIER.

Ernst Herzfeld, *Narkose und thyreoidierte Tiere.* $CHCl_3$-Narkose macht bei mit Schilddrüse gefütterten Tieren im Gegensatz zu nn. starke Pulsverlangsamung u. Herzstörungen, Ä.-Narkose hat keine veränderte Wrkg. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **51**. 278—83. Berlin, III. Med. Klinik.) MEIER.

Charles Richet und **P. Lassablière**, *Schutzwirkung von vorausgehenden Salzinjektionen bei Chloroformnarkose.* In Tierverss. wird festgestellt, daß nach einer Injektion von 0,8—3,8% NaCl-Lsg. ein mehrfaches der sonst tödlichen Chlf.-Menge vertragen wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1502—03.) OPPENHEIMER.

W. J. R. Heinekamp, *Studien zur Lokalanästhesie.* I. *Die Anwendung der Türckschen Reflexmethode zur Feststellung des Wirkungsfaktors von Lokalanästhetica.* (Vgl. auch S. 461.) Vergleichsverss. mit dem Reflexfrosch als Testobjekt mit *Cocain, Stovain, Novocain, Tropacocain, Eucain B.* (Journ. of laborat. a. clin. med. **10**. 763—69. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 746—47. Chicago, Univ. of Illinois, Lab. of pharmacol. Ref. STEIDLE.) OPPENHEIMER.

R. Wolfer, *Klinische und pharmakologische Untersuchung über Peristaltin „Ciba". Wirkungen und Indikationen seiner intravenösen Anwendung.* Beschreibung der Wrkg, des *Peristaltin*, das einen „ein Anthrachinonderivat enthaltenden Glucosidkomplex aus der Faulbaumrinde" darstellt. (Schw. med. Wchsch. **55**. 776. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 551. Davos, Sanat. Dr. WOLFER. Ref. SPIRO.) OPPENHEIMER.

J. J. Bouckært *Einfluß des Äthylens auf den respiratorischen Stoffwechsel, den Blutdruck, das isolierte Herz und die Hefe.* Nach Einatmung von 90% Äthylen u. 10% O_2 in 5 Min. Narkose. Bei höheren Äthylenkonzz. Asphyxie, bei niedrigeren Anästhesie ohne Muskelerschlaffung. Bei Unterbrechung der Gaszufuhr wachen die Tiere in 1 Min. auf. CO_2-Ausscheidung vermehrt (Gegensatz zu Chlf. in Ä.), Atemfrequenz u. -volumen nehmen zu. Keine ungünstigen Einflüsse auf Allgemeinbefinden nach der Narkose. Temp.-Senkung in der Narkose infolge Mangels des Muskeltonus. Kein lähmender Einfluß auf das isolierte Warm- oder Kaltblüterherz. Zu Narkosebeginn vorübergehender Blutdruckanstieg. Hefezellenvermehrung u. Gärfähigkeit wird durch Äthylen nicht beeinträchtigt. (Arch. intern. de pharmacodyn. et de ther. **31**. 159—78. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 548—49. Gent, Univ. Instit. de pharmacodyn. et de therap. Ref. SCHULZ.) OPPENHEIMER.

Joseph C. Aub, **Lawrence T. Fairhall**, **A. S. Minot** und **Paul Reznikoff**, *Bleivergiftung.* Monograph. Abhandlung. (Medicine **4**. 1—250. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 546. Boston [Mass.], gen. hosp. Ref. BEHRENS.) OPPENHEIMER.

Carl Vernon Weller, *Die experimentelle Erzeugung einer relativen Immunität gegen die cerebralen Erscheinungen der Bleivergiftung. Die experimentelle Erzeugung der Bleigangrän bei Meerschweinchen.* Bei täglicher Fütterung von 300 mg Bleiweiß pro kg sterben Meerschweinchen nach Krämpfen, die am 4. Tag beginnen. Wird die Pb-Zufuhr nach Krampfausbruch unterbrochen u. später fortgesetzt, so sind nun viel höhere Pb-Dosen für Krampferzeugung erforderlich. Die übrigen Pb-Vergiftungssymptome werden dagegen nicht verändert. — Auf Grund dieser Beobachtung gelingt es auch durch chron. aber unterbrochene Pb-Zufuhr eine trockene Pb-Gangrän des Meerschweinchenohrs zu erzeugen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **23**. 36—37. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 545 u. 546. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Dep. of pathol. Ref. BEHRENS.) OPPENHEIMER.

Stefano Marradi Fabroni, *Die Blutplättchen bei chronischer Vergiftung mit Bleiacetat, arseniger Säure und Sublimat.* (Atti d. reale accad. dei fisiocrit. **17**. 207—12. Ber. ges. Physiol. **36**. 67. Siena, Univ. Istit. di med. leq. Ref. SCHULZ.) OPPENH.

Susi Glaubach, *Über die Giftwirkung des Cyanamids.* Vf. stellt fest, daß *Cyanamid* anders als HCN auf die Oxydoreduktion der S-Verbb. des Körpers wirkt, daß bei Ggw. von Cyanamid 1. die Red. von *Cystin* mit Geweben verzögert, 2. die Oxydation von *Cystein* beschleunigt, 3. in vitro die Beschleunigung der Cysteinoxydation durch A. u. Strychnin gefördert, durch Pilocarpin gehemmt wird. (Klin. Wchschr. **5**. 1089 bis 1090. Wien, pharmakolog. Inst. d. Univ.) ROJAHN.

E. Lauda und **W. Starlinger**, *Über den Einfluß der Toluylendiaminvergiftung auf die Reversion der Hämolyse, Untersuchungen am Hund mit besonderer Berücksichtigung verschiedener Gefäßgebiete und der Operationsnarkosewirkung.* In der Narkose ist die Hämolysereversion herabgesetzt, im Blut aus verschiedenen Gefäßgebieten meist von verschiedenem Ausmaß. Bei Toluylendiaminvergiftung ist sie herabgesetzt, nach Erholung über den n. Wert gesteigert. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **51**. 213—222. Wien, II. Med. Klinik.) MEIER.

G. E. Wakerlin und **A. S. Loevenhart**, *Die Toxizität des salicylsauren Quecksilbers bei Kaninchen.* Maximal erträgliche Dosis in öliger Suspension (intramuskulär) 30 mg pro kg, minimal tödliche Dosis 40 mg. In wss. Suspension erhöhen sich beide Werte um 10 mg. Unterschiede in der Resorptionsgeschwindigkeit sind die Ursache der Unterschiede. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **27**. 385—88. Wisconsin, Pharmacol. Lab. of the Univ.) OPPENHEIMER.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Lina Stern und **Frédéric Battelli**, Genf, Schweiz, *Gewinnung von Hormonen aus Drüsen mit innerer Sekretion.* Die dem tier. Organismus frisch entnommenen Drüsen werden in einer Nährfl. bei Ggw. von O_2 u. ca. 40° behandelt. — Als Nährfl. dient entweder derselben Tierart entnommenes Blut oder Ringer-Lockesche-, Tyrode- oder physiolog. NaCl-Lsg. — Durch diese Behandlung scheiden die endokrinen Drüsen, z. B. *Schilddrüse*, *Nebenniere* oder *Hypophyse*, ihre Hormone, wie im lebenden Organismus eine zeitlang (2—24 Stdn.) in der Nährfl. aus. Man erhält die Hormone so in wesentlich höheren Ausbeuten als durch die übliche Extraktion der Drüsen. Folgendes Beispiel ist angegeben: Man entnimmt einem frisch geschlachteten Hund oder Rind sofort die *Nebenniere*, schneidet sie in dünne Scheibchen u. suspendiert sie in demselben Tier entnommenem Blut. Bei 40° wird durch das Gemisch ein O_2-Strom geleitet. Die Nebennierenteilchen scheiden während ihrer Lebensdauer in reichlichen Mengen ihr Hormon, das *Adrenalin* aus. (**A. P. 1 515 976** vom 19/11. 1923, ausg.

18/11. 1924. **E. P. 208 154** vom 5/12. 1923, ausg. 6/2. 1924. Schwz. Prior. 6/12. 1922. **Schwz. P. 102 420** vom 6/12. 1922, ausg. 16/1. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Darstellung physiologisch wirksamer Stoffe* aus weiblichen innersekretor. Organen in hochkonz. Form, 1. dad. gek., daß man die nach bekannten Verff. erhaltenen Präparate, in einem fl. Lösungsm. gel., einer Fällung mit bas. Pb-Acetat unterwirft. — 2. dad. gek., daß die Fällung mit bas. Pb-Acetat mit einer Tieftemperaturbehandlung kombiniert wird. — Man verfährt z. B. so, daß man den nach D. R. PP. 297 392; C. **1917**. I. 937 u. 306 906; C. **1918**. II. 493 erhaltenen, nicht dest., weitgehend gereinigten Extrakt aus *Placenten, Ovarien* oder *Corpora lutea* oder das nach D. R. P. 309 482; C. **1919**. II. 625 erhaltene, von Phosphatiden befreite *Gesamtdestillat* in Aceton oder CH_3OH löst u. mit einer Lsg. von *bas. Pb-Acetat*, das zweckmäßig durch Kochen von gleichen Teilen krystallisiertem Pb-Zucker u. PbO in CH_3OH erhalten wird, fällt. Es werden so unwirksame Beimengungen abgeschieden, die durch neutrales Pb-Acetat nicht entfernt werden können. Die Filtrate der Fällungen enthalten die *Hormone* in angereicherter Form. Noch weitere Ballaststoffe können durch Kombination der Pb-Acetatfällung mit einer Tieftemperaturbehandlung entfernt werden. Hierzu wird z. B. ein weitgehend vorgereinigter *Placenta*extrakt in Aceton gel., mit bas. Pb-Acetat versetzt, die gesamte Fl. auf —60 bis —70° abgekühlt u. solange bei dieser Temp. gehalten, bis keine weitere Ausscheidung mehr erfolgt. Man nutscht den Nd. ab u. dest. das Lösungsm., nach Entfernung des überschüssigen Pb ab. Es hinterbleibt ein helles klares, das *Hormon* in hochkonz. Form enthaltendes Öl. (**D. R. P. 430 770** Kl. 12 o vom 18/12. 1923, ausg. 19/6. 1926. Schwz. Prior. 8/5. 1923. **E. P. 226 372** vom 29/12. 1923, ausg. 15/1. 1925. **Schwz. P. 106 038** vom 8/5. 1923, ausg. 1/8. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Merck & Co., New York, V. St. A., *Herstellung eines Chininderivates.* Man läßt 1 Mol. eines sauren Chininsalzes auf 2 Moll. eines Alkalisalzes der Salicylosalicylsäure einwirken. — Z. B. wird *Chinindisulfat* in W. bei 15° gel. u. unter Rühren mit einer k. wss. Lsg. des *Na-Salzes* der *Salicylosalicylsäure* versetzt. Nach mehrstd. Rühren wird der Nd. abfiltriert, gewaschen u. vorsichtig, erst bei 15°, dann unter Erwärmen bis auf 60° getrocknet. Das *Chinindisalicylosalicylat*, $C_{20}H_{24}O_2N_2\cdot(C_{14}H_{10}O_5)_2$, Mol.-Gew. 840, mikrokrystallin. Pulver, F. 86—88°, unl. in W., ll. in A., Ä. u. Bzl., von nur schwach bitterem Geschmack, findet *therapeut.* Verwendung bei *Influenza, Infektionen* der *Nase* u. des *Rachens*, bei *Neuralgien* u. *rheumat. Erkrankungen.* (**E. P. 241 109** vom 15/4. 1925, ausg. 5/11. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

John J. Patterson, Casmalia, California, V. St. A., *Herstellung eines in der Veterinärmedizin zu verwendenden Präparates.* Man mischt Roßkastanienmehl mit Allylsenföl, Pfefferminzöl u. gibt zu dem Gemisch A. (**Can. P. 253 862** vom 22/1. 1925, ausg. 22/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Howard Moore, Thomas Young, sr., Breckenridge, Quebec und **Abraham James Payne**, Ottawa, Ontario, Canada, *Herstellung eines Tierarzneimittels.* Man mischt frische Milch mit Kreolin u. gibt Alantwurzel dazu. (**Can. P. 255 033** vom 12/8. 1924, ausg. 27/10. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges. (Erfinder: **von Hoessle**), Radebeul-Dresden, *Herstellung von kolloidalen Lösungen des Silbers in Ölen, Fetten, Wachsarten, Lanolin, Vaseline, Paraffinen oder Gemischen dieser Stoffe*, wie sie zu Salbengrundlagen benutzt werden, dad. gek., daß man Ag_2O in diesen Stoffen suspendiert u. unter Zusatz geeigneter Schutzkörper, wie Harze, Gummi, Wachsarten o. dgl., vorteilhaft durch Einleiten von H_2 bei gelinder Wärme reduziert. — Das Ag_2O geht dabei als kolloidales Ag in das Dispersionsmittel über. Die *Oleosole* zeigen im durchfallenden Licht die bekannte dunkelrotbraune Farbe der Ag-Sole, im auffallenden Licht, besonders in Bzl. oder ähnlichen organ. Lösungsmm. gel., einen bläulichen Fluorescenzschimmer. Sie sind

unl. in W., l. in solchen Lösungsmm., die die Grundlagen lösen, u. sollen therapeut. u. techn. Verwendung finden. Z. B. löst man in *Arachisöl* Kolophonium oder Dammarharz, trägt unter Umrühren *Ag_2O* in die Lsg. ein u. erwärmt die Suspension unter Durchleiten von H_2 auf 90—100°. Das Ag_2O geht hierbei allmählich als *kolloidales Ag* in die Öllsg. — oder man erhitzt *Ag_2O* mit *Arachisöl* u. *Carnaubawachs*, wobei letzteres gleichzeitig reduzierend wirkt. — Löst man in *Vaseline* oder *Paraffin* oder *Lanolin* u. gegebenenfalls *Wachsarten* Kolophonium oder Dammarharz u. rührt in die auf dem Wasserbade fl. erhaltene M. *Ag_2O* ein u. leitet H_2 hindurch, so wird das Ag_2O nach einiger Zeit zu kolloidalem Ag in der Salbengrundlage gel. Nach dem Abkühlen u. Erstarren der M. erhält man eine gute *Ag-Salbe*. — An Stelle der Harze kann man auch *Rohgummi* als Schutzkolloid verwenden. (**D. R. P. 432 717** Kl. 30 h vom 25/7. 1922, ausg. 10/8. 1926.) Schottländer.

A. Maria Wingender, Hamburg, *Herstellung eines zu Nasenformungen und anderen kosmetischen Zwecken geeigneten nicht bröckelnden und nichtkrystallinischen Paraffins*, dad. gek., daß man 90 Teile eines nur wenig über seinen F. erhitzten Paraffins mit 2 Teilen Talg, 8 Teilen Lanolin sowie etwa nötigen Geruchsstoffen u. arzneilichen Zusätzen versetzt u. so rasch erkalten läßt, daß die Zusatzstoffe sich nicht aus dem Paraffin ausscheiden können. — Als Zusatzstoffe kommen Benzaldehyd, Zimtaldehyd oder Salicylsäurester in Frage. Das Prod. dient außer zu Nasenumformungen auch zur Beseitigung von Hautrunzeln. (**D. R. P. 432 945** Kl. 30 h vom 3/6. 1925, ausg. 18/8. 1926.) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Günzler** und **Oskar Neubert**, Elberfeld), *Herstellung von Tabletten für arzneiliche und ähnliche Zwecke*, darin bestehend, daß man in W. l. Stoffe mit Acetamid, gegebenenfalls unter Zugabe von W. bindenden Mitteln, vermischt. — Z. B. werden 50 Teile des *Na-Salzes* der *Diäthylbarbitursäure* mit 27 Teilen *Acetamid* u. 3 Teilen *Na_2HPO_4*, bezw. 50 Teile *Protein-Ag-Verb.* (Protargol) mit 63 Teilen *Acetamid* u. 7 Teilen trockenem *Na_2SO_4* gemischt u. die Mischungen zu Tabletten zu 0,8 bezw. 0,6 g gepreßt. Während Tabletten aus den erwähnten, in W. ll. Arzneimitteln ohne Zusatz von Acetamid nur sehr schwierig u. langsam in W. gel. werden, gehen solche mit Acetamid hergestellte Tabletten schon nach 1—2 Min. klar in Lsg. Das reine, völlig geruchlose, angenehm schwach süßlich-bitter schmeckende Acetamid ist ungiftig u. geht unverändert durch den Organismus. Seine geringe Hygroskopizität bedingt den gleichzeitigen Zusatz eines W. bindenden Mittels zu den Tabletten. (**D. R. P. 432 889** Kl. 30 h vom 23/5. 1924, ausg. 16/8. 1926.) Schottländer.

United Water Softeners Ltd., London, übert. von: **Charles Henry Hasler Harold**, Aldershot, England, *Sterilisationsmittel.* Eine wss. Lsg. von NH_3, welche 0,0125 g NH_3 je l W. enthält, wird mit der dem NH_3 äquivalenten Menge Cl_2 versetzt. Werden stärkere Lsgg. von NH_3 verwendet, z. B. solche, welche 0,75 g NH_3 je l enthalten, so ist für gute Abkühlung zu sorgen. (**A. P. 1 581 115** vom 3/10. 1925, ausg. 20/4. 1926.) Kühling.

G. Analyse. Laboratorium.

Bertram Lambert und **Kenneth Townend Hartley**, *Eine Untersuchung über den Einfluß von Änderungen des Strahlungsfaktors auf die Wirksamkeit von Dewargefäßen.* Vff. vergleichen die Wirksamkeit von Dewargefäßen von gleicher Größe u. Gestalt u. von gleichem Material, die sich lediglich in der Beschaffenheit der dem Vakuum zugewandten Gefäßoberflächen unterscheiden. Es folgt aus den Ergebnissen, daß die Wirksamkeit der käuflichen Cu-Gefäße für fl. Luft wesentlich erhöht wird, wenn die dem Vakuum zugewandten polierten Oberflächen statt aus Cu aus Ag bestehen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **112**. 136—51. Oxford, Merton College.) Leszynski.

J. F. Tocher, *Irrtümer in der Beurteilung bei chemischen Analysen.* Vorl. Mitt. Gemeint sind die Unterschiede, die zwischen Analytikern bei Unters. der gleichen Probe eintreten können u. die in der jeweiligen persönlichen Veranlagung (persönlicher Faktor) des einzelnen Analytikers ihre Ursache haben. Vf. bespricht kurz die Art der Unterschiede u. ihre Schwankungen mit besonderer Beziehung auf das chem. Arbeiten, den Wert des Studiums dieser Verhältnisse, ihren Einfluß auf Gewichtsbestst. u. auf Titrationen, die psycholog. Faktoren u. die Richtung, in der sich weitere Beobachtungen hierüber zu bewegen haben. (Analyst **51**. 338—43.) Rühle.

A. A. Hirsch, *Eine selbsttätige Bürette aus üblichen Laboratoriumsgerätschaften hergestellt.* Vf. beschreibt an einer Abbildung eine einfache Vorr., die leicht aus im Laboratorium vorhandenen Gegenständen zusammengestellt werden kann. (Chemist-Analyst **1926**. Nr. 47. 12. New Orleans [La.].) Rühle.

—, *Die Vakuumapparatur des Apothekenlaboratoriums.* Beschreibung mit Abbildungen. (Pharm. Ztg. **71**. 1000—1002.) Rojahn.

S. Bialkowski, *Kunstgriff beim Eindampfen stark salzhaltiger Flüssigkeiten.* Um das Verspritzen beim Abdampfen stark salzhaltiger Fll. mit direkter Flamme zu verhüten, deckt man über den Schaleninhalt ein so großes Filter, daß es etwa in der Mitte zwischen Schalenrand u. der Oberfläche der Fl. festgeklemmt wird. (Chem.-Ztg. **50**. 595.) Jung.

G. H. Briggs, *Eine photographische Methode zur Bestimmung der Beweglichkeit von Rückstoßatomen.* Der App. besteht aus zwei Messingplatten (20·7,4 cm), die an den langen Kanten durch Ebonit verbunden sind, so daß ein Zylinder mit einem rechteckigen Querschnitt 5,4·1,0 cm entsteht. Im Innern ist parallel zu den Messingplatten eine Pt-Folie (35·3 mm) angebracht. Durch den Zylinder kann mit $CaCl_2$ u. H_2SO_4 getrocknete Luft geleitet werden. Mit einer Lsg. von Mesothorbromid in wenig W. wird ein 0,6 mm breiter Strich auf die Pt-Folie gezeichnet, die zu diesem Zweck schwach platiniert war; die Aktivität entsprach 0,08 g Ra. Unter Anwendung geeigneter elektr. Felder (75—140 V/cm) findet auf der dem Pt-Streifen gegenüberliegenden Messingplatte eine Ansammlung der Aktivität statt, die sich auswirkt, wenn man sie auf eine photograph. Platte legt. Ein Luftstrom treibt die Atome je nach ihrer Beweglichkeit ab. Es ergibt sich eine mittlere Beweglichkeit von 1,24 cm/sec. V/cm. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**. 73—77.) Kellermann.

Takeo Hori, *Eine Methode zur Bestimmung der Dispersion der Doppelbrechung und der Dicke einer Krystallplatte* (z. B. *Glimmer*). Vf. gibt eine Gleichung an, die aus den Interferenzerscheinungen, welche an halbversilberten Krystallflächen beobachtet werden, die Dicke u. die Dispersion der Doppelbrechung zu berechnen erlaubt. (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto Serie A **9**. 313—14.) Kellermann.

R. C. Richards, *Eine Methode zur Untersuchung des Verhaltens von Röntgenröhren.* Vf. schildert eine stroboskop. Methode zur Messung von Sekundärspannung, Stromstärke u. Intensität der Röntgenstrahlung in Abhängigkeit von der Phase der Primärspulenunterbrechung. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **112**. 280—88. London, Carey Foster Lab., Univ. College.) Leszynski.

Delauney, *Quantitative Analyse mit Hilfe der Röntgenstrahlen.* Vf. diskutiert bereits bekannte u. einige neue Einwände gegen die Verss., die Röntgenstrahlen-Emissionsfähigkeit der Elemente zum Ausbau einer quantitativen Analysenmethode auszunutzen. Statt dessen empfiehlt Vf. die Benutzung des Absorptionsvermögens für monochromat. Röntgenstrahlen. Vf. beschreibt Theorie u. prakt. Ausführung dieser Methode. Als Beispiele werden die Ergebnisse der quantitativen Analyse von $BaCl_2$-$SrCl_2$-, KCl-KBr- u. KJ-KBr-Gemischen mit Hilfe der WK_α-Linie angeführt; eine $BaCl_2$-$SrCl_2$-Lsg., die 16,35% Ba u. 19,2% Sr enthält, läßt sich bis auf 1% genau analysieren, während bei einer auf das 10-fache verd. Lsg. nur eine Genauigkeit von 10% erreicht wird. Eine Modifikation der Methode gestattet die Prüfung

der Homogenität gewisser Stoffe, z. B. metallurg. Erzeugnisse. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 805—19.) LESZYNSKI.

W. B. Ferguson, *Die Vereinheitlichung der photographischen Schwärzungsmessungen.* Vf. weist durch zahlreiche Messungen nach, daß man die Werte für die Schwärzungen, die mit einem beliebigen Instrument bestimmt sind, mit Hilfe einer einfachen Formel auf das Normalphotometer übertragen kann. (Photogr. Journ. **66**. 294—97.) KELL.

A. R. Rose, *Vermeidung von Irrtümern bei colorimetrischen Messungen.* Schemat. Formel, an Hand der sich die variablen Faktoren berücksichtigen lassen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **23**. 219—20. 1925; Ber. ges. Physiol. **36**. 4. Newark, N. J., Prudential insurance comp. Ref. KLEINMANN.) OPPENHEIMER.

J. Mc Crae, *Eine Abänderung des Verfahrens nach Gillespie zur angenäherten Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.* (Vgl. W. MANSFIELD CLARK, Die Bestimmung der Wasserstoffionen, 2. Ausgabe, Seite 130). Es wird eine Vereinfachung des äußerst nützlichen Verf. in bezug auf den Farbenvergleich angegeben u. ein dazu geeigneter App. an Hand einiger Abbildungen beschrieben. (Analyst **51**. 287—90. Johannesburg.) RÜHLE.

Elizabeth Hardman Lepper und **Charles James Martin**, *Der Widerspruch zwischen elektromotorischer und colorimetrischer (Phenolrot-) Bestimmung der p_H im Zusammenhang zum Salzgehalt der Lösung.* In Tabellen u. Kurven werden die p_H-Werte von Phosphatlsgg. bei fallender Konz. von PO_4, bei konstanter PO_4-Konz. u. wechselnden NaCl-Konzz., ferner von $NaHCO_3$-Lsg. mit wechselndem NaCl-Gehalt u. bei verschiedenem CO_2-Druck gegeben. Die kolorimetr. u. elektrometr. Messung gibt nur dann Übereinstimmung, wenn die Na^+-Konz. ungefähr die gleiche ist wie die Phosphatkonz. der Vergleichslsg. Ist die Na^+-Konz. der untersuchten Lsg. größer, so gibt die kolorimetr. Methode zu hohe, ist sie kleiner, zu niedrige Werte. Wie stark die Abweichungen sind, läßt sich nur empir. festlegen u. es ist festzuhalten, daß die Pufferart u. das quantitative Verhältnis zwischen Elektrolytzusatz u. Pufferkonz. die Resultate beeinflußt. (Biochemical Journ. **20**. 45—58. London, Lister Inst., Dep. of exp. path.) OP.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Willard W. Yates, *Bestimmung des Gesamtschwefels in Verbindungen, die viel freien Schwefel enthalten.* Bei der Oxydation mit rauchender HNO_3 u. $KClO_3$ geben solche Proben, zumal wenn sie 90—99% Gesamt-S enthalten, leicht beim Oxydieren mit HNO_3, vermutlich infolge Fehlens von Basen u. schwierigen Befeuchtens (B. von Knötchen), Verluste. Deshalb mischt Vf. 0,5 g der Probe mit 1 g Quarzsand u. 1 g $CaCO_3$. Das trockne Gemisch befeuchtet man dann innig mit W. u. verfährt dann weiter wie üblich. Man gibt also 30—40 ccm rauchende HNO_3 zu u. engt auf die Hälfte ein (etwa 2 Stdn.); man läßt abkühlen, gibt etwa 3 g $KClO_3$ zu, dampft zur Trockne u. erhitzt noch $^1/_2$ Stde. Weiter wie üblich. (Chemist-Analyst **1926**. Nr. 47. 14. Corvallis [Ore.].) RÜHLE.

Stanley Kettle, *Die Analyse von Ammoniumsulfit.* Vf. hat das bisher übliche Verf., das ziemlich langwierig auszuführen ist, vereinfacht. Man löst zunächst auch, wie üblich, 5 g in W., filtriert u. füllt auf 250 ccm auf. 20 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. titriert man mit der Lsg. (1), wobei man zusammen Sulfit u. Thiosulfat erhält (Disulfat ist selten vorhanden, gegebenenfalls muß es wie üblich bestimmt werden). Sulfat fällt man in verd., h., mit HCl angesäuerter Lsg. mit $BaCl_2$ (2). Sulfat u. Sulfit werden zusammen in einem anderen Teile der Lsg. mit $SrNO_3$ gefällt; nach 1 Stde. Stehens filtriert man ab, wäscht nach u. titriert im Filtrate das Thiosulfat mit Jod (3). Den Gehalt an Sulfit erhält man aus dem Unterschiede zwischen 1 u. 2. (Chemist-Analyst **1926**. Nr. 47. 6. London [Eng.].) RÜHLE.

J. W. Andrews, *Die Bestimmung der Reinheit metallischen Bors.* Man löst es durch vorsichtiges Schmelzen mit einem Gemische von NaOH u. KNO_3 in einem

bedeckten Ag-Tiegel, löst die Schmelze in W., säuert schwach mit HCl an u. entfernt die CO_2 durch Kochen unter vermindertem Drucke. Bei n. Drucke könnte Verlust an B_2O_3 durch Dest. eintreten. Dann neutralisiert man die Lsg. unter Verwendung von p-Nitrophenol als Indikator u. titriert nach Zugabe von Mannit u. Phenolphthalein weiter wie üblich. Die Genauigkeit des Verf. ist sehr gut. (Chemist-Analyst **1926**. Nr. 47. 16. Chicago.) Rühle.

H. E. Kuehn, *Schnelles Verfahren zur angenäherten Bestimmung von Natriumhydroxyd in gebrauchter Natriumplumbitlösung (Doctor).* Die bei der Behandlung von Petroleumdestillaten mit Na-Plumbitlsg. abfallende Lsg. (spent doctor) kann man schnell auf ihren Gehalt an NaOH prüfen, indem man eine gemessene Menge davon mit einer $PbCl_2$-Lsg. in geringem Überschusse behandelt, vom PbS-Nd. abfiltriert u. Filtrat u. Waschwässer mit $^1/_{10}$-n. oder stärkerer H_2SO_4 titriert. Titriert man ohne vorherigen Zusatz von $PbCl_2$-Lsg., so erhält man den Gehalt der Probe an NaOH vermehrt um den Gehalt an Na_2S. Ein Zusatz von zu viel $PbCl_2$ vermindert den Gehalt an NaOH um ein geringes. Eine auf etwa $5^0/_0$ genaue Best. ist innerhalb weniger Minuten auszuführen. (Chemist-Analyst **1926**. Nr. 47. 16. Baltimore [Md.].) Rü

A. J. Berry, *Die unmittelbare Titration von Thallosalzen mit Kaliumjodat.* Sie erfolgt quantitativ nach den Gleichungen, je nachdem man vom Hydroxyd, Jodür oder Thiocyanat ausgeht,

$$1.\ 2TlOH + KJO_3 + 8HCl = 2TlCl_3 + KCl + JCl + 5H_2O$$

$$2.\ TlJ + KJO_3 + 6HCl = TlCl_3 + KCl + 2JCl + 3H_2O$$

$$3.\ TlCNS + 2KJO_3 + 7HCl = TlCl_3 + 2KCl + 2JCl + H_2SO_4 + HCN + 2H_2O$$

Die Rk. beruht darauf, daß das Jod, das bei der Rk. frei wird, JCl bildet, das sich in Ggw. eines großen Überschusses starker HCl nicht hydrolysiert. Zur Best. des Endpunktes schüttelt man häufig mit Chlf. u. kann sehr scharf das Verschwinden der durch das gel. Jod verursachten Blaufärbung des Chlf. beobachten. Es muß darauf geachtet werden, daß die HCl kein Cl enthalte, das etwas zu niedrige Werte verursacht. Ggw. von KBr stört das Verf. keineswegs. (Analyst **51**. 137—39. Cambridge.) Rühle.

Joseph Gross, *Die Fällung von Calciumoxalat in Gegenwart großer Mengen von Ammoniumsalzen.* Bisher erfolgte die Fällung in eben essigsaurer Lsg. durch Zugabe von NH_4-Oxalatlsg. Hierbei fiel das Ca-Oxalat in einigen Fällen aus, in anderen nicht. Deshalb gibt Vf. zunächst einen Teil der zu fällenden Lsg. zur NH_4-Oxalatlsg. u. rührt um, worauf sich fast sofort ein flockiger krystallin. Nd. abscheidet. Dann gibt man den Rest der zu fällenden Lsg. hinzu, erhitzt zum Kochen, digeriert 2 Stdn., stellt beiseite u. filtriert k. Das Ca-Oxalat wird mit $KMnO_4$ titriert. (Chemist-Analyst **1926**. Nr. 47. 8. New York City [N. Y.].) Rühle.

P. Oberhoffer, *Zur Bestimung des Sauerstoffs im Eisen.* (Vgl. Scherer u. Oberhoffer, Stahl u. Eisen **45**. 1555; C. **1926**. I. 448.) Zwecks Erhöhung der Genauigkeit der Bestst. des O_2 im Fe wurden eine Reihe von Verss. ausgeführt. Gemeinsam mit **J. Kentmann** wurde die Apparatur des *H_2-Verf.* vervollkommnet, der Einfluß der Probenform näher untersucht, u. die Reduzierbarkeit des MnO nochmals nachgewiesen. Zusammen mit **W. Hessenbruch** wurde die *Heißextraktions*apparatur verbessert. Dieses Verf. gibt auch bei komplexen Stählen gute Resultate. Die verschiedenen *Rückstandsverfahren* wurden gemeinsam mit **E. Ammann** nachgeprüft. Sie ergaben bzgl. der SiO_2 hinreichende Übereinstimmung. Die Ergebnisse sind in Kurven dargestellt. (Stahl u. Eisen **46**. 1045—49. Aachen.) Lüder.

L. E. Pitzer, *Phosphor und Silicium in Phosphoreisen.* Vf. stieß auf die gleichen Schwierigkeiten wie Pond (Chemist-Analyst **1926**. 45) u. empfiehlt das Perchlorsäureverf. 0,25 g der Probe löst man unter Erwärmen in 35 ccm $60^0/_0$ig. Perchlorsäure (1 Stde). Nach dem Abkühlen macht man schwach ammoniakal. u. löst die Hydroxyde

wieder mit konz. HNO_3 in geringem Überschuß, verd. auf 75 ccm, erhitzt auf 70—80°, fällt P_2O_5 mit NH_4-Molybdatlsg. u. bestimmt P_2O_5 wie üblich. — Eine zweite Probe von 0,9351 g löst man in 60 ccm 60°/$_0$ig. Perchlorsäure (1 Stde.), gibt 100 ccm W. zu, kocht, filtriert, wäscht mit h. W. u. HCl (1 : 1) nach, verbrennt das Filter u. wägt; den Rückstand behandelt man mit HF u. H_2SO_4 u. wägt von neuem. Der Gewichtsverlust entspricht SiO_2. (Chemist-Analyst **1926**. Nr. 47. 8. Braddock [Pa.].) Rühle.

Herbert J. Miller, *Verfahren zur Bestimmung von Chrom in Roheisen.* Man löst 2 g der Probe in 50 ccm HNO_3 (D. 1,13) unter Erwärmen, filtriert, wäscht mit h. W. nach, verbrennt das Filter im Pt-Tiegel u. schm. den Rückstand mit etwa 3 g Na_2CO_3 u. einigen Krystallen KNO_3. Die Schmelze laugt man mit verd. HNO_3 unter Erwärmen aus, filtriert u. vereinigt dieses Filtrat mit dem ersten Filtrate. Man engt auf 50 ccm ein, gibt nach Abkühlen auf 80° 2—3 g Na-Bismuthat in kleinen Beträgen zur selben Zeit zu u. kocht, bis sämtliches Permanganat zu MnO_2 reduziert ist (etwa 10 Minuten). Man gibt dann 50 ccm 2°/$_0$ig. HNO_3 zu, filtriert nach wenigen Minuten durch Asbest, wäscht mit 2°/$_0$ig. HNO_3 nach, verd. auf 400 ccm, gibt 10 ccm H_2SO_4 (1 : 1) zu, läßt abkühlen, gibt einen Überschuß von $^1/_{30}$-n. Ferro-NH_4-Sulfat zu u. titriert mit $^1/_{30}$-n. $KMnO_4$ zurück. Bei Verss. mit Proben bekannten Gehalts an Cr waren die Abweichungen nicht größer als 0,02°/$_0$. (Chemist-Analyst **1926**. Nr. 47. 4. Chicago [Ill.].) Rühle.

A. P. Rollet, *Über eine neue colorimetrische Nickelbestimmung.* Die colorimetr. *Ni*-Best. mit Hilfe der rotgefärbten Lsg., die man durch Oxydation des mit *Dimethylglyoxim* entstandenen Nd. mit PbO_2 erhält, erweist sich als schwer durchführbar, insbesondere deshalb, weil die Färbung durch höhere Tempp. geschwächt wird. Vf. empfiehlt die Verwendung der Alkalihypochlorite oder -hypobromite statt des PbO_2. Bei Abwesenheit von Co u. Cu gestaltet sich der Analysengang folgendermaßen: Zur Ni-Lsg. wird Bromwasser zugesetzt, bis zum Auftreten von freiem Brom. Durch Ammoniak wird alles Brom gebunden u. dann alkoh. Dimethylglyoximlsg. zugesetzt. In 1 ccm Lsg. lassen sich noch leicht 0,0005 mg Ni nachweisen; steht mehr Lsg. zur Verfügung, wird die Methode noch empfindlicher, z. B. können in 100 ccm weniger als 0,015 mg nachgewiesen werden. Die erhaltene Färbung ist gegenüber der mit PbO_2 erhaltenen etwas ins Orange verschoben. Sie verändert sich langsam u. ist nach etwa 2 Tagen mit der rein roten Färbung der mit PbO_2 erhaltenen Lsgg. wieder ident. Vergleichslsgg. müssen daher gleichzeitig mit den zu analysierenden Lsgg. angesetzt werden. Der maximale Fehler beim quantitativen Nachweis in 0,1—0,01°/$_0$ig. Lsgg. beträgt 5°/$_0$. Vf. gibt Anwendungen der Methode für den Ni-Nachweis in organ. Substanzen, im Nickelstahl u. in Co-Salzen. Die Anwesenheit von Co erfordert die Verwendung eines Lichtfilters oder die spektrophotometr. Prüfung in der Gegend von 0,55 μ. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 212—13.) Leszynski.

S. V. Crompton, *Schnelles Verfahren zur Bestimmung von Kupfer in Kupferkonzentraten.* Man zers. 0,25—0,50 g des Erzes mit so wenig als möglich Nitrat-Chloratgemisch, verd. mit etwa 25 ccm W., gibt NH_3 zu, bis der Nd. von $Fe(OH)_3$ bleibt, ohne daß die Lsg. alkal. wird, gibt 3 ccm Essigsäure, darauf 2 g NaF zu u. schüttelt, bis alles Fe in Lsg. ist. Dann kühlt man ab u. titriert mit Thiosulfat wie in den üblichen Jodidverff. Das Verf. ist schnell ausführbar (etwa 20 Minuten) u. dabei genau genug (innerhalb 0,25°/$_0$). (Chemist-Analyst **1926**. Nr. 47. 4. Allenby [B. C.].) Rühle.

G. W. Burke, *Filtrieren von Stannioxyd.* Um scharfe Trennung von anderen etwa vorhandenen Metallen u. leichtes Filtrieren zu erreichen, behandelt Vf. 1,0 grain-Feilspäne, erhalten mit einer groben Feile, mit HNO_3 (1 : 1) unter Kochen, bis die N-Oxyde ausgetrieben sind, u. dampft zur Trockne. Nach der Behandlung mit 50 ccm h. W. u. 5 ccm konz. HNO_3 filtriert man ab u. wäscht SnO_2 mit h. W. nach. Die Filtration ist in wenigen Minuten beendet; das Filtrat ist gerade genügend sauer, um

Cu auch in Ggw. von Pb elektrolyt. ausfällen zu können. (Chemist-Analyst **1926**. Nr. 47. 12—13. Ames [Ia.].) Rühle.

O. Swjaginzew, *Die rasche Bestimmung des Palladiums im Platin.* Verd. Pd-Lsgg. liefern mit KJ eine dunkelbraune Färbung, Pt-Lsgg. eine bei weitem schwächere rotbraune. Die Färbungen sind aber so ähnlich, daß man eine Pd-haltige Pt-Lsg. gegen eine reine Pt-Lsg. colorimetrieren kann. Man braucht nur ein für allemal die Pt-Konzz., die den Pd-Konzz. nach ihrer Farbstärke entsprechen, festzustellen. Die Pd-haltige Lsg. muß aber erst 30—40 Min. nach dem KJ-Zusatz colorimetriert werden, weil das Pd nur langsam mit KJ reagiert; zuerst zeigt die Lsg. nur die von ihrem Pt herrührende Färbung. Die Untersuchungslsg. darf schwach sauer sein, aber kein freies Chlor u. HNO_3 enthalten. Das Verf. gestattet, noch 0,0002 g Pd neben 1 g Pt im Liter Lsg. nachzuweisen. Größere Mengen lassen sich auch annähernd quantitativ bestimmen. (Annales de l'Institut de platine **4**. 364—66. [russ.].) Bikerman.

B. Karpow, *Eine neue Trennungsmethode für Platin und Iridium.* Sie beruht auf der Beobachtung, daß Pt-Salze durch Hg leichter reduziert werden als Ir-Salze. Man schüttelt ein Gemisch von $(NH_4)_2PtCl_6$ u. $(NH_4)_2IrCl_6$ mit Hg unter W., bis die gelbrote Lsg. entfärbt ist. Das Gemisch von Hg, Pt u. HgCl wird mit h. W. gewaschen, worauf die flüchtigen Bestandteile durch Glühen entfernt werden; es bleibt das Pt zurück. Die entfärbte Lsg. dampft man mit HNO_3 bis zur Trockne ein u. führt Ir mittels K-Tartrat ins Oxyd über, welches nun im Leuchtgasstrom reduziert wird. In Gemischen von 1,7531 bezw. 1,3990 g Pt u. 0,0246 bezw. 0,0968 g Ir wurden auf diese Weise gefunden 1,7536 bezw. 1,3960 g Pt u. 0,0228 bezw. 0,0956 g Ir. Das durch Hg ausgeschiedene Pt enthielt 0,04—0,11% Ir. (Annales de l'Institut de platine **4**. 360—64 [russ.].) Bikerman.

W. Chlopin, *Ein neuer qualitativer Nachweis des Iridiums und die colorimetrische Bestimmung geringer Iridiummengen in Platin.* Salze des vierwertigen Ir geben mit *Benzidin* in sehr verd. Lsgg. eine himmelblaue Färbung, in konzentrierteren blaue Flocken. Die Färbung gestattet, 0,001 g Ir in 100 ccm W. nachzuweisen. Eine ähnliche Färbung erzeugt OsO_4. (Annales de l'Institut de platine **4**. 324—30. [russ.]). Bikerman.

F. B. Diana, *Bestimmung von Blei in Manganbronze.* Um die schwierige Filtration der Metazinnsäure zu umgehen, empfiehlt Vf., die 5 g der Probe mit 3 ccm gesätt. Ferrinitratlsg. zu versetzen u. dann mit 25 ccm HNO_3 zu lösen. Nach dem Wegkochen der freien Säure u. dem Verdünnen auf etwa 150 ccm mit W. erhält man eine klare Lsg., die keine Spur von Metazinnsäure abscheidet u. aus der man unmittelbar in üblicher Weise Pb elektrolyt. abscheiden kann. (Chemist-Analyst **1926**. Nr. 47. 6—7. Bridgeport [Conn.].) Rühle.

Burton Paxton, *Analyse von Lagermetall auf Bleigrundlage.* Das zur Analyse von Lagermetall der allgemeinen Formel 75% Pb, 15% Sb u. 10% Sn u. von anderen bleireichen Metallen empfohlene Verf. hat Vf. durch Verb. verschiedener, im Schrifttum aufgefundener Angaben ausgearbeitet. Man löst 1 g der Probe durch Erwärmen mit 2 g K_2SO_4 u. 15 ccm H_2SO_4, bis der Rückstand weiß geworden ist, kühlt, gibt vorsichtig 100 ccm W. u. dann 10 ccm HCl zu, kocht genau 12 Minuten, kühlt schnell in fließendem W., verd. mit 200 ccm k. W., titriert mit $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ (gegen reines Sb oder Babbittmetall eingestellt) bis zu schwacher Rötung u. berechnet auf Sb. Die titrierte Lsg. kühlt man in Eiswasser, filtriert vom $PbSO_4$ ab u. wäscht 5-mal mit k. W. nach. Das Filter mit dem $PbSO_4$ löst man durch Kochen in 75 ccm NH_4-Acetatlsg. (200 ccm NH_3, 275 ccm W., 200 ccm Essigsäure), verd. zu 200 ccm, kocht, titriert mit NH_4-Molybdatlsg. (8,580 g im Liter; eingestellt gegen reines Pb oder Babbittmetall) mit Tannin als Indikator u. berechnet auf Pb. Zum Filtrate gibt man 25 ccm HCl, einige Fe-Nägel u. genug Sb-Lsg. (1 g sd. gel. in 20 ccm H_2SO_4, verd. auf 100 ccm mit mit HCl angesäuertem W.), damit die Lsg. wenigstens 0,15 g Sb enthalte; man

kocht 25 Minuten, kühlt unter CO_2 oder einem anderen neutralen oder unter einem reduzierenden Gase ab, filtriert schnell durch Glaswolle, gibt 5 ccm Stärkeindikator zu u. titriert mit $^1/_{10}$-n. Jodlsg. (eingestellt gegen reines Sn oder Babbittmetall). Wesentlich ist, daß die Sn-Lsg. beim Abkühlen vor Oxydation geschützt ist. Das Verf. ist schnell ausführbar u. für die gewöhnlichen Kontrollzwecke genau genug. (Chemist-Analyst **1926**. Nr. 47. 3. Danville [Ill.].) RÜHLE.

Analytischer Ausschuß des Platin-Instituts, *Anweisung zum Empfang von Platinerz.* 1. Das Erz wird mit Ag verschmolzen; die Gewichtszunahme des Ag-Regulus gibt die Menge der Edelmetalle im Erz an. 2. Durch HNO_3 werden aus dem Erz Ag u. Pb ausgelöst u. bestimmt. 3. Mit einem Gemisch $HF + HNO_3$, in welchem W sehr ll. ist, wird die Beimengung von W festgestellt. (Annales de l'Institut de platine **4**. 339. [russ.].) BIKERMAN.

Analytischer Ausschuß des Platin-Instituts, *Schnellanalyse des Platinerzes.* (Vgl. vorst. Ref.) Arbeitsanweisung. (Annales de l'Institut de platine **4**. 340—43. [russ.].) BIKERMAN.

Analytischer Ausschuß des Platin-Instituts, *Analyse des Platinerzes.* (Vgl. vorst. Ref.) Arbeitsvorschrift. (Annales de l'Institut de platine **4**. 343—47. [russ.].) BIKERMAN.

Analytischer Ausschuß des Platin-Instituts, *Eine Methode der vollständigen Analyse des Platinerzes und die Bestimmung von Kupfer und Eisen.* (Vgl. vorst. Ref.) Man löst das Erz in Königswasser, filtriert, dampft das Filtrat mit HCl mehrmals ein, verdünnt den erhaltenen Sirup mit W., leitet bei 40° Cl-Gas ein (um Ir in $IrCl_4$ überzuführen u. die Red. des Au zu verhindern), dampft wieder bei 38—42° bis zum Sirup ein, verdünnt denselben u. fällt bei 30° mit NH_4Cl (Pt u. Ir im Nd.). Das Filtrat wird mit Dimethylglyoxim in sd. W. gefällt (Au u. Pd im Nd.). Das neue Filtrat wird mit Zn u. HCl reduziert (Cu, Rh, Rest des Ir im Nd.). Im letzten Filtrat fällt man Fe als Hydroxyd. (Annales de l'Institut de platine **4**. 347—51. [russ.].) BKM.

Analytischer Ausschuß des Platin-Instituts, *Eine vollständige Analysenmethode des Platinerzes.* (Vgl. vorst. Ref.) Nach dem Ausfällen von *Pt* u. *Ir* mittels NH_4Cl wird das Filtrat zwecks Zerstörung von NH_4Cl mit konz. HNO_3 eingeengt, der Rückstand in W. gel. u. bei 80—100° mit alkal. $NaNO_2$ digeriert: Im Nd. bleibt Gold u. unedle Metalle. Das Rh, Ir, Ru, Pt u. Pd enthaltende Filtrat dampft man mit HCl ein, um HNO_3 zu entfernen, fällt *Pd* mittels Hg-Cyanid, den Rest von Pt u. Ir mittels NH_4Cl, dann alle Edelmetalle mit Zn, legiert den metall. Nd. mit Zn, löst die Legierung nach Entfernung von Zn in Königswasser, fällt das event. vorhandene Ir mit NH_4Cl u. reduziert das Filtrat mit Zn: *Rh.* Alle Ir-Ndd. werden zusammengetan, in metall. Ir übergeführt, mit Soda aufgeschlossen u. in verd. HCl gel.: Im Nd. bleibt das Ir-Oxyd, während das *Ru* in die Lsg. geht u. daraus mit Zn abgeschieden werden kann. (Annales de l'Institut de platine **4**. 351—55. [russ.].) BIKERMAN.

Analytischer Ausschuß des Platin-Instituts, *Eine Methode zur Analyse des „ersten unlöslichen Rückstandes", der bei der Auflösung des Platinerzes in Königswasser zurückbleibt.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Nd. wird zuerst mit sd. NH_4-Acetatlsg. u. h. wss. NH_3 behandelt, um die event. vorhandenen $PbSO_4$ u. AgCl zu entfernen, dann mit gefälltem Ag u. Borax verschmolzen. Aus dem Ag-Regulus löst man Ag mittels H_2SO_4 aus u. verschmilzt das verbliebene Os-Ir-Gemisch — falls es in genug feinem Staub vorliegt; sonst wird es noch mit Zn verschmolzen — mit NaOH u. Na_2O_2 (vgl. LEIDIÉ u. QUENESSEN, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 802; C. **1903**. II. 741). Die Schmelze wird in W. gel. u. OsO_4 daraus unter Zusatz von HNO_3 u. HCl abdestilliert. Den Destillationsrückstand versetzt man mit NaOH u. destilliert *Ru* in einem Cl-Strom ab. Darauf wird angesäuert, filtriert, die Lsg. mit Cl oxydiert u. mittels NH_4Cl gefällt. Die weitere Behandlung wie im vorst. Ref. (Annales de l'Institut de platine **4**. 355—59. [russ.].) BIKERMANN.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

E. Keiding und **J. Keiding**, *Methode zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner Goldmengen in organischer Substanz.* Modifikation der Methode von Seemann (Fällung von *Au* durch H_2O_2 in alkal. Fl.) Erhöhung der Empfindlichkeit durch $Mg(OH)_2$. Kleinste bestimmbare Menge 0,01 mg. (Acta tubercul. scandinav. **1**. 200—14. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 576. Ref. Behrens.) Oppenheimer.

Staemmler, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Oxydasen.* Colorimetr. Vergleich der Xylolextraktion des mit Nadigemisch behandelten Gewebsstücks mit der Xylolextraktion des reinen Nadigemischs. (Zentralbl. f. allg. Pathol. u. pathol. Anat. **36**. 204—06. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 527.) Oppenheimer.

R. J. Wagner, *Die Mikrobestimmung des vergärbaren Blutzuckers.* Die Grundzüge der Methode sind folgende. Das passend verd. Serum oder Plasma wird nach Ansäuern mit Weinsäure durch Erwärmen (15 Min.) im Wasserbad von CO_2 befreit. Die CO_2-freie, auf Zimmertemp. abgekühlte Fl. wird mit gewachsener Hefe geimpft u. das Reagenzglas mit einem Gummistopfen, der eine mit CO_2-freier Lauge gefüllte Luer-Spritze trägt, verschlossen. Nach Beendigung der Gärung wird die Lauge in das Reagenzglas gedrückt, der Inhalt des Glases in den App. von van Slyke gebracht u. die gebildete CO_2 bestimmt. — Die Konz. der Lsgg. u. die Berechnung, für welche Tabellen gegeben werden, muß im Original nachgelesen werden. Abb. des App. im Original. (Journ. Metabol. Res. **5**. 353—63. Morristown [N. J.], Physiatric Inst.) Hs.

Adolf Hartwich und **Gertrud May**, *Blutmengenbestimmungen mittels der Farbstoffmethode.* I. Mitt. *Technik. Untersuchung an Normalen, Polycythämien, Anämien und Chlorosen.* Bestätigung älterer Ergebnisse mit der *Trypanrot*methode u. Erweiterung der Kenntnisse bei Polycythämien u. Anämien. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **51**. 497—512. Halle, Med. Klin.) Oppenheimer.

Mary A. Bennett, I. *Cullens colorimetrische Methode für die Bestimmung des* p_H *im Blutplasma.* II. *Vergleich des* p_H *von Serum und Plasma.* Nach Blutungen verschwindet mitunter im Hundeplasma der Unterschied zwischen colorimetr. u. elektrometr. bestimmten p_H-Werten, so daß die Korrektur Cullens (Journ. Biol. Chem. **52**. 501. 1922; C. **1922**. IV. 529) nur mit Vorsicht angewendet werden sollte. II. Mit der elektrometr. Best. von p_H fand sich zwischen Serum u. Plasma des Hundebluts kein Unterschied. Cullens Korrektur ist für Serum größer als für Plasma (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **23**. 115—16. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 682. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, Lab. of physiol. chem. Ref. Mislowitzer.) Opp.

István Nádor-Nikitis, *Mikromethode zur quantitativen Globulinbestimmung im Liquor cerebrospinalis.* Vergleichende Prüfung der Opalescenz nach Carbolsäurezusatz. (Magyar orvosi arch. **26**. 519—21. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 586. Ref. Nádor-Nikitis.) Oppenheimer.

T. Niina, *Bedeutung und Beurteilung der Chlor- und Zuckerbestimmung im Liquor.* Besprechung der Beziehungen von Zucker u. NaCl-Werten in Blut u. Liquor. (Ztschr. f. d. ges. Neurol. u. Psychiatrie **99**. 577. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 485. Berlin, Charité. II. med. Klin. Ref. Schmitz.) Oppenheimer.

B. Glasman und **S. Großman**, *Die quantitative Harnstoffbestimmung mittels Oxydation durch salpetrige Säure (Campanische Methode).* Nachweis der Brauchbarkeit der von Campani vorgeschlagenen, von Glasmann u. Grossmann (1888) eingeführten Methode. (Vračebnoe delo **1925**. 569—73; Ber. ges. Physiol. **35**. 397. Ref. Krüger.) Oppenheimer.

Gustav Schaudt, *Die Wasserstoffionenkonzentration der menschlichen Fäzes.* p_H der menschlichen Stühle schwankt zwischen 8,5 u. 5,2. Dünne Stühle reagieren sauer, Obstipationsstühle mehr alkal. (Biochem. Ztschr. **166**. 136—54. 1925. Zürich, Med. Univers.-Poliklin.) Meier.

C. A. Rojahn und **F. Struffmann**, *Über die Verwendbarkeit des Chloramins (p-Toluolsulfochloramidnatrium) an Stelle von Chlor- und Bromwasser in der toxikologischen Analyse und als Reagens zum Nachweis von Brom- und Jodwasserstoff.* Vff. benutzen eine angesäuerte wss. 15%ig. Lsg. von Chloramin an Stelle von Cl-W. bei der *Murexidrk.* (auf *Theobromin, Theophyllin* u. *Coffein*) u. bei der *Indophenolrk.* (auf *Phenol* (ohne Säurezusatz!), *Anilin, Acetanilid, Phenacetin* u. *Nitrobenzol*). *Morphin* in konz. H_2SO_4 gelöst gibt nach $^1/_2$ Stde. Erhitzen auf W.-Bad durch 1 Tropfen Chloraminlsg. Violettfärbung, die bei *Apomorphin* schon ohne Erhitzen eintritt. Zum Nachweis von *Salicylsäure* u. *Phenol* werden 5 ccm Chloraminlsg. mit 0,2—0,3 g KBr u. 5 ccm verd. HCl versetzt u. in die zu prüfende Lsg. filtriert. *HBr-* u. *HJ*-Nachweis mit CS_2 u. Chloraminlsg. (Apoth.-Ztg. **41**. 858—59. Braunschweig, Pharmaz. Institut der Techn. Hochschule.) Rojahn.

D. N. Chatterji, *Anwendbarkeit der Probe auf Eintreten von Mydriasis zur Entdeckung von Datura in zersetzten Eingeweiden.* In den meisten Fällen ist der nach Stas-Otto erhaltene Rückstand so gering, daß er eine Reinigung, die für Ausführung chem. Rkk. notwendig ist, nicht gestattet. Die Probe auf Mydriasis tritt dagegen stets ein, auch wenn chem. Rkk. versagen. In Fällen allerdings, in denen die Eingeweide bereits in Fäulnis übergegangen sind, kann die Zuverlässigkeit der Probe auf Mydriasis angezweifelt werden, weil auch gewisse Prodd. der Fäulnis Mydriasis geben. In solchen Fällen empfiehlt es sich, Vitalis Probe heranzuziehen, die sehr empfindlich ist u. nur mit einem Fäulnisprod. reagieren soll, das keine mydriat. Wrkg. ausübt. Nach den Erfahrungen des Vf. ist aber die Möglichkeit der Ggw. eines Fäulnisprod., das Mydriasis auslöst, sehr gering u. man kann den Nachweis der Ggw. von *Atropin* allein bei Eintreten von Mydriasis als gelungen ansehen, zumal wenn die sonstigen Feststellungen u. Symptome des Falles in die gleiche Richtung deuten. (Analyst **51**. 344—45. Agra [Indien].) Rühle.

H. Lührig, *Noch eine tödliche Vergiftung durch Kieselfluornatrium und über den Nachweis kleiner Mengen von Silicofluoriden.* Vf. berichtet über einen Selbstmord mit Na_2SiF_6. 1 mg Na_2SiF_6 ist leicht u. sicher nachzuweisen. Wenn man die Zerlegung mit H_2SO_4 in einem kleinen Probierröhrchen vornimmt, so gelingt es durch die Abscheidung der SiO_2 im W.-Tropfen noch Mengen bis zu 0,05 mg nachzuweisen. Bei der Ätzmethode liegt die Empfindlichkeit in Aschen organ. Substanzen bei 0,2 mg. — Bei der Dialyse ging das Salz unverändert durch tier. Membran. Bei der Unters., ob F ein n. Bestandteil der menschlichen Organe ist, wurden 50 g Lunge, Darm u. Magen frei von F, gefunden, während die Asche von 50 g Leber eine ganz minimale Ätzung nach Anhauchen u. mit Lupenbetrachtung ergab. (Chem.-Ztg. **50**. 593—95.) J.

S. Ryoji, *Über die klinische Brauchbarkeit der Thiosulfatprobe als eine Nierenfunktionsprüfung.* Nach Injektion von 10 ccm 20%ig. $Na_2S_2O_3$ scheiden die gesunden Nieren nicht weniger als 20% der zugeführten Menge innerhalb 3 Stdn. aus. (Okayama Igakkai Zasshi **1926**. 31—38; Ber. ges. Physiol. **35**. 694. Okayama, Univ., Med. Klin. Ref. Ryoji.) Oppenheimer.

—, *Die Wertbestimmung von Folia Digitalis nach dem schwedischen Arzneibuch 1925.* Ausführungsvorschrift für die dort vorgeschriebene biolog. Wertbest. am Frosch. Benutzt wird ein A-Auszug 4: 100. 0,4—0,7 mg Digitalisblatt sind als tödliche Minimaldosis für 1 g Frosch, 24 Stdn. nach der Einspritzung vorgeschrieben. (Pharm. Ztg. **71**. 1015—16.) Rojahn.

F. Auslaender, *Über Pepton.* Pepton, das injiziert werden soll, muß biolog. am überlebenden Uterus auf *Histamin*gehalt, der nicht größer als 3—5 mg-% sein darf, geprüft werden. Bei höherem Gehalt treten Kreislaufstörungen u. Hautkrankheiten ein. (Medizin. und pharmazeut. Rundschau **1926**. Nr. 28. 2 Seiten Sep.) Rojahn.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Fr. Bürk, *Die Isolierung von Dampfleitungen.* Die wichtigsten Wärmeschutzmittel u. ihre Verwendung werden besprochen; sie sind zu beurteilen nach ihrer Wärmeleitzahl (abgegebene Wärme in kg-Cal./1 m Isolierstärke/1 qm/1 stunde/1° Temp. Differenz) nach ihrem D., Feuersicherheit u. Festigkeit. Zur Feststellung der Wärmeleitzahl wird der Wärmeflußmesser des Münchener Forschungsheims empfohlen. Die wirtschaftlichste Isolierstärke ist diejenige, bei welcher die Summe aus den jährlichen Verlusten durch ausgestrahlte Wärme u. der Amortisation der Anlagekapitals ein Minimum ist. (Chem.-Ztg. **50**. 573—74. Mannheim-Waldhof.) NEIDHARDT.

William Clayton, *Untersuchungen über Emulsionen.* Vf. macht darauf aufmerksam, daß eine Normalmethode der Emulsionsherst. angenommen werden sollte, worauf dann quantitative Verss. einsetzen könnten. Allgemein ist bekannt, daß je nach der Bereitung, die Emulsion verschieden ausfällt. Es müßten also z. B. alle Emulsionen durch langsames Zumischen der zu dispersierenden Phase zu dem beständigen Medium mit einem genau vorgeschriebenen Rührer u. mit einer genau vorgeschriebenen Schnelligkeit des Rührers hergerichtet werden, wie es beim Herschelapp., der beim Bureau of Standards im Gebrauch ist, geschieht. Die Temp. sollte 25° betragen. Auf dieser Grundlage käme man dann weiter zu quantitativen u. vergleichbaren Ergebnissen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. 288. T.) WILKE.

Adolf Dassler, *Über Ölemulsionen.* Kurze Übersicht über Theorie u. Verwendung der techn. Emulgatoren für W. u. Öl. (Metallbörse **16**. 1619—20. 1675—76. 1731—32. Hagen i. W.) BEHRLE.

R. Villers, *Eine neue Absorptionskältemaschine. Die Maschine „Munten-Platers“.* Vff. geben eine histor. Darst. der Entw. der Kältemaschinen u. beschreiben dann eine neue Absorptionskältemaschine, die von den beiden Schweden MUNTEN u. PLATERS konstruiert worden ist. Die Maschine enthält weder eine Pumpe noch Hähne u. realisiert einen Kreisprozeß. Das Neue an dem App. ist, daß im Verdampfer ständig eine Wasserstoffatmosphäre herrscht. Das Gemisch $H_2 + NH_3$ hat einen Druck von 12 at, davon beträgt der Partialdruck des H_2 stets 9, der des NH_3 3 at. Der H_2 zirkuliert ständig zwischen Sättiger u. Verdampfer. (La Nature **1926**. 75—77. Nature **118**. 235.) JOSEPHY.

Hans Eicheler, Wesseling, *Durchführung von Reaktionen und Mischungen gasförmiger oder flüssiger Körper* nach D. R. P. 411637, dad. gek., daß an Stelle des einen oder mehrerer Strahlapp. eine bezw. mehrere Luftpumpen mit oder ohne besonderen Mischraum, vorzugsweise der Bauart Westinghouse-Leblanc, verwendet werden. (**D. R. P. 429 779** Kl. 12g vom 26/10. 1921, ausg. 4/6. 1926. **Zus. zu D. R. P. 411 637; C. 1926. II 283.**) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Carl Krauch** und **Fritz Winkler**, Ludwigshafen a. Rh.), *Ausführung von Reaktionen zwischen Hochdruckgasen und festen Stoffen,* dad. gek., daß man die festen Stoffe in feiner Verteilung in die unter Atmosphärendruck befindlichen Reaktionsgase einführt u. das Gemisch zweckmäßig in einer Stufe auf den erforderlichen hohen Druck bringt. — Nach diesem Verf. können Stoffe jeder Art, die sich in feine Verteilung bringen lassen, mit Gasen in Rk. gebracht werden, z. B. feinpulveriger Torf, Steinkohle usw., wie auch Rohstoffe für Rkk. anderer Art, z. B. Oxydationen oder Redd. Auch können Kontaktmassen in Staubform allein oder zusammen mit umzusetzenden festen Körpern in dieser Weise Gasen für Rkk. unter Druck zugeführt werden. (**D. R. P. 432 848** Kl. 12g vom 17/5. 1925, ausg. 14/8. 1926.) KAUSCH.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **C. Harries**), *Abscheiden kolloidgelöster bezw. fein verteilter Stoffe aus ihrem Dispersions- oder Lösungsmittel*, (gegebenenfalls in Ggw. anderer Kolloide), wie z. B. *Hydrokautschuk*, aus ihrem Dispersions- oder Lösungsm., dad. gek., daß man die kolloide Lsg. oder Suspension zwischen zwei Elektrodenflächen mit hochgespanntem Gleich- oder Wechselstrom behandelt. Man kann so auch *Transformatorenöle*, die durch C-haltige Kondensationsprodd. schwarz geworden sind, reinigen. (**D. R. P. 432 556** Kl. 12d vom 9/3. 1924, ausg. 6/8. 1926.) KAUSCH.

George W. Acheson, Caldwell, N. J., *Entflockung fester Körper.* Man setzt zu einer Paste von Graphit, Ton, Ruß, Pigmenten, Arsenaten, S usw. etwa 6$^0/_0$ Tannin o. dgl. zweckmäßig mit wenig wss. NH_3 u. zerreibt die M. Wieder geflockte Teile werden peptisiert mit Gräserabkochung u. dgl. (**A. P. 1595052** vom 8/3. 1926, ausg. 3/8. 1926.) KAUSCH.

C. A. Fesca & Sohn, Berlin-Lichtenberg, *Stetig wirkende Schleuder aus zwei gegeneinander beweglichen, durch Reibungsschluß zusammengeschlossenen Teilen*, von denen der obere in axialer Richtung unverschiebbar ist, während der untere als senkbare kegelige Siebschale ausgebildet ist, dad. gek., daß der obere Teil ebenfalls eine kegelige Siebschale ist u. daß die untere Schale einen bekannten Flüssigkeitsfangmantel trägt. — Gegenüber den Schleudern, bei denen die obere Schale an einer axial verschiebbaren Welle durch Rippen befestigt ist, wird eine gleichmäßigere Beschickung ermöglicht u. ein Anhaften des Gutes an den Rippen vermieden. (**D. R. P. 431 303** Kl. 82b vom 8/9. 1923, ausg. 5/7. 1926.) OELKER.

Elise Schulze, Dortmund, *Behälter zum selbsttätigen Scheiden von in Bewegung befindlichen Flüssigkeiten verschiedenen spezifischen Gewichts* mit einem Schwimmgefäß, welches bei Aufnahme von spezif. leichterer Fl. sinkt u. den weiteren Flüssigkeitszufluß absperrt, 1. dad. gek., daß das Schwimmgefäß auch nach oben beweglich geführt ist, um sich entsprechend dem durch die Überlaufhöhe des Ablaufs gegebenen Flüssigkeitsspiegel einstellen zu können. — 2. dad. gek., daß das Schwimmgefäß mit dem Absperrventil durch ein senkrechtes Führungsrohr fest verbunden ist u. in dieses eine an der Behälterdecke befestigte Stange eingreift. (**D. R. P. 432 557** Kl. 12d vom 24/8. 1924, ausg. 13/8. 1926.) KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Carl Hahn**), *Verfahren und Einrichtung zum Abscheiden von Schwebekörpern aus Gasen mittels eines inhomogenen Feldes* nach D. R. P. 431216 bei Mühlenanlagen o. dgl., wo der Staub oder die Gasgemische explosionsfähig sind, gegebenenfalls in der Weise, daß auf jede Mühle für sich eine derartige Staubniederschlagsanlage aufgesetzt ist. (**D. R. P. 432 416** Kl. 12e vom 27/7. 1922, ausg. 4/8. 1926. **Zus. zu D. R. R. 431 216; C. 1926. II. 1166.**) KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt, *Abscheiden von Schwebekörpern aus Gasen oder isolierenden Flüssigkeiten durch elektrische Felder* nach D. R. P. 431216, dad. gek., daß zwecks getrennter Abscheidung grobkörniger u. feinkörniger Stoffe die Gase nacheinander durch elektr. Niederschlagsanlagen oder elektr. Felder geleitet werden, von denen das eine nach dem Hauptpatent ausgebildet ist, das andere in bekannter Weise mit Sprühelektroden versehen ist, u. daß die in den verschiedenen Feldern abgeschiedenen, verschieden großen Schwebeteilchen getrennt voneinander gesammelt u. abgeführt werden. (**D. R. P. 432 417** Kl. 12e vom 19/7. 1922, ausg. 4/8. 1926. **Zus. zu D. R. P. 431 216; C. 1926. II. 1166.**) KAUSCH.

Koppers Company, Pittsburgh, Penns., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von Gasen.* (**D. R. P. 432 501** Kl. 26d vom 16/1. 1923, ausg. 6/8. 1926. A. Prior. 24/11. 1922. — C. **1924**. I. 384.) KAUSCH.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Trennen von Gasgemischen.* (**D. R. P. 432 547** Kl. 12e vom 20/6. 1922, ausg. 13/8. 1926. — C. **1923**. IV. 446.) Kausch.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Hans Höfler**, Charlottenburg), *Anordnung zur Erschütterung der Elektroden bei elektrischen Gasreinigungsanlagen*, gek. durch eine nach beiden Richtungen neigbare Rollbahn, auf der sich eine oder mehrere Kugeln, Rollen o. dgl. befinden, die beim Neigen der Rollbahn gegen die Elektroden selbst oder gegen entsprechende Ansätze stoßen. (**D. R. P. 432 674** Kl. 12e vom 21/6. 1924, ausg. 13/8. 1926.) Kausch.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Fritz Müller**, Charlottenburg), *Befestigung von Isolatoren, insbesondere für elektrische Gasreinigungsanlagen*, die in elast. Zwischenlagen aus Asbest, Gummi oder ähnlichen durch elektr. Ströme zerstörbaren Stoffen eingebettet u. staubhaltigen Gasen ausgesetzt sind, 1. dad. gek., daß die Zwischenlagen durch einen elektr. Leiter überbrückt sind. — 2. gek. durch auf den Isolator aufgesetzte metallene Rohrschellen, die durch elektr. Leiter mit der Tragkonstruktion verbunden sind. — 3. gek. durch Anordnung von elektrizitätsleitenden Zwischenlagen zwischen dem Isolier- u. dem Tragkörper. (**D. R. P. 432 672** Kl. 12e vom 14/12. 1924, ausg. 13/8. 1926.) Kausch.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt, *Einrichtung an elektrischen Gasreinigungsanlagen zur Verhütung von Kurzschlüssen*, 1. infolge Kondensation feuchter Gase in der Gaskammer, gek. durch Sicherheitsvorr., die beim Unterschreiten eines bestimmten einstellbaren Wertes der Gasgeschwindigkeit oder der Gastemp. oder bei beginnender Kondensation der im Gas enthaltenen Feuchtigkeit den Hochspannungsschalter für die Gasreinigungsanlage abschalten oder ein Einschalten verhindern. — 2. Vorr., bei der ein Ventilator das Gas durch die Kammer bewegt, dad. gek., daß der Ventilator u. der Hochspannungsschalter derart (z. B. mit Hilfe eines Fliehkraftschalters) miteinander gekuppelt sind, daß bei Stillstand des Ventilators selbsttätig auch die Spannung von der Gaskammer abgeschaltet wird. — 3. Vorr., bei der die Abschaltung der Stromzuführung beim Unterschreiten eines bestimmten einstellbaren Wertes der Gasgeschwindigkeit erfolgt, gek. durch eine drehbare Klappe, deren Stellung durch das strömende Gas beeinflußt wird u. die beim Unterschreiten einer bestimmten Gasgeschwindigkeit den Hochspannungsschalter auslöst. — 4. Vorr., die beim Unterschreiten einer bestimmten Gastemp. die Hochspannung abschaltet, gek. durch ein Kontaktthermometer, das diese Abschaltung bewirkt. — 5. Vorr., die bei beginnender Kondensation der im Gas enthaltenen Feuchtigkeit die Hochspannung abschaltet, gek. durch ein Kontakthygrometer, das die Abschaltung bewirkt. (**D. R. P. 433 057** Kl. 12e vom 21/6. 1923, ausg. 18/8. 1926.) Kausch.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Fritz Müller**, Charlottenburg), *Verhinderung der Fortpflanzung von Explosionen in elektrischen Staubniederschlagsanlagen.* 1. dad. gek., daß durch den Explosionsdruck Vorr. betätigt werden, welche die Staubabfuhr aus den Gasreinigungskammern unterbrechen. — 2. gek. durch teilweise oder völlige Stillsetzung der den Staub fortführenden Transporteinrichtungen. — 3. gek. durch Ablenkung des durch das Verbindungsrohr zwischen Reinigungskammer u. Transportschnecke fließenden Staubstromes. (**D. R. P. 432 673** Kl. 12e vom 17/1. 1925, ausg. 10/8. 1926.) Kausch.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., übert. von: **Heinz Thienemann**, Leverkusen b. Köln, *Trennung organischer Verbindungen und ihrer Gemische mit nicht absorbierbaren Gasen.* Man stellt eine Paste aus feingemahlener Kohle (Braunkohle, Torf) u. einer Imprägnierfl. her, preßt diese in kleine feste Körper, erhitzt diese, wäscht, trocknet u. siebt die erhaltene Kohle ab, bringt die Gasgemische mit ihr in Berührung u. trennt die Kohle von ihren absorbierten Verbb. durch Dampf. (**Can. P. 257 812** vom 2/1. 1925, ausg. 2/2. 1926.) Kausch.

Frank Pollitzer, Solln b. München, *Fraktionieren, Kühlen und Kondensieren von Gasgemischen.* Gasgemische, die verhältnismäßig hohe Kondensationspunkte aufweisen, werden verflüssigt u. getrennt, indem man die Löslichkeit der chem. ähnlichen u. verschiedenen Bestandteile ausnutzt durch Regelung der Zus. der Mischung zur Zeit der Verflüssigung derart, daß eine unerwünschte Fällung fester Stoffe verhindert wird, worauf eine teilweise Abscheidung der Bestandteile mit hohem Verfestigungspunkt erfolgt. (**Can. P. 257 373** vom 16/1. 1925, ausg. 19/1. 1926.) Kausch.

Wilhelm Wiegand Apparatebaugesellschaft m. b. H., Merseburg, *Extraktionsbehälter* mit am Boden angeordneter Entleerungsöffnung für die Auslaugerückstände nach D. R. P. 431074, dad. gek., daß das zum Einleiten des Druckmittels, vorzugsweise Preßluft, dienende Rohr aus einem in die Entleerungsöffnung einführbaren, frei beweglichen, stangenartigen Handrohr besteht. (**D. R. P. 431 991** Kl. 12i vom 6/8. 1925, ausg. 24/7. 1926. **Zus. zu D. R. P. 431 074; C. 1926. II. 1167.**) Kausch.

Henri Dupery, Paris, *Destillation fester oder flüssiger Stoffe durch überhitzten Dampf.* (**D. R. P. 429 601** Kl. 10a vom 19/5. 1923, ausg. 29/5. 1926. F. Prior. 30/5. 1922. — C. **1923**. IV. 572.) Oelker.

Société de Recherches et d'Exploitations Pétrolifères, Frankreich, *Adsorbierendes und katalysierendes Material.* (**F. P. 602 694** vom 9/12. 1924, ausg. 24/3. 1926. — C. **1926**. I. 2226.) Kausch.

III. Elektrotechnik.

Paul Bary, *Die dielektrische Festigkeit von Flüssigkeiten.* Bei Messungen der dielektr. Festigkeit von fl. Isolatoren bemerkte Vf. stets zwischen den kugelförmigen Elektroden B. eines aus Verunreinigungen des Isolators bestehenden Fadens, welcher offenbar dadurch zustande kam, daß die DE. der Verunreinigungen höher als die DE. des Isolators war, so daß dieselben zur Stelle der größten Feldstärke getrieben wurden. Diese Verunreinigungen sind Harz- oder Paraffinkörnchen, deren DE. durch eine anhaftende Wasserschicht erhöht ist. Eine Trocknung des fl. Isolators kann die bereits vorhandenen Wasserschichten entfernen, verhütet aber ihre Neubildung nicht; hier wirkt das Zentrifugieren, welches die schwebenden Teilchen entfernt. — Die B. des Fadens führt aber nach sich noch keine Entladung, für die Vf. unter Berufung auf Hess (Journ. de Physique et la Radium [3] **2**. 145 [1893]) Erhitzung des Isolators durch kurze, von einer Elektrode zur anderen nicht reichende Ströme verantwortlich macht. Durch die Entladung wird der Faden zerrissen, sammelt sich aber beim Anlegen des Potentials bald wieder. — Die Überlegenheit des Zentrifugierens wurde durch Verss. mit einem *Transformatoröl* dargelegt, welches vor der Behandlung 45—60000 V aushielt, nach dem Trocknen im Vakuum 50—65000 V, nach dem Zentrifugieren (16000 Umdrehungen/Minute) 95000 V. (Rev. gén. des Colloids **4**. 166—73.) Bikerman.

Washington Del Regno, *Über das Verhalten von Selen, unterworfen der Einwirkung der Bestrahlung mit Mesothor.* Langes Bestrahlen einer Selenzelle mit Mesothor bewirkte eine Vergrößerung des elektr. Widerstandes bis zur Verdoppelung, zurückführbar auf interne Strukturänderungen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 201—05. Neapel.) Grimme.

H. C. Harrison, New York, *Elektrolytischer Apparat.* Die Kathode des App. befindet sich in einer halbdurchlässigen Abteilung, die völlig von der Anodenabteilung getrennt ist. Der Elektrolyt wird durch die Zelle in zwei Strömen unter verschiedenem Druck hindurchgepreßt. Der Kathodenstrom befindet sich unter Hochdruck, der Anodenstrom unter Atmosphärendruck. (**E. P. 252 320** vom 5/1. 1926, Auszug veröff. 21/7. 1926. Prior. 21/5. 1925.) Kausch.

John J. Kessler, St. Louis, Missouri, V. St. A., *Isolierung elektrischer Spulen.* Die bewickelten elektr. Drahtspulen werden zunächst in eine CH_2O-Lsg. getaucht

u. dann im Vakuum zur Entfernung des Lösungsm. getrocknet. Hierauf erhitzt man ein *CH_2O-Phenolharz* (Novolak oder Resol) auf 90—170° bis zur Dünnfl. u. imprägniert die Spulen mit den fl. Harzen. Beim Zusammentreffen mit dem in der Spulenbewicklung enthaltenen CH_2O erfolgt allmählich Polymerisation der Harze zu den unl., nicht schm. *Resiten.* — Gegenenfalls kann man die Spulen nach Entfernung der auf der Oberschicht befindlichen Harze, im Lackierofen nacherhitzen. Das Verf. ermöglicht die Gewinnung gleichmäßig imprägnierter u. völlig isolierter elektr. Spulen. (**A. P. 1 591 534** vom 28/2. 1924, ausg. 6/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

John J. Kessler, St. Louis, Missouri, V. St. A., *Verfahren zum Imprägnieren von Holz, Steinen, Gips, Zement oder anderen porösen Stoffen, wie elektrischen Spulen.* Das zu imprägnierende Gut wird zunächst in eine 10%ig. $C_6H_{12}N_4$-Lsg. eingetaucht u. nach Sättigung mit einem Gemisch von freiem *Phenol* u. geschmolzenem *Naturharz* oder einer Lsg. dieser Bestandteile in einem flüchtigen Lösungsm., wie A., behandelt. Hierauf werden die betreffenden Gegenstände auf höhere Tempp. erhitzt. — Das freie Phenol kondensiert sich hierbei mit dem $C_6H_{12}N_4$ u. bildet innerhalb der Poren u. auf der Oberfläche der imprägnierten Stoffe einen zähen, elast. Überzug. (**A. P. 1 593 579** vom 28/8. 1925, ausg. 27/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Felten & Guilleaume Carlswerk A.-G., Mülheim, *Elektrische Isolierungen.* Die dielektr. Wrkg. der Papierisolierungen elektr. Kabel wird durch Verwendung von aus verschiedenen Mengen von Papierschichten gepreßten Hüllen u. verschiedener Konz. der zur Imprägnierung des Papiers benutzten Kunstharzlsgg. geregelt. (**E. P. 251 931** vom 30/9. 1925, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 8/5. 1925.) KÜHLING.

J. Lahousse, Lyons, Frankreich, *Elektrische Isolierung.* Zum Imprägnieren des bei elektr. Isolierungen gebrauchten Papiers werden Anilide, Thioamide, Harnstoff u Harnstoffderivv., Sulfonamide u. die Chlorderivv. dieser Stoffe verwendet. (**E. P. 251 970** vom 27/4. 1926, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 8/5. 1925.) KÜHLING.

International General Electric Co., Inc., New York, übert. von: **Allgemeine Elektricitäts-Ges.**, Berlin, *Kondensatoren.* Zwischen den einzelnen Lagen der Kondensatoren befindet sich als Dielektrikum ein natürliches oder künstliches Harz, welches zugleich als Bindemittel dient u. in geschmolzenem Zustand oder in Lsg. aufgebracht wird. (**E. P. 251 274** vom 20/4. 1926, Auszug veröff. 7/7. 1926. Prior. 22/4. 1925.) KÜHLING.

Pirelli & Co., übert. von: **L. Emanueli**, Mailand, *Elektrische Kabel.* Die Papier- oder Stoffhüllen der Kabel werden mit Öl imprägniert, welches eine Viscosität von 6 Englergraden bei 60° besitzt. Die Kabel enthalten röhrenförmige Hohlräume, welche an bestimmten Punkten mit Vorratsbehältern für die Imprägnationsfl. in Verb. stehen. Bei geneigt angeordneten Kabeln sind die einzelnen Teile dieser Hohlräume voneinander getrennt. (**E. P. 251 670** vom 3/5. 1926, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 4/5. 1925.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Roth**, Ludwigshafen a. Rh.), *Elektrode für elektrolytische Zellen,* 1. dad. gek., daß sie aus einer Anzahl von in einer oder mehreren Reihen übereinander angeordneten Taschen besteht, deren elektrolyt. wirksame Wand aus einem geeigneten metall. leitenden Material in gasdurchlässiger Weise gebildet ist, wobei mehrere oder alle Taschen einer Vertikalreihe durch Kanäle oder Rohre verbunden sind, die jeweils in den oberen Teil jeder Tasche etwas hineinragen. — 2. dad. gek., daß übereinanderliegende Taschen miteinander außer durch die Gasaustauschkanäle oder -rohre noch durch besondere Kanäle oder Rohrstücke verbunden sind, durch die ein Elektrolytumlauf ermöglicht wird. — 3. dad. gek., daß sie aus zwei mit den Rückseiten gegeneinandergestellten Schichten von Taschen gebildet ist. — 4. dad. gek., daß sie als Bipolarelektrode verwendet wird u. zu diesem Zweck mit undurchlässiger Trennwand versehen ist. — 5. Doppelseitig wirkende Unipolarelektrode gemäß 1 u. 2, dad. gek., daß auch die Rückwand der

Taschen wie die Vorderwand ausgebildet ist. — 6. Elektrode gemäß 1 bis 5, dad. gek., daß die einander zugeordneten Taschen der Anodenseite gegenüber den Taschen der Kathodenseite in vertikaler Richtung verschoben angeordnet sind. — 7. Elektrode nach 1 bis 6, dad. gek., daß die obersten Taschen als Hauptgassammelräume ausgebildet sind, indem ihre Wände im oberen Teile gasundurchlässig gebaut sind. — 8. Elektrode nach 1 bis 7, dad. gek., daß die Taschen einer Elektrode sämtlich oder gruppen- oder paarweise aus einem Stück oder wenigen Einzelstücken hergestellt sind. — 9. Elektrode nach 1 bis 8, dad. gek., daß zwischen dem Diaphragma u. der Elektrodevorderseite Trennstücke zur Gasführung oder bezw. u. als Halt der Diaphragmen eingebaut sind. — Die Elektrode ist insbesondere für Wasserzersetzungszellen bestimmt. (**D. R. P. 432 670** Kl. 12i vom 23/1. 1925, ausg. 10/8. 1926.) KAUSCH.

G. Fromont, Frankreich, *Porige Elektroden für Sammler.* Die akt. M. wird mit Holzmehl, Asbest, Schießbaumwolle, Alkali- oder Erdalkalisalzen u. dgl. gemischt, z. B. mit Sulfaten oder Bisulfaten. Die Salze lösen sich beim Gebrauch in dem Elektrolyten. (**E. P. 250 985** vom 20/4. 1926, Auszug veröff. 30/6. 1926. Prior. 20/4. 1925.) KÜHLING.

Radio Corp. of America, New York, übert. von: **Harold P. Donle**, Meriden, V. St. A., *Verstärkung der Elektronenausstrahlung von Glühfädenkathoden.* Den Kathoden wird von der Anode aus ständig elektr. geladenes Alkalimetall bezw. von den aus einem glasähnlichen Stoff bestehenden Wänden der Vakuumröhre aus ein Stoff von höherer Fähigkeit zur Elektronenausstrahlung als die Kathode besitzt, zugeführt, der sich in letzterem Fall unter der Einw. von Elektrizität („Elektrolyse“ ? Ref.) auf die Gefäßwände bildet. (**Can. PP. 256 819** u. **256 820** vom 29/4. 1925, ausg. 29/12. 1925.) KÜHLING.

Metropolitan-Vickers Electrical Co., Ltd., Westminster, und **E. Y. Robinson**, Lymm, England, *Entfernung von Gasresten aus Vakuumröhren.* Eine Verb. des zur Entfernung von Gasresten aus den Röhren bezw. zur Erhöhung der Elektronenemissionsfähigkeit der Wolfram- o. dgl. -kathoden geeigneten Stoffes, z. B. $CsCl_2$ wird in Mischung mit einem Reduktionsmittel, z. B. Ca oder Mg innerhalb eines Nickelrohres in die Vakuumröhre gebracht, vor oder während des Evakuierens u. Zuschmelzens der Röhre auf die Reduktionstemp. erhitzt u. gegebenenfalls nach der Einw. mit dem Nickelrohr durch Abschmelzen entfernt. (**E. P. 251 673** vom 31/12. 1924, ausg. 3/6. 1926.) KÜHL.

V. Anorganische Industrie.

Bruno Waeser, *Die Theorien der Schwefelsäurebildung in Bleikammern.* Kurze Übersicht. (Metallbörse **16**. 1786—87.) BEHRLE.

P. C. Hoffman, *Fortschritte in der Darstellung von Schwefelsäure.* Vf. berichtet an Hand seiner Erfahrungen kurz über die H_2SO_4-Herst. in den letzten 40 Jahren u. über die dabei getroffenen Verbesserungen. (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 406 bis 08.) RÜHLE.

Bruno Waeser, *Die Konzentrierung von Kammer- und Gloversäure.* (Metallbörse **16**. 1561—62. 1617—18.) BEHRLE.

—, *Die Konzentration von Schwefelsäure in Glasretorten.* (Metallbörse **16**. 1226—27. 1284—85. 1451—52. 1506—07.) BEHRLE.

William C. Moore, *Der Backhausprozeß zur Reinigung von Kohlendioxyd.* Befreiung von CO_2 von Gerüchen durch Adsorption mit aktiver Kohle. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 540—41. Baltimore, Md.) EVERS.

—, *Mercuronitrat. Die Möglichkeit einer technischen Verwendung.* Aus Lsgg. von Abfällen von *Stahl*legierungen kann man *V, Mo, W* u. *Cr* mit Mercurosalzen abscheiden. (Chem. Trade Journ. **79**. 160.) JUNG.

Soc. Anon. Le Salvoxyl, Paris, übert. von: **G. A. Tabarly**, Le Bourget, Frankreich, *Sauerstoff und andere Gase für medizinische Zwecke.* Man läßt auf mit O_2 behandeltes W. Alkali- oder Erdalkalioxyd in einem App., der mit einem Filter für das entweichende Gas, einem Regulierventil u. einer Verteilvorr. ausgestattet ist, einwirken. (**E. P. 252 318** vom 16/12. 1925, Auszug veröff. 21/7. 1926. Prior. 23/5. 1925.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Koppe**, Neurössern), *Kontinuierliche Gewinnung von Schwefel* durch kontinuierliche Zers. von Ammonpolysulfidlsgg. unter Druck gemäß D. R. P. 428087, dad. gek., daß der Überdruck im Zersetzungsgefäß durch eine Flüssigkeitssäule aufrechterhalten wird, die das wss. Kondensat der $(NH_4)_2S$-Dämpfe in einem entsprechenden Steigrohr bildet. (**D. R. P. 428 983** Kl. 12i vom 3/7. 1925, ausg. 17/5. 1926. **Zus. zu D. R. P. 428087; C. 1926. II. 286.**) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Josef Jannek**, Ludwigshafen a. Rh.), *Gewinnung von Schwefel aus schwefelhaltigen Massen,* insbesondere aus *akt. Kohle,* mit überhitztem Wasserdampf, 1. dad. gek., daß man überhitzten Wasserdampf mit sehr großer Geschwindigkeit, zweckmäßig von mindestens 1 m pro Sekunde, durch die S-haltige M. hindurchführt. — 2. dad. gek., daß man den abströmenden Dampf zur Abscheidung des S mit W. wäscht u. zweckmäßig unter erneuter Überhitzung im Kreislauf wieder verwendet. (**D. R. P. 432 671** Kl. 12i vom 23/12. 1924, ausg. 7/8. 1926.) Kausch.

Soc. An. de Produits Chimiques de Droogenbosch, Brüssel, *Herstellung chemisch reinster Schwefelsäure.* (**D. R. P. 432 019** Kl. 12i vom 6/2. 1924, ausg. 20/7. 1926. — C. **1925**. II. 1207.) Kausch.

Nitrogen Corp., Providence, übert. von: **John Collins Clancy**, Ashbury Park, V. St. A., *Gasmischung für die Ammoniaksynthese.* Die bei der Vergärung von Kohlenhydraten entstehende Mischung von CO_2 u. H_2 wird mit NH_3 behandelt, die dabei aus dem NH_3 u. der CO_2 entstehende Verb. abgeschieden u. der unverändert gebliebene H_2 zur Synthese von NH_3 verwendet, welches zur Behandlung weiterer Mengen des Gemisches von CO_2 u. H_2 benutzt werden kann. (**Can. P. 257 044** vom 27/1. 1925, ausg. 5/1. 1926.) Kühling.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **G. Jantsch**, Bonn a. Rh., und **Julius Drucker**, Köln-Mülheim), *Herstellung von Chlorverbindungen des Antimons aus Schwefelantimon* unter gleichzeitiger Gewinnung von S aus Schwefelantimon bezw. Schwefelantimonerz, dad. gek., daß man in eine Mischung des Schwefelantimons mit HCl Cl einleitet. (**D. R. P. 430 614** Kl. 12i vom 1/3. 1924, ausg. 18/6. 1926.) Kausch.

Max Praetorius, Berlin-Treptow, und **Kuno Wolf**, Charlottenburg, *Herstellung von geformtem Kieselsäure-Gel.* (**D. R. P. 432 418** Kl. 12i vom 22/3. 1925, ausg. 4/8. 1926. — C. **1926**. II. 634.) Kausch.

Thomas Ewan, Glasgow, *Gewinnung von Alkalimetall.* Fl. Alkalimetallamalgam wird als Anode geschaltet u. fließt durch eine elektrolysierte Lsg. eines inerten Alkalimetallsalzes in einem inerten flüchtigen Lösungsm., z. B. fl. NH_3, zur Kathode. Diese Lsg. besitzt eine solche Konz., daß bei der durch die bei niedriger Temp. durchgeführte Elektrolyse bedingten Zufuhr von Alkalimetall sich 2 Schichten bilden, von denen die nicht das Amalgam berührende nahezu das ganze in Freiheit gesetzte Alkalimetall enthält. Letzteres wird durch Verdunsten des Lösungsm. gewonnen. (**Can. PP. 256 471** u. **256 472** vom 26/3. 1924, ausg. 22/12. 1925.) Kühling.

Canadian Westinghouse Co., Ltd., Hamilton, Kanada, übert. von: **John Wesley Marden**, East Orange, V. St. A., *Metallherstellung.* Trockene Mischungen der Metallchloride u. von Alkalimetall- bezw. Ammoniumhalogeniden werden mit etwa der doppelt äquivalenten Menge eines Reduktionsmittels, wie Mg oder Al, gemischt,

die Mischung mit einem niedrig schm. Gemisch von Alkalisalzen bedeckt, die M. auf Hellrotglut erhitzt, mit W. ausgelaugt, gefiltert u. getrocknet. (**Can. P. 257 230** vom 6/3. 1924, ausg. 12/1. 1926.) Kühling.

Mathieson Alkali Works Inc., New York, übert. von: **Charles F. Vaughn** und **Ralph E. Gogenheimer**, Niagara Falls, V. St. A., *Alkalichloridelektrolyse.* Bei der Elektrolyse von Alkalichloridlsgg. mit Hg-Kathoden nimmt man eine Neusättigung der Lsgg. mit Alkalichlorid, das Verunreinigungen enthält, nach einiger Zeit vor, entfernt die Verunreinigungen durch Fällung u. unterwirft die Lsgg. von neuem der Elektrolyse. (**Can. P. 258 210** vom 27/6. 1923, ausg. 16/2. 1926.) Kausch.

William H. Binder, Pasadena, Californien, *Behandeln von Salzlösungen,* die KCl, Na_2CO_3, Na_2SO_4, Borax u. NaCl enthalten. Man setzt zu der gesätt. Lsg. KCl, erhitzt u. gibt die Fl. zu einem trockenen Gemisch der genannten Salze, wobei sich alle Salze, außer dem Na_2SO_4, Na_2CO_3 u. NaCl lösen. Die Fl. wird von den ungel. Salzen getrennt, gekühlt, das sich ausscheidende KCl abgetrennt, ferner die Lsg. weiter gekühlt, wobei sich Borax durch Krystallisation ausscheidet, der abgetrennt wird. (**A. P. 1 594 707** vom 5/11. 1925, ausg. 3/8. 1926.) Kausch.

Salzwerk Heilbronn A.-G., **Theodor Lichtenberger** und **Konrad Flor**, Heilbronn a. N., *Gewinnung von weißem Kochsalz aus rohem Steinsalz u. dgl.*, dad. gek., daß das Steinsalz zunächst durch Schmelzen von der Gangart getrennt u. in dem geschmolzenen Salz das $CaSO_4$ mittels Kohle zu CaS reduziert wird, worauf das sich abscheidende CaS durch Abziehen von der Salzschmelze getrennt wird. (**D.R.P. 432 419** Kl. 12l vom 12/2. 1925, ausg. 6/8. 1926.) Kausch.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G., Aachen (Erfinder: **J. Marwedel**, Schramberg i. Schwarzwald u. **W. Scholz**, Hönningen a. Rh.), *Verfahren zum teilweisen oder vollständigen Entfernen von löslichen Magnesiumverbindungen aus Strontiumverbindungen und zur Beseitigung von Calcium- und Magnesiumverbindungen aus Bariumverbindungen,* darin bestehend, daß man auf wss. Lsgg. dieser Verbb. Sr- oder Ba-Silikat in der Wärme vorteilhaft unter Druck einwirken läßt. — 2. gek. durch die Verwendung Sr- bezw. Ba-Silikathaltiger Stoffe, z. B. der schlammförmigen Rückstände, welche bei der Aufschließung von Cölestin bezw. Schwerspat mit Kohle nach Auslaugen der gebildeten S-Verbb. verbleiben. (**D. R. P. 432 800** Kl. 12m vom 28/12. 1924, ausg. 11/8. 1926.) Kausch.

Hansa-Phosphat- u. Mineral-Mühlen G. m. b. H., Hamburg, *Reinigung und Bleichung von Schwerspat.* 1. dad. gek., daß der gemahlene Spat bei Ggw. von W. mit Cl_2 zweckmäßig im Entstehungszustand behandelt wird. — 2. dad. gek., daß der Spat mit geringen Mengen Braunstein vermischt, in HCl eingetragen, erhitzt u. sodann ausgewaschen wird. (**D. R. P. 432 675** Kl. 12m vom 25/12. 1924, ausg. 7/8. 1926.) Kau.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig a. E., Tschechoslowakische Republik, *Gewinnung von eisenfreier, schwefelsaurer Tonerde* aus konz. $Al_2(SO_4)_3$-Lsgg. durch Einw. von Dioxydhydraten vierwertiger Metalle, wie Pb-, Sn-, Mn-Dioxydhydrat, 1. dad. gek., daß die zu enteisenende $Al_2(SO_4)_3$-Lsg. durch ruhende Schichten der Dioxydhydrate filtriert wird. — 2. dad. gek., daß man die $Al_2(SO_4)_3$-Lsg. derart bas. macht, daß das Verhältnis von $Al_2O_3 : SO_3$ zwischen den Grenzen 1 : 3 bis 1 : 2 liegt. (**D. R. P. 432 558** Kl. 12m vom 30/12. 1923, ausg. 6/8. 1926.) Kausch.

Hans Bardt, Santiago de Chile, *Reduktion von sauren oder neutralen Metallsalzlösungen.* 1. dad. gek., daß die zu reduzierenden Metallsalzlsgg. mit Ausnahme der Edelmetallsalzlsgg. mit einer durch Behandlung cellulosehaltiger Stoffe mit anorgan. Säuren oder Lsgg. anorgan. Salze bei einer Temp. von 120 bis 150° im Druckkessel hergestellten, von den Rückständen getrennten Lsg. auf 120 bis 150° erhitzt werden. — 2. dad. gek., daß die Metallsalzlsg. mit der reduzierenden Lsg. zusammen nach der Red. zwecks Verkohlung der organ. Bestandteile auf eine Temp. von 195° erhitzt wird zum Zwecke, die entstehende saure Lauge zur Extraktion neuer Ausgangsmaterialien

verwenden zu können. — Beispiel: 100 kg zerkleinertes Holz wird mit 600 l etwa 0,5%ig. H_2SO_4 versetzt u. beides in einem Druckkessel auf etwa 132° etwa 3 Stdn. lang erhitzt. Die hierbei erhaltene Lsg. wird zu 2000 l einer 5%ig. $CuSO_4$-Lsg. zugefügt, beide Lsgg. alsdann auf 195° erhitzt. Hierbei wird das Cu in metall., krystalliner Form abgeschieden. (**D. R. P. 431 569** Kl. 12n vom 8/3. 1923, ausg. 18/8. 1926.) KAU.

Naamlooze Vennootschap Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Trennung von Hafnium und Zirkonium.* (**D. R. P. 431 761** Kl. 12m vom 13/6. 1923, ausg. 16/7. 1926. Holl. Prior. 28/4. 1923. — C. **1924**. II. 541 [F.P. 568978].) KAUSCH.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, Ohio, übert. von: **Wellington Lee Tanner**, Cleveland, *Manganarsenat.* Man erhitzt ein Gemisch von As_2O_3 mit einer dieses oxydierenden Mn-Verb. (MnO_2, M_2O_3 u. Mn_3O_4) auf 80—100°. (**A. P. 1 591 795** vom 30/7. 1923, ausg. 6/7. 1926.) KAUSCH.

Adolf Barth, Frankfurt a. M., *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung der kohlensauren Salze von Nickel, Zink, Kobalt und Kupfer,* 1. dad. gek., daß man Alkali- oder Erdalkalihalogensalzlsgg. von guter elektrolyt. Leitfähigkeit ohne jeden Zusatz von l. oder unl. Carbonaten unter Verwendung von Ni, Zn, Co u. Cu als l. Anodenmaterial unter gleichzeitiger Verwendung einer aus beliebig geeignetem Material hergestellten Kathode bei gewöhnlicher Temp. oder auch bei Tempp. bis zur Siedehitze des Elektrolyten elektrolysiert u. gleichzeitig CO_2 in geeigneter Menge einleitet. — 2. dad. gek., daß die Kathode mit einem Diaphragma oder stromdurchlässigen Gasentbindungsschläuchen o. dgl. umhüllt wird, wobei sowohl das Diaphragma als auch die Gasentbindungsschläuche unten offen sein können. (**D. R. P. 431 436** Kl. 12n vom 30/10. 1924, ausg. 13/7. 1926.) KAUSCH.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

G. Spackeler, *Die Aufbereitung der Trümmer-, Bohn- und Oolitherze.* Vf. beschreibt das Verf. von SPACKELER-GLINZ zwecks Aufbereitung gewisser Eisenerze, das darin besteht, daß das Erz in einem Behälter unter W. gebracht u. durch Erzeugung eines Vakuums alle Luft ausgetrieben wird. Danach kann es leicht zerkleinert werden, ohne daß dabei die Erzknollen in Trümmer gehen. Die erzielten Aufbereitungserfolge sind gut. (Stahl u. Eisen **46**. 1055—56. Clausthal i. H.) LÜDER.

Wilhelm F. Kaiser, *Über die Verarbeitung komplexer Rohspeisen unter besonderer Berücksichtigung der direkten Elektrolyse.* Kurze Literaturübersicht u. Verss. zur elektrolyt. Verarbeitung der komplexen Speisen, die meist aus Cu, Ni, Co, Fe, Pb, Zn, Sn, As, Sb, S, Au u. Ag bestehen. Bei höher konz. Speisen, die vorwiegend aus Cu, Ni-Co u. As bestehen, kann vielleicht einmal die direkte elektrolyt. Verarbeitung ein für die Praxis brauchbares Verf. liefern, eine wirtschaftliche Verarbeitung gewöhnlicher Rohspeisen auf direktem elektrolyt. Weg ist ausgeschlossen. (Metallbörse **16**. 1309—10. 1421—22. 1589—90. 1645—47.) BEHRLE.

H. A. Schwartz, *Die Graphitbildung bei konstanter Temperatur.* Es werden Verss. über die Graphitbildung in weißem *Gußeisen* beim Tempern bei konstanter Temp. (in der Nähe von A_1) angestellt u. Kurven für das zeitliche Fortschreiten der Graphitbildung angegeben. Wird die gebildete Graphitmenge in Bruchteilen des ganzen für Umsetzung verfügbaren C auf der Ordinate abgetragen u. die Zeit, die für einen Umsatz von 50% C erforderlich ist, als Einheit der Abscisse gewählt, so sind alle an verschiedenen Fe-Proben u. bei verschiedenen Tempp. erhaltenen Kurven einander ähnlich. — Empir. ermittelte Gleichungen für diese Kurven entsprechen annähernd einer von HATHAWAY auf Grund von Betrachtungen über die Diffusion von C im Stahl aufgestellten Gleichung, wenn die Annahme gemacht wird, daß die Geschwindigkeit der Graphitbildung durch die Diffusionsgeschwindigkeit des C bestimmt wird. — Die Graphitbildung findet mehr durch Anwachsen der einzelnen C-Körner statt, als durch Vermehrung der Anzahl derselben. — C wandert entweder immer in gleicher

Form, oder er wandert in allen Formen im Fe mit gleicher Geschwindigkeit. — Gleiche Temp-Erhöhungen erhöhen die Geschwindigkeit der Graphitbildung um gleiche Beträge. — Zusatz gleicher Mengen von Si erhöht die Geschwindigkeit der Rk. um gleiche Beträge. — Si setzt den Temp.-Koeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit in noch nicht ermittelter Weise herab. — Aus den angegebenen Formeln u. Folgerungen wird eine einfache Methode zur Messung der Graphitbildung abgeleitet. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **9**. 883—905.) KANGRO.

F. T. Sisco, *Die Konstitution von Stahl und Gußeisen.* I. In einer Reihe von leichtfaßlichen belehrenden Aufsätzen sollen die fundamentalen Begriffe u. Tatsachen, die zum Verständnis der Konst. u. der strukturellen Änderungen von Eisen-Kohlenstofflegierungen erforderlich sind, diskutiert werden. Der vorliegende erste Aufsatz behandelt: gewöhnliche Krystallisation, Sättigung u. Gleichgewicht, Krystallisation von Metallen, Spaltbarkeit, Krystallstruktur, amorphe feste Körper, Allotropie, besonders die vom Fe. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **9**. 938—53.) KANGRO.

H. B. Knowlton, *Tatsachen und Grundlagen der Bearbeitung und Wärmebehandlung von Stahl.* VII. Es werden die üblichen Methoden zur gleichzeitigen Erzielung verschiedener Härten u. Zähigkeiten am selben Werkstück besprochen. Angewandt werden: 1. ungleichförmige Erwärmung beim Härten; 2. partielles Abschrecken (teils in W., teils in Öl oder Luft); 3. ungleichförmiges Tempern. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **9**. 954—65.) KANGRO.

H. E. Martin, *Fortschreitende Kohlung im rotierenden Elektroofen.* Ein rotierender Elektroofen für die Kohlung von *Stahl* wird beschrieben. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **9**. 933—37.) KANGRO.

W. J. Merten, *Die Ursachen und die Verhütung von irregulärer Kohlung von Eisen und Eisenlegierungen.* Es werden die chem. Vorgänge bei der Kohlung von *Stahl* kurz besprochen u. auf oft begangene Fehler hingewiesen. Die wichtigsten Bedingungen zur Erzielung einer einwandfreien Kohlung sind: gleichförmige Struktur des Stahls, die durch vorhergehende Wärmebehandlung erreicht wird; saubere Oberflächen; zweckmäßige Anordnung der Werkstücke im gut verschlossenen Behälter; gleichmäßige Temp. über dem Umwandlungspunkt in γ-Eisen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **9**. 907—19.) KANGRO.

E. H. Schulz und **F. Hartmann**, *Deckschichten für Stahl bei der Einsatzhärtung.* Diese Deckschichten haben den Zweck, bei der Einsatzhärtung einzelne Teile des Stahles vor der Aufkohlung zu schützen. Die Verss. erstrecken sich auf eine Reihe verschiedener Mischungen, die Sand, Ton, Borax, Wasserglas, $NaNO_3$ u. PbO enthalten. (Stahl u. Eisen **46**. 1054—55. Düsseldorf.) LÜDER.

W. H. Hatfield, *Widerstandsfähige Stähle für die chemische Fabrik.* Am besten haben sich bis jetzt 14%ig. Cr-Stahl mit 0,3% C u. 18% Cr—8% Ni-Stahl in der Industrie bewährt. Oft bereiten kleine Mengen anderer Säuren in den Hauptsäuren im Fabrikbetrieb große Schwierigkeiten wie Vf. an 2 Beispielen zeigt: Das eine Mal wurde der Einfluß im H_2SO_4 u. von schwefligen Säuren auf die Korrosionswrkg. von Eisessig untersucht. Der Stahl zeigte sich gegen kochenden Eisessig mit bis zu 0,2% H_2SO_4 widerstandsfähig, wurde aber von 0,3% H_2SO_4 enthaltendem Eisessig angegriffen. Ebenso konnte festgestellt werden, daß kleine Mengen H_2SO_4 in kochender Citronensäurelsg. (25- u. 50-Gew.-%) die Wrkg. auf Stahl nicht erhöhen. Im allgemeinen wird ein Prozentsatz von 0,5% an H_2SO_4 techn. ohne Belang sein. Auch mit AmCl- u. Am_2SO_4-Lsg. wurden einige Verss. angestellt. Dabei erwies sich der Cr-Ni-Stahl im wärmebehandelten Zustande prakt. bei allen Tempp. u. gegen alle AmCl-Lsgg. widerstandsfähig; er wird auch, ganz gleich ob luftgekühlt oder in W. abgeschreckt, durch reine Am_2SO_4-Lsgg. bei allen Tempp. nicht angegriffen. Durch Gegenwart von Natriumnitrit in verd. HCl wird eine passivierende Wrkg. auf den Stahl ausgeübt. Eingehender ist das seltsame Verh. des 12—14% Cr-enthaltenden Stahles gegenüber Essig u. reiner

Essigsäure untersucht worden. Es scheint auf alle Fälle festzustehen, daß nicht eine schützende Wrkg. der Kolloide vorliegt, wenn der Essig den Stahl nicht angreift, während 5%ig. Essigsäure deutlich einwirkt; es scheinen hier vielmehr N-haltige Körper von Bedeutung zu sein. In dieser Hinsicht wurden vorläufig C_6H_5-NO_2, α-Nitroso-β-naphthol, Pyridin, Anilin u. Brucin einer näheren Unters. in betreff ihrer Wrkg. auf Stähle unterzogen. Am Schluß gibt eine Tabelle eine Übersicht über die Beständigkeit der Stähle gegen die verschiedensten Medien. (Chemistry and Ind. **45**. 568—73.) WILKE.

Richard Thews, *Die Herstellung von Remelted und Garantiezink.* (Metallbörse **16**. 1255—56. 1310—11. 1367.) BEHRLE.

Edward Hodges Robie, *Selektive Blei-Zink-Flotation in Sunnyside.* Es wird an Hand eines Stammbaumes die Anlage in Sunnyside beschrieben, die 3 Prodd. liefert. Aus 750 t zerkleinertem Aufgabegut werden 60 t Pb-Konzentrat, 65 t Zn-Konzentrat u. 15 t Mittelprodd., Pb-Zn-Konzentrate, gewonnen. (Eng. Mining Journ.-Press **121**. 757—62.) K. WOLF.

Rudolf Schenck, *Experimentelle und theoretische Untersuchungen über die Röstgleichgewichte beim Blei.* (Vgl. S. 522.) Vf. untersuchte zunächst das *System PbO-$PbSO_4$*, das 3 Verbb. aufweist: *PbO·$PbSO_4$*, *$(PbO)_2$·$PbSO_4$* u. *$(PbO)_3$·$PbSO_4$*. Beim Rösten des PbS können außer PbO u. $PbSO_4$ auch noch diese 3 Verbb. auftreten. — Dann wurde der Dampfdruck des PbS bei Tempp. von 850° (p = 2 mm Hg) bis 995° (p = 17 mm Hg) gemessen. — Weiterhin wurden die verschiedenen Pb-Sulfate u. PbO mit PbS zusammen auf verschiedene Tempp. (oberhalb 550°) erhitzt u. durch eine geeignete Apparatur der Dampfdruck des entstandenen SO_2 gemessen; ferner ließ man umgekehrt von den verschiedenen Pb-Sulfaten, von Pb u. von PbO bei verschiedenen Tempp. SO_2 absorbieren, bis konst. Druck eintrat. Das aufgestellte Diagramm ergibt, daß man durch das Röstreaktionsverf. nur bei niedrigen SO_2-Drucken metall. Pb erhält. — Die weiteren Verss. erstrecken sich auf den Abbau des $PbSO_4$ durch PbS bei konst. Temp. — Aus dem aufgestellten Raumdiagramm ergeben sich wichtige Folgerungen für den prakt. Betrieb. (Metall u. Erz **23**. 407—20. Münster i. W.) LÜDER.

Karl B. Thews, *Beitrag zur Gewinnung von Radium, Vanadin und Uran aus Karnotiterzen.* Beschreibung des Salzsäure- u. des Schwefelsäurelaugverf. (Metallbörse **16**. 1281—82. 1337—38. Pittsburgh [Pa.], Pittsburgh Lacquer u. Chemical Co.) BEHRLE.

O. Swjaginzew, *Die Platinindustrie in Rußland im Jahre 1922.* (Annales de l'Institut de platine **4**. 494—98. [russ.].) BIKERMAN.

Albert Sauveur, *Das Durometer, ein Instrument zur Härteprüfung.* Es wird ein Härteprüfer für Metalle u. andere Stoffe beschrieben, der auf dem Prinzip des Rücksprungs aufgebaut ist. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **9**. 929—32. 1000.) KANGRO.

R. C. Brumfield, *Einige Vergleiche der Härteprüfungen nach Rockwell und nach Brinell.* Es werden an möglichst wohldefinierten Proben weicher u. harter Legierungen Verss. nach den beiden genannten Härtemeßverff. angestellt u. die erhaltenen Härtezahlen miteinander verglichen. Die Resultate sind in mehreren Kurven u. in einer umfangreichen Tabelle wiedergegeben. Das Verhältnis der Brinellhärtezahlen zu den Rockwell-Härtezahlen hängt hauptsächlich von der Größe der Kontaktfläche der Druckkörper mit dem Werkstück ab. Bei weichen Metallpaaren ergibt die Rockwellmethode größere Unterschiede in den Härtezahlen, als bei harten Paaren, wenn beide Paare nach der Brinellmethode die gleiche Härtedifferenz zeigen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **9**. 841—56.) KANGRO.

Fr. Messinger, *Fortschritte der Leuchtgasschweißung.* Vf. betrachtet die autogene Schweißung mit Leuchtgas-Sauerstoff als eine Ergänzung der Acetylenschweißung. Es werden die Fortschritte besprochen u. die Anwendung geeigneter Brenner beim

Schweißen von *Fe, Cu, Messing, Bronze, Al, Grauguß*, beim Hart- u. Weichlöten u. beim autogenen Schneiden beschrieben. (Wasser u. Gas **16**. 942—54. Berlin-Wannsee.) LÜDER.

René Girard, *Die Einwirkung von Salzlösungen auf die Eisenmetalle.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 552; C. **1926**. I. 3014.) Vf. untersucht die Einw. von $MgCl_2$, $MgSO_4$ auf *Stahl* u. *Gußeisen.* Bei Einw. der Mg-Salze zeigt sich keine Tendenz zum Rosten. Eine 0,3%ig. $MgCl_2$-Lsg. ist von derselben Wirksamkeit wie eine 2%ig. NaCl-Lsg. (l. c.). Gußeisen wird weniger angegriffen wie Stahl. Durch Anwesenheit von Luft wird die Einw. nur wenig beschleunigt. Gleiche Resultate ergeben sich mit einer 0,175%ig. $MgSO_4$-Lsg. — Bei Anwesenheit von Luft führt die Einw. einer 0,18%ig. $CaSO_4$-Lsg. auf Stahl zur Korrosion, während sich unter denselben Bedingungen auf Gußeisen eine Schutzschicht bildet, allerdings langsamer als bei der Einw. der NaCl-Lsg. Bei Abwesenheit von Luft rosten Stahl u. Gußeisen, das letztgenannte, wie immer, schneller. Der Gewichtsverlust des Gußeisens beträgt ca. $^2/_3$ von dem des Stahls. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 213—14.) LESZYNSKI.

Julius Howells Gillis, Sudbury, Kanada, *Behandeln von Eisenerzen.* Das Eisenerz wird geschmolzen, mittels durchgeblasener Luft der vorhandene Schwefel u. andere schädliche Stoffe entfernt, dann Kohle hinzugefügt u. von neuem Luft eingeblasen, wobei das Erzeugnis teilweise zu Metall reduziert wird, während das unreduzierte Oxyd mit der Gangart eine Schlacke bildet. (**Can. P. 256 481** vom 19/10. 1921, ausg. 22/12. 1925.) KÜHLING.

William George Waring, Webb City, V. St. A., *Behandlung von komplexen Erzen.* Eine niedrige Schicht von Erz, Flußmittel u. Brennstoff wird unter Verwendung von Gebläsewind so hoch erhitzt, daß eine kieselsäurereiche Schlacke, eine fl. Speise u. durch die h. Luft fortgeführte Dämpfe der flüchtigen Metalloxyde entstehen. (**Can. P. 256 760** vom 13/7. 1925, ausg. 29/12. 1925.) KÜHLING.

Niels C. Christensen, Salt Lake City, V. St. A., *Verarbeitung von Bleierzen.* Die Erze werden mit einer h. säurehaltigen Kochsalzlsg. behandelt, welche vorhandenes Pb als $PbCl_2$ löst, die Lsgg. werden abgekühlt, das ausgeschiedene $PbCl_2$ abgetrennt, mit Kalksteinpulver verschmolzen, das entstandene metall. Pb von dem mitgebildeten $CaCl_2$ mittels W. getrennt u. die Lösung des $CaCl_2$ benutzt, um zum Behandeln weiterer Erzmengen dienende Salzlsgg. von Sulfaten zu befreien. (**Can. P. 257 523** vom 22/5. 1925, ausg. 26/1. 1926.) KÜHLING.

August Nelson, Hot Springs, South Dacota, *Mittel zum Härten von Eisen*, welches dadurch erhalten wird, daß man pulverisierten Quarz in W. kocht, filtriert u. das Filtrat mit Zucker u. HCl vermischt. — Beim Gebrauch wird das auf Rotglut erhitzte Fe in die Lsg. eingetaucht. (**A. P. 1 593 132** vom 11/2. 1925, ausg. 20/7. 1926.) OELKER.

Adolf Beck, Schwanheim a. M., *Gewinnung von Leichtmetallen aus Abfällen.* Die Metall- oder Legierungsabfälle werden geschmolzen, $MgCl_2$, Karnallit o. dgl. u. ein Stoff, welcher verdickend auf $MgCl_2$ wirkt, hinzugefügt, die Mischung verrührt u. das geschmolzene Metall von den Fremdbestandteilen getrennt. (**Can. P. 257 512** vom 15/7. 1924, ausg. 26/1. 1926.) KÜHLING.

Stella A.-G. Oos Gießerei und Metallwarenfabrik, Oos, und **Max Dreifuß**, Baden-Baden, *Bei höherer Temperatur, insbesondere gegen Salmiak widerstandsfähige Legierung und Aufbringen der Legierung auf Eisen.* (**D. R. P. 410 534** Kl. 40 b vom 23/7. 1922, ausg. 17/6. 1926 u. **413 051** Kl. 48 b (Zus.-Pat.) vom 22/9. 1922, ausg. 29/8. 1925. — C. **1925**. I. 572 [E. P. 220 791].) KÜHLING.

Willoughby Statham Smith, Benchams, **Newton Poppleford** und **Henry Joseph Garnett**, Seven Oaks, England, *Magnetische Legierungen*, bestehend aus mindestens 71% Ni, 19—21% Fe, 5—6% Cu, weniger als 1% W, Cr, Si, V, Ti, Mo

oder Al u. einer kleinen Menge, etwa 0,7% Mn. (**A. P. 1 582 353** vom 10/1. 1924, ausg. 27/4. 1926.) KÜHLING.

Metal & Thermit Corporation, Chrome, übert. von: **Simon Joseph Lubowsky**, Jersey, *Titan und seine Legierungen.* Grauschwarzer TiO_2 wird mit Al erhitzt. (**Can. P. 257 836** vom 24/9. 1923, ausg. 2/2. 1926.) KAUSCH.

Metallisator Berlin Akt.-Ges. und **Robert Loewenstein**, Neukölln, *Herstellung von Überzügen aus Metalloxyden*, dad. gek., daß überhitzter W.-Dampf als Treibmittel für das in der Spritzpistole geschmolzene Metall angewendet wird. (**D. R. P. 431 422** Kl. 75 c vom 10/1. 1925, ausg. 6/7. 1926.) THIEL.

IX. Organische Präparate.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) (Erfinder: **Adolf Hallstein**), Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelchlorür aus einem Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Schwefeldichlorid*, dad. gek., daß man auf das Gemisch S einwirken läßt u. darauf das Reaktionsprod. in an sich bekannter Weise durch Dest. in CCl_4 u. S_2Cl_2 trennt. — Z. B. wird das *Prod.* der erschöpfenden Chlorierung von $(CH_3)_2S$ (vgl. hierzu D. R. PP. 416 603; C. **1925**. II. 1795 u. 417 970; C. **1926**. I. 226), bestehend aus 72% CCl_4 u. 28% SCl_2, mit S versetzt, 2 Stdn. unter Rückflußbildung zum Sieden erhitzt u. das Reaktionsprod. durch Dest. in CCl_4 u. S_2Cl_2 getrennt. Das Gemisch aus CCl_4 u. SCl_2 läßt sich hingegen durch einfache Fraktionierung nicht trennen, da diese Stoffe ein binäres Siedegemisch bilden. (**D. R. P. 432 849** Kl. 12 o vom 9/11. 1923, ausg. 14/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Seth B. Hunt, Mount Kisco, New York, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Alkoholen aus olefinhaltigen Gasen.* Schacht- oder Naturgase werden zwecks Anreicherung an Olefinen unter vermindertem Druck bei Tempp. von 500—700° über einen Ni-Katalysator u. nach dem Abkühlen durch mit wss. H_2SO_4, D. 1,8, beschickte Absorptionsgefäße bei Tempp. von 15—20° geleitet. Die entstandenen, von teerigen Stoffen u. Polymerisationsprodd. freien *Alkylschwefelsäuren* werden alsdann mit W. verd., wobei *Alkohole* gebildet werden. — Das Verf. bezweckt vornehmlich die Herst. von *i-Propylakohol.* Die aus den Absorptionsgefäßen austretenden Gase enthalten neben gesätt. KW-stoffen größere Mengen C_2H_4, das unter Verwendung stärkerer H_2SO_4 u. bei erhöhter Temp. in *Äthylschwefelsäure* u. *A.* übergeführt wird. (**A. P. 1 594 823** vom 7/2. 1922, ausg. 3/8. 1926.) SCHOTTL.

E. I. du Pont de Nemours & Company, übert. von: **Harry Essex** u. **Alger L. Ward**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Herstellung von α- und β-Dichlorhydrin und Glycerin.* Man leitet unter Kühlung in ein Gemisch von Allylchlorid u. W. Cl_2 u. erhitzt die entstandenen Dichlorhydrine mit W. oder säurebindenden Mitteln. — Bei dem Verf. wird die B. des nur schwierig zu Glycerin verseifbaren 1,2,3-Trichlorpropans vermieden. Als Hauptprod. entsteht nach der Gleichung

$$Cl\cdot CH_2\cdot CH:CH_2 + Cl_2 + H_2O = Cl\cdot CH_2\cdot CH(Cl)\cdot CH_2OH + HCl$$

das *β-Dichlorhydrin*, während die Menge des gleichzeitig entstandenen *α-Dichlorhydrins*, $Cl\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot Cl$, wesentlich geringer ist. Z. B. wird unter Rühren in ein k. Gemisch von *Allylchlorid* u. W. unter zeitweisem Neutralisieren der entstehenden HCl Cl_2 eingeleitet, bis das Allylchlorid umgesetzt ist, was man an der dauernden gelben Farbe der Lsg. erkennt. Das überschüssige Cl_2 wird durch Zugabe von etwas Allylchlorid gebunden, worauf sich die beiden *Dichlorhydrine* als fast farbloses Öl aus der gesätt. Lsg. abscheiden. Durch mehrstd. Erhitzen der Dichlorhydrine mit $Ca(OH)_2$ oder Na_2CO_3 auf 100° gehen sie glatt in einer Ausbeute von mehr als 90% in *Glycerin* über. (**A. P. 1 594 879** vom 22/11. 1919, ausg. 3/8. 1926.) SCHOTTL.

M. Naef & Cie., Genf, Schweiz, *Herstellung von monocyclischen Ketonen mit mehr als 9 Ringgliedern.* Man erhitzt *Dicarbonsäuren* mit mehr als 10 C-Atomen oder deren Alkylderivv. in Form ihrer Ce- oder Th-Salze auf höhere Tempp. — Z. B. wird das

Th-Salz der *Dekan-1,10-dicarbonsäure* im Vakuum auf 300—400° erhitzt u. das Destillat fraktioniert. Die Fraktion $Kp._{12}$ 90—140° enthält das *Cycloundekanon*, das durch wiederholte fraktionierte Dest. rein erhalten wird. Es siedet rein unter 12 mm Druck bei 110°, bei 15° fest, erweicht schon bei niedriger Temp.; *Semicarbazon*, F. 199 bis 200°, gibt bei der Oxydation mit CrO_3 *Nonan-1,9-dicarbonsäure.* — *cyclo-Dodekanon*, $Kp._{12}$ 125—128°, F. 59°, *Semicarbazon*, F. 226—227°, aus dem Th-Salz der *Undekan-1,11-dicarbonsäure* in analoger Weise erhalten, gibt bei der Oxydation *Dekan-1,10-dicarbonsäure.* — Aus den Th-Salzen der niederen u. höheren Homologen der Dicarbonsäuren werden ebenfalls die entsprechenden cycl. Ketone erhalten, u. zwar aus: *Dodekan-1,12-dicarbonsäure* das *cyclo-Tridekanon*, $Kp._{12}$ 130—140°, F. 32°; *Semicarbazon*, F. 207—208°; mit CrO_3 entsteht *Undekan-1,11-dicarbonsäure*, — aus: *Tridekan-1,13-dicarbonsäure* das *cyclo-Tetradekanon*, $Kp._{12}$ 152—154°, F. 52°; *Semicarbazon*, F. 198 bis 200°, Einw. von CrO_3 gibt *Dodekan-1,12-dicarbonsäure*, — aus: *Tetradekan-1,14-dicarbonsäure* (Th- oder Ce-Salz oder Gemisch der Säure mit Th-Oxyd) *cyclo-Pentadekanon*, $Kp._{0,3}$ 119—120°, F. 63—64°; *Semicarbazon*, F. 187—188°; Einw. von CrO_3 gibt *Tridekan-1,13-dicarbonsäure*, — aus: *Hexadekan-1,16-dicarbonsäure* das *cyclo-Heptadekanon*, $Kp._{0,3}$ 143—145°, F. 63—64°; *Semicarbazon* F. 190—191°; Einw. von CrO_3 gibt: *Pentadekan-1,15-dicarbonsäure*, — aus: *Pentadekan-1,15-dicarbonsäure* das *cyclo-Hexadekanon*, $Kp._{0,3}$ 138°, F. 56°; *Semicarbazon* F. 180°; Einw. von CrO_3 gibt: *Tetradekan-1,14-dicarbonsäure*, — aus: *Heptadekan-1,17-dicarbonsäure* das *cyclo-Oktadekanon*, $Kp._{0,3}$ 158°, F. 71°; *Semicarbazon* F. 184°; Einw. von CrO_3 gibt: *Hexadekan-1,16-dicarbonsäure*, — aus: *Nonan-1,9-dicarbonsäure* das *cyclo-Dekanon*, $Kp._{12}$ 100°; *Semicarbazon* F. 200°; Einw. von CrO_3 gibt: *Oktan-1,8-dicarbonsäure*, — aus: *3-Methyltetradekan-1,14-dicarbonsäure* das *3-Methyl-cyclo-pentadekanon*, $Kp._{3,0}$ 125°; *Semicarbazon* F. 161—162°, — aus: *4-Methyltetradekan-1,14-dicarbonsäure* das *4-Methyl-cyclo-pentadekanon*, $Kp._{0,3}$ 125°; *Semicarbazon* F. 146—148°, — aus: *1-Methyltetradekan-1,14-dicarbonsäure* das *1-Methyl-cyclo-pentadekanon*, $Kp._{0,3}$ 130°; *Semicarbazon* F. 155°, — sowie aus: *1,12-Dimethyldodekan-1,12-dicarbonsäure* das *cyclo-1,12-Dimethyltridekanon*, $Kp._{12}$ 155°. — Man kann ferner von Mischungen des Ce- u. Th-Salzes einer Dicarbonsäure, — ferner von der *freien Säure* selbst oder ihrem *Anhydrid* ausgehen, die beim Erhitzen für sich, bezw. in Ggw. von Th-Oxyd oder Essigsäureanhydrid auf ca. 400°, ebenfalls das bzgl. *cycl. Keton* liefern. Schließlich lassen sich durch Erhitzen der Th- oder Ce-Salze von 2 oder mehreren der erwähnten Dicarbonsäuren *gemischte cycl. Ketone* erhalten. Die Prodd. besitzen sämtlich einen charakterist. Geruch. Insbesondere das *cyclo-Pentadekanon*, dessen *Alkylderivv.* u. die nächsten *Homologen* dieser Ketone haben den typ. *Moschus-* u. *Zibeth*geruch u. können daher vollkommen als *Ersatz* für diese Naturprodd. dienen. Die riechenden Bestandteile des natürlichen *Moschus* u. *Zibeth* sind wahrscheinlich den beschriebenen cycl. Ketonen chem. sehr nahe verwandt. (**E. P. 235 540** vom 18/5. 1925, ausg. 9/7. 1925. Schwz. Prior. 16/6. 1924. **E. P. 251 188** [**Zus.-Pat.**] vom 18/5. 1925, ausg. 20/5. 1926. **F. P. 599 765** vom 19/6. 1925, ausg. 20/1. 1926. Schwz. Prior. 16/6. 1924. **Schwz. P. 113 546** vom 16/4. 1924, ausg. 1/2. 1926 u. **Schwz. PP. 114 041, 114 042, 114 043, 114 044, 114 045, 114 046, 114 047, 114 048, 114 217** [**Zus.-Patt.**] vom 16/6. 1924, ausg. 16/3. 1926.) SCHOTTL.

Societé Chimique des Usines du Rhône, Paris, *Herstellung von Äthylidendiacetat.* Man leitet C_2H_2 in CH_3CO_2H, die mit dem Hg-Salz einer starken Säure, wie H_2SO_4, Sulfoessigsäure, Benzol- oder Naphthalinsulfosäure, der dem Hg-Salz entsprechenden oder einer anderen starken Säure u. mindestens 5% Essigsäureanhydrid versetzt ist, bei 80—90°. — Der Zusatz von Essigsäureanhydrid in der angegebenen Menge ist wesentlich, da andernfalls größere Mengen teerartiger Stoffe entstehen. Z. B. wird in einem mit Rührwerk versehenen App. CH_3CO_2H mit frisch hergestelltem $HgSO_4$, Sulfoessigsäure u. 5% Essigsäureanhydrid versetzt u. das Gemisch auf ca. 90° erhitzt. Hierauf leitet man C_2H_2 ein, bis 80% der anwesenden CH_3CO_2H umgesetzt sind. Nach

Entfernung des in der Fl. suspendierten Hg u. der Hg-Salze in bekannter Weise enthält das von Vinylacetat freie Reaktionsgemisch 20% der ursprünglich vorhandenen CH_3CO_2H, Essigsäureanhydrid, Sulfoessigsäure, das gebildete *Äthylidendiacetat* u. Spuren teeriger Stoffe. Man rektifiziert es in üblicher Weise u. erhält in vorzüglicher Ausbeute reines *Äthylidendiacetat*, F. 18,9°, $D.^{25}$ 1,070, $n_D{}^{25} = 1,3985$. Bei dem Verf. sind außerdem nur geringe Mengen Hg als Katalysator erforderlich, höchstens 1%, gegen sonst 4%, berechnet auf CH_3CO_2H. — Die Hg-Salze lassen sich mit dem gleichen Erfolge durch ein Gemisch von metall. Hg u. $Fe_2(SO_4)_3$ ersetzen. Man gibt z. B. unter Rühren metall. Hg zu *Eg.*, erhitzt auf 80° u. setzt wasserfreies $Fe_2(SO_4)_3$ u. ein Gemisch aus Essigsäureanhydrid, Sulfoessigsäure u. etwas *Eg.* hinzu. Unter anhaltendem Rühren wird dann reines oder unreines C_2H_2 durchgeleitet. Zum Schluß ist das Reaktionsprod. fast farblos u. gibt beim Stehen u. Abdekantieren eine klare Fl. Das gebildete *Äthylidendiacetat* wird mit dem $Fe_2(SO_4)_3$ abgezogen, während das Hg im App. zurückbleibt. Das Verf. ermöglicht eine kontinuierliche Arbeitsweise. (**E. P. 252 632** vom 30/11. 1925, ausg. 24/6. 1926. F. Prior. 13/6. 1925 u. **E. P. 252 640** [**Zus.-Pat.**] vom 6/1. 1926, ausg. 24/6. 1926. F. Prior. 18/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

E. I. du Pont de Nemours & Company, übert. von: **James W. Lawrie**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Reinigung von Milchsäure durch Destillation.* Eine durch Vergären von Stärke oder Melasse erhältliche, 20—40%ig. Lsg. von unreiner Milchsäure wird in dünner Schicht bei Temp. zwischen 230 u. 315° unter hohem Vakuum erhitzt, das Gemisch von Milchsäure- u. Wasserdämpfen kondensiert u. die nunmehr reine Milchsäurelsg. entwässert. — Bei dem Verf. wird die B. von Lactid u. Milchsäureanhydrid vermieden. Z. B. wird die Wandung einer sich schnell drehenden gußeisernen Vakuumtrockentrommel fortdauernd bei Tempp. von 230—315° unter hohem Vakuum mit der unreinen Milchsäurelsg. befeuchtet. Hierbei verdampfen W. u. Milchsäure, während die hochsd. Verunreinigungen sich als Kruste an den Wandungen der Trommel festsetzen u. sofort mechan. entfernt werden. Die W.- u. Milchsäuredämpfe werden in einen unter hohem Vakuum stehenden Turm geleitet, in dem die Hauptmenge des W. sich als Dampf von der kondensierten *Milchsäure* abtrennen läßt. (**A. P. 1 594 843** vom 19/8. 1921, ausg. 3/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden (Erfinder: **Hans Schmidt**, Radebeul-Oberlößnitz), *Herstellung von 2-Chlor-4-nitro-1-aminobenzol*, dad. gek., daß man bei der Chlorierung von p-Nitranilin mit freiem Cl_2 oder Hypochloriten bei Ggw. von HCl solcher Konz. arbeitet, daß zwar das p-Nitranilin in der Säure gel. bleibt, das gebildete 2-Chlor-4-nitro-1-aminobenzol dagegen sich nahezu vollständig abscheidet, worauf man das Chlorierungsprod. gegebenenfalls zur Abtrennung von beigemengtem 2,6-Dichlor-4-nitro-1-aminobenzol mit HNO_3 von solcher Konz. behandelt, daß nur das Monochlorderiv. in Lsg. geht. — Gegenüber bekannten Verff. wird so die Ausbeute an Monochlorderiv. gegenüber derjenigen an Dichlorderiv. wesentlich gesteigert. Z. B. wird *p-Nitranilin* mit einer Mischung von HCl, D. 1,15 u. W. zur Lsg. verrührt. Unter lebhaftem Rühren läßt man dann in die Lsg. langsam eine wss. NaOCl-Lsg. einlaufen. Nach Beendigung der Chlorierung wird das ausgeschiedene *2-Chlor-4-nitro-1-aminobenzol* abgesaugt u. getrocknet. Es ist für viele techn. Zwecke genügend rein. Will man es völlig von beigemengtem *2,6-Dichlor-4-nitro-1-aminobenzol* befreien, so verrührt man es mit HNO_3, D. 1,325, trennt von dem Ungel. durch Absaugen u. wäscht mit der gleichen HNO_3 nach. Aus dem Filtrat wird durch Eingießen von W. reinstes *Monochlorderiv.* abgeschieden. (**D. R. P. 432 801** Kl. 12q vom 15/7. 1924, ausg. 14/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, *Herstellung von symm. Harnstoffen aus 4-Oxy-3-aminobenzol-1-arsinsäure und deren N-Aminoacylderivaten.* Man läßt auf die 4-Oxy-3-aminobenzol-1-arsinsäure oder deren N-Aminoacylderivv. $COCl_2$ in alkal. Lsg. bei erhöhter Temp. einwirken. — Während durch

Einw. von $COCl_2$ in Toluol gel. auf die alkal. Lsg. der Oxyaminobenzolarsinsäure bei 0° bekanntlich die *Benzoxazolon-6-arsinsäure* entsteht, erhält man beim Arbeiten bei Tempp. zwischen 25 u. 80° den *symm. Harnstoff* der *Oxyaminobenzolarsinsäure.* Z. B. wird die *Säure* in alkal. Lsg., zweckmäßig unter Zusatz von Na-Acetat, bei ca. 50° unter Turbinieren so lange mit $COCl_2$ behandelt, bis eine Probe keine Diazork. mehr gibt. Beim Ansäuren der Lsg. fällt der *symm. Harnstoff* der *4-Oxy-3-aminobenzol-1-arsinsäure,* aus h. W. gelblichweiße Krystalle, l. in Alkalien, unl. in den üblichen organ. Lösungsmm., aus. — Durch Einw. von *m-Nitrobenzoylchlorid* auf eine wss. Lsg. des Na-Salzes der *4-Oxy-3-aminobenzol-1-arsinsäure* entsteht die *3,3'-Nitrobenzoylamino-4-oxybenzol-1-arsinsäure* u. aus dieser durch Red. mit Fe^{II}-Salz die entsprechende *3,3'-Aminobenzoylaminoverb.* Diese gibt mit $COCl_2$ nach obigem Verf. den *symm. Harnstoff* der *3,3'-Aminobenzoylamino-4-oxybenzol-1-arsinsäure,* gelbes, amorphes Pulver, l. in Alkalien. — Ersetzt man das m-Nitrobenzoylchlorid durch das *Chlorid* der *3-Nitro-4-methylbenzol-1-carbonsäure* u. reduziert mit Fe^{II}-Salz, so entsteht die *3,3'-Amino-4'-methylbenzoylamino-4-oxybenzol-1-arsinsäure.* Läßt man auf diese 1 Mol. *m-Nitrobenzoylchlorid* einwirken u. unterwirft die *m-Nitrobenzoyl-m'-aminomethylbenzoylaminoverb.* erneut der Red. mit Fe^{II}-Salz, so erhält man die *3,3''-Aminobenzoyl-3'-amino-4'-methylbenzoylamino-4-oxybenzol-1-arsinsäure* u. aus dieser mit $COCl_2$ den entsprechenden *symm. Harnstoff,* $CO[HN^{(3'')} \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH^{(3')} \cdot C_6H_3(CH_3)^4 \cdot CO \cdot NH^{(3)} \cdot C_6H_3(OH)^4 \cdot (AsO_3H_2)^1]_2$. Der s. Harnstoff der 4-Oxy-3-aminobenzol-1-arsinsäure zeichnet sich gegenüber der 4-Oxy-3-acetylaminobenzol-1-arsinsäure durch bessere Wrkg. u. höheren chemotherapeut. Index aus, da er im Organismus nicht verseift wird. Ähnlich wertvolle therapeut. Eigenschaften haben auch die Harnstoffe aus den N-Aminoacylderivv., besonders derjenige aus dem obigen Bisaminoacylderiv. (**E. P. 236 563** vom 1/7. 1925, Auszug veröff. 26/8. 1925. D. Prior. 2/7. 1924.) SCHOTTL.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Herstellung von N-Monobenzoylderivaten der o-Aminooxybenzolarsinsäuren.* Man behandelt diese Säuren in alkal. Lsg. mit *Benzoylchlorid.* — Während o-Aminophenol durch Einw. von Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN O-Monobenzoylaminophenol u. O,N-Dibenzoyl-o-aminophenol liefert, wird bei den o-Aminooxybenzolarsinsäuren lediglich die NH_2-Gruppe monobenzoyliert. Man löst z. B. die *4-Amino-3-oxybenzol-1-arsinsäure* in wss. NaOH, gibt *Benzoylchlorid* hinzu u. erwärmt kurze Zeit unter gutem Umschütteln auf 100°. Nach Ansäuern mit n. HCl fällt die *4-Benzoylamino-3-oxybenzol-1-arsinsäure* beim Erkalten aus u. wird aus n. Na-Acetatlsg. umkrystallisiert. Sie ist nicht diazotierbar, wl. in W., A. u. HCl, unl. in Ä., ll. in Alkalien. — In analoger Weise erhält man aus der *3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure* die chem., physikal. u. biolog. das gleiche Verh. wie die isomere Verb. zeigende *3-Benzoylamino-4-oxybenzol-1-arsinsäure.* Die Prodd. besitzen bei verhältnismäßiger Ungiftigkeit wertvolle therapeut. u. prophylakt. Wrkg. gegenüber *Trypanosomen* u. *Spirochäten*krankheiten u. können per os u. parenteral verabreicht werden. (**E. P. 240 223** vom 24/6. 1924, ausg. 22/10. 1925. **Schwz. P. 111 665** vom 7/5. 1924, ausg. 1/9. 1925 u. **Schwz. P. 112 331** [**Zus.-Pat.**] vom 7/5. 1924, ausg. 16/10. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden, *Herstellung aromatischer Stibinsäuren.* Aromat. Diazoverbb. werden in Ggw. eines mehrwertigen Alkohols, wie Glycerin oder Mannit, mit Sb_2O_3 behandelt. — Durch die Ggw. des Glycerins wird die Umsetzung der Diazoverbb. beschleunigt, die B. von Nebenprodd. verringert u. die völlige Ausfällung der in Glycerin swl. Arylstibinsäuren ermöglicht. Z. B. wird zu einer wss. Lsg. von *Benzoldiazoniumchlorid* unter Rühren u. Zugabe von Eis eine Lsg. von Sb_2O_3 in HCl, D. 1,17, u. Glycerin zufließen gelassen. Dann setzt man eine 5-n. NaOH-Lsg. hinzu. Sofort beginnt unter starkem Schäumen die Entw. von N_2. Nach deren Beendigung wird filtriert u. aus dem Filtrat die rohe *Phenylstibinsäure* durch verd. HCl gefällt, abfiltriert u. gewaschen. Die feuchte Paste

wird in HCl, D. 1,19 gel. u. Tierkohle u. NH_4Cl zugesetzt. Durch Auswaschen des ausgefallenen *NH_4Cl-Doppelsalzes* mit NH_4Cl enthaltender HCl wird das anorgan. gebundene Sb entfernt, das Doppelsalz in W. suspendiert u. durch Zusatz von NaOH gel. Aus der filtrierten Lsg. wird die reine, farblose *Phenylstibinsäure* durch verd. Mineralsäure abgeschieden, abfiltriert, gewaschen u. getrocknet. — Analog erhält man aus dem *1-Acetylamino-2-chlor-4-diazobenzol* die *4-Acetylamino-3-chlorbenzol-1-stibinsäure.* (**E. P. 244 746** vom 4/12. 1925, Auszug veröff. 10/2. 1926. D. Prior. 18/12. 1924.) SCH.

Morris Selig Kharasch, College Park, Maryland, V. St. A., *Herstellung in Wasser löslicher, organischer Metallkomplexverbindungen.* Organ. Metallverbb. der Zus. R·Me·X (R = Aryl, Me = Hg, As, Sb, Bi, X = anorgan. Atom oder Atomgruppe) werden mit in W. l. Thioverbb., wie den Alkalisalzen von Mercaptanen, Thiosäuren oder Thiophenolen, behandelt. — Z. B. wird *Phenylquecksilberchlorid*, $C_6H_5 \cdot HgCl$, zu einer konz. wss. Lsg. von thioglykolsaurem K gegeben u. das Gemisch bis zur völligen Lsg. der Hg-Verb. gelinde erwärmt. Zur Bindung der frei gewordenen HCl wird $NaHCO_3$ zugesetzt u. aus der Lsg. die *Verb.* $C_6H_5Hg \cdot S \cdot CO_2H$, F. 164° unter Zers., durch eine Säure ausgefällt. Nach dem Auswaschen mit W. wird der Nd. in der berechneten Menge NaOH oder KOH gel. u. die Lsg. in 95°/₀ig. A. gegossen, wobei das entsprechende, in W. ll. *Alkali*salz ausfällt. — Analog erhält man aus *Phenylquecksilberchlorid* u. *thiosalicylsaurem Na* die in W. ll. Alkalisalze der *Verb.* $C_6H_4(CO_2H)^1(S \cdot Hg \cdot C_6H_5)^2$, — aus: *p-Tolylstibinchlorid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_3Sb \cdot Cl_2$, u. dem K-Salz der *Thioglykolsäure* die in W. ll. Alkalisalze der *Verb.* $(CH_3 \cdot C_6H_4)_3 \cdot Sb(S \cdot CH_2CO_2H)_2$, — aus: *Phenylarsenchlorür*, $C_6H_5 \cdot AsCl_2$, u. den Alkalisalzen der *Thioglykolsäure* diejenigen der *Verb.* $C_6H_5 \cdot As \cdot (S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. Die Prodd. finden *therapeut.* Verwendung. (**A. P. 1 589 599** vom 24/4. 1924, ausg. 22/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Daniel Tyrer, Stockton-on-Tees, England, *Herstellung von Phenolen durch Alkalischmelze von aromatischen Sulfosäuren.* Man verschm. die aromat. Sulfosäure mit Alkalihydroxyd im Verhältnis von 2,2 Moll. Alkalihydroxyd zu 1 Mol. Alkalisalz der bzgl. Sulfosäure unter Luftausschluß bei Tempp. oberhalb 300°, extrahiert die Schmelze mit soviel h. W., daß das Na_2SO_3 ungel. bleibt, erhitzt dieses nach Filtration u. teilweiser Trocknung mit freier aromat. Sulfosäure u. leitet das entstandene SO_2 in die wss. Phenolatlsg. — Z. B. wird *benzolsulfosaures Na* mit einer Lsg. von festem NaOH in der 0,3-fachen Menge W. gemischt u. das Gemisch in einen drehbaren, gußeisernen, mit Dampfauslaß versehenen Zylinder gefüllt. Hierauf wird das Reaktionsgefäß in einem Ofen allmählich auf 350° erhitzt u. $1^1/_2$ Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Der austretende Dampf verdrängt die Luft im Gefäßinnern. Nach dem Erkalten wird die M. mit h. W. extrahiert. Das ungel. gebliebene Na_2SO_3 wird abfiltriert, gewaschen, teilweise getrocknet u. mit nur Spuren freie H_2SO_4 enthaltender Benzolsulfosäure gemischt. Bei schwachem Erwärmen des Gemisches entsteht SO_2 u. benzolsulfosaures Na. Das SO_2 wird in die wss. Na-Phenolatlsg. geleitet u. das ausgeschiedene *Phenol* in bekannter Weise dest. Das benzolsulfosaure Na geht in den Arbeitsgang zurück. Die Mutterlauge vom Phenol kann noch mehrfach zur Extraktion von neuen Mengen des Schmelzprod. dienen, muß aber zuletzt auf Na_2SO_4 u. unverändertes benzolsulfosaures Na verarbeitet werden, die sich in ihr allmählich ansammeln. Man kann die Schmelze auch in einer H_2- oder N_2-Atmosphäre ausführen. Das Verf. ermöglicht das Arbeiten bei höheren Tempp. u. eine wesentliche Alkaliersparnis gegenüber der bisher gebräuchlichen Arbeitsweise. Wesentlich für den Erfolg ist der Luftausschluß im Reaktionsgefäß während der Schmelze u. bei deren Abkühlung. (**E. P. 218 034** vom 12/4. 1923, ausg. 24/7. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Rheinische Kampfer-Fabrik G. m. b. H. (Erfinder: **Karl Schöllkopf**), Düsseldorf-Oberkassel, *Darstellung von Phenolen* aus Halogenphenolen mit Hilfe von H_2 u. Katalysatoren, dad. gek. daß man Halogenphenole in wss. alkal. Lsg. mit unedlen Metallkatalysatoren, wie Ni, Co, Cu u. Mn oder Gemischen dieser Metalle, mit H_2

unter Druck u. in der Wärme behandelt. — Z. B. wird *3-Brom-1-methyl-4-oxybenzol* mit $25^0/_0$ig. NaOH u. Ni-Katalysator im Autoklaven 5 Stdn. bei 150^0 unter 10 at Druck mit H_2 behandelt, worauf die H_2-Aufnahme beendet ist. Nach Abfiltrieren vom Katalysator u. Ansäuern der alkal. Lsg. scheidet sich das *p-Kresol* aus u. wird mit Wasserdampf abgetrieben. — Analog erhält man aus *6-Chlor-1-methyl-4-isopropyl-3-oxybenzol* unter Verwendung eines Ni-Cu- oder Ni-Mn-Katalysators bei 180^0 unter 30 at Druck fast reines *Thymol.* Das Verf. liefert quantitative Ausbeuten. Eine weitergehende Red. zu hydroaromat. Alkoholen erfolgt nicht. (**D. R. P. 432 802** Kl. 12q vom 23/11. 1924, ausg. 11/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

E. I. du Pont de Nemours & Company, übert. von: **Harry Essex** u. **Alger L. Ward**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Herstellung von mehrwertigen Alkoholen.* Man läßt auf KW-stoffe, Alkohole oder Carbonsäuren mit einer Doppelbindung in der C-Kette HOCl in der Kälte einwirken u. verseift die entstandenen *Chlorhydrine,* ohne sie abzuscheiden, durch Erhitzen des Reaktionsgemisches am Rückflußkühler. — Z. B. preßt man C_2H_4 durch porösen Ton in feinen Gasblasen in eine k. $5^0/_0$ig. NaOCl-Lsg. Gleichzeitig leitet man unter andauerndem Kühlen langsam CO_2 in die Lsg. ein. Die entstandene Lsg. von *Glykolchlorhydrin* wird einige Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt u. das *Glykol* aus der Lsg. durch Konzentrieren u. Dest. abgeschieden. — Leitet man unter starkem Rühren in eine k. Mischung von *Styrol* u. wss. NaOCl-Lsg. CO_2 ein u. verseift das gebildete *Phenylglykolchlorhydrin,* $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot Cl$, wie oben, so erhält man *Phenylglykol,* $C_6H_5 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot OH$. — Analog erhält man aus *Allylalkohol* u. HOCl über das *β-Monochlorhydrin Glycerin,* — aus *Zimtsäure* die *Phenylglycerinsäure,* $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, — aus *Ölsäure* die *Dioxystearinsäure,* — sowie aus *Ricinolsäure* die *Trioxystearinsäure.* (**A. P. 1 594 608** vom 22/11. 1919, ausg. 3/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Jürgen Callsen**, Elberfeld), *Darstellung von Derivaten basischer Acidyloxyalkyläther.* Zu dem Ref. nach A. P. 1580012; C. **1926**. II. 291 [Winthrop Chemical Co., Inc. u. CALLSEN] ist folgendes nachzutragen: Behandelt man *Dimethylaminoäthylglykol* mit *Propionsäureanhydrid* in der Wärme u. dest. im Vakuum, so entsteht das *O-Propionyldimethylaminoäthylglykol,* farblose Fl., $Kp._{19}$ 108—110^0. Versetzt man dieses mit CH_3J unter Kühlung, so geht es in das *O-Propionyloxyäthyläthertrimethylammoniumjodid,* aus A. + wenig Ä. Krystalle, F. 107—111^0 (unscharf), ll. in W. u. A., fast unl. in Ä., Bzl. u. PAe., über. — Durch Einw. von *Benzoylchlorid* auf *Oxyäthyläthertrimethylammoniumbromid* erhält man das *Benzoyloxyäthyläthertrimethylammoniumbromid,* aus A.-Ä. Krystalle, ll. in W. u. A., fast unl. in Ä. (**D. R. P. 432 803** Kl. 12q vom 1/8. 1924, ausg. 11/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Società Anonima „La Sintetica", Chiasso, Schweiz, *Herstellung eines Aluminiumsalicylats.* Man erwärmt Salicylsäure mit $Al(OH)_3$ in Ggw. von W. auf ca. 130^0 unter schwachem Überdruck (1 at) etwa $1^1/_2$ Stde. — Das *Al-Salicylat* der Zus. $C_6H_4(OH) \cdot (CO_2 \cdot Al[OH]_2)$, ein rosaweißes, in W., A. u. Ä. unl., gegen verd. Säuren beständiges, mit Alkalien sich zers. Pulver, mit $13{,}6^0/_0$ Al, findet als *Adstringens* u. *inneres Desinfektionsmittel* therapeut. Verwendung. (**Schwz. P. 107 964** vom 29/2. 1924, ausg. 16/12. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Abbott Laboratories, Chicago, Illinois, *Herstellung von Aminobenzoesäure-n-butylestern.* Man behandelt Nitro- oder Aminobenzoesäure in Form der Metallsalze mit n. Butylhalogeniden u. reduziert die gegebenfalls entstandenen Nitrobenzoesäure-n-butylester zu den Aminosäureestern. — Z. B. wird *p-aminobenzoesaures Na* mit *n-Butylbromid* (2 Moll.), zweckmäßig unter Zusatz geringer Mengen eines Katalysators, wie Diäthylamin, Dipropylamin, Dibutylamin bezw. Cu-Pulver, 26 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das überschüssige n-Butylbromid im Vakuum abdest., der Rückstand erst mit W., dann mit A. extrahiert u. der alkoh. Auszug nach dem Trocknen über

wasserfreiem Na_2SO_4 durch Dest. konz. Beim Abkühlen scheidet sich der *p-Aminobenzoesäure-n-butylester*, aus Bzl., Krystalle, F. 57—58,5°, aus. — Der in analoger Weise aus *p-nitrobenzoesaurem Na* u. *n-Butylbromid* erhältliche *p-Nitrobenzoesäure-n-butylester*, Kp.$_6$ 160°, F. 33—34°, geht bei der Red. mit Fe-Pulver u. 20%ig. HCl bei 50—60° ebenfalls in den *p-Aminobenzoesäure-n-butylester* über. (**E. P. 252 870** vom 12/5. 1925, ausg. 1/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Dr. Schmitz & Co. Ges. m. b. H., Düsseldorf (Erfinder: **Hans Meerwein**, Königsberg i. Pr.), *Darstellung von Alkoholen aus halogenfreien Aldehyden*, darin bestehend, daß man auf die Lsgg. der Aldehyde in prim. Alkoholen die Alkoholate oder Halogenalkoholate des Al oder Mg oder Gemische dieser Verbb. bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. zur Einw. bringt. — Z. B. wird Al unter Zusatz von etwas J in *Amylalkohol* gel. u. mit *Zimtaldehyd* versetzt. Man läßt 12 Tage bei 15° stehen, wobei sich ein Teil des überschüssigen Al-Amylats ausgeschieden hat, gibt verd. H_2SO_4 zu u. dest. die amylalkoh. Lsg. nach dem Trocknen über K_2CO_3. Zunächst geht Amylalkohol, dann ein Gemisch von diesem mit Amylvalerianat u. schließlich bei 130—134° unter 10 mm Druck *Zimtalkohol* über. Die Ausbeute beträgt 80%. — Erhitzt man in CH_3OH gel. *Citronellal* unter Zusatz von geschmolzenem $Al(OC_2H_5)_3$ derart unter Rückfluß, daß der entstehende CH_3CHO zusammen mit etwas A. ständig abdest., so ist das Citronellal nach 5-std. Kochen vollständig verschwunden. Nach dem Abdest. des CH_3OH wird das Reaktionsgemisch mit wss. NaOH versetzt u. der im sich abscheidenden Öl als Nebenprod. entstehende Säureester durch Kochen mit alkoh. Lauge verseift. Das *Citronellol* wird alsdann mit Wasserdampf abdest. u. im Vakuum fraktioniert. (Hierzu vgl. auch MEERWEIN, SCHMIDT, MIGGE, VON BOCK u. LENZ, LIEBIGS Ann. **444**. 221; C. **1925**. II. 2314.) (**D. R. P. 432 850** Kl. 12o vom 13/6. 1924, ausg. 18/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Herstellung von 1-Oxynaphthalin-8-sulfamid-2-amino-4-sulfosäure.* Zu dem Ref. nach F. P. 593 751; C. **1926**. I. 1048, ist folgendes nachzutragen: Na-Salz der *1,8-Naphthsulton-2-nitro-4-sulfosäure* gelbes, in W. mit grüngelber Farbe l. Pulver, auf Zusatz von Alkalien zu der wss. Lsg. schlägt die Farbe nach orange um. — Na-Salz der *1-Oxynaphthalin-8-sulfamid-2-nitro-4-sulfosäure* hellgelbes, in k. W. zwl. Pulver. — *1-Oxynaphthalin-8-sulfamid-2-nitroso-4-sulfosäure* gelbgrünes Pulver, wl. in W., in konz. H_2SO_4 mit grüngelber, in verd. Na_2CO_3-Lsg. mit oranger Farbe l. — *1-Oxynaphthalin-8-sulfamid-2-amino-4-sulfosäure* Nädelchen, in W. zl., gibt mit HNO_2 eine helle, zwl. *Diazoverb.* (**Schwz. P. 111 563** vom 20/3. 1924, ausg. 17/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von 4-Halogen-1-oxynaphthalin-8-sulfamiden*, darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 407 003 an Stelle des 1,8-Naphthsultons dessen 4-Halogensubstitutionsprodd. verwendet. — Z. B. wird *4-Chlor-1,8-naphthsulton* bis zur klaren Lsg. in k. verd. NaOH mit konz. wss. NH_3 gerührt. Durch viel W. scheidet sich das *4-Chlor-1-oxynaphthalin-8-sulfamid* als Pulver aus. In verd. NaOH u. konz. wss. NH_3 l., aus diesen Lsgg. durch Ansäuern fällbar, aus CH_3OH Krystalle, F. 221°. Das gleiche Prod. erhält man beim Verrühren von *4-Chlornaphthsulton* mit $(NH_4)_2CO_3$ u. W. bei 25—30° bis zur Beendigung der CO_2-Entw. u. Erwärmen auf 70—90° bis zur klaren Lsg. in verd. NaOH. — In gleicher Weise läßt sich aus *4-Brom-1,8-naphthsulton* das *4-Brom-1-oxynaphthalin-8-sulfamid*, F. 204°, gewinnen. (**D. R. P. 430 624** Kl. 12q vom 12/4. 1925, ausg. 19/6. 1926. Schwz. Prior. 21/5. 1924. **Zus. zu D. R. P. 407 003; C. 1925. I. 1244. Schwz. P. 111 272** vom 21/5. 1924, ausg. 1/8. 1925. **Zus. zu Schwz. P. 102 980; C. 1925. I. 1244.**) SCHOTTLÄNDER.

National Aniline & Chemical Co., Inc., New York, übert. von: **Ralph A. Nelson**, Buffalo, New York, V. St. A., *Herstellung von 1-Aminonaphthalin-6(7)-sulfosäure.* Man behandelt Naphthalin nacheinander mit sulfonierenden, nitrierenden

u. reduzierenden Mitteln. — Z. B. wird geschmolzenes *Naphthalin* auf 166° erhitzt u. unter Rühren mit H_2SO_4 66° Be' oder 100%ig. H_2SO_4 versetzt u. ca. $^1/_2$ Stde. bei 166° gehalten. Hierauf wird zu dem überschüssige H_2SO_4 enthaltenden u. auf 45 bis 50° abgekühlten Reaktionsgemisch allmählich 56—67,5%ig. HNO_3 gegeben u. unter Außenkühlung noch $^1/_2$—$^3/_4$ Stde. weiter gerührt. Das Gemisch der *Nitrosulfosäuren* wird dann mit $Ca(OH)_2$ neutralisiert, das $CaSO_4$ abfiltriert u. das Filtrat auf 95—100° erhitzt. Dann gibt man 80%ig. CH_3CO_2H u. Fe-Pulver hinzu u. behandelt die Fl. 6—8 Stdn. bei 95—100° bis zur völligen Red. der Nitroverbb., filtriert vom Fe_2O_3 ab, konz. das Filtrat auf 7—8° Be' u. macht es mit HCl 20° Be' deutlich kongosauer, worauf man es der Krystallisation überläßt, die Krystalle von *1-Aminonaphthalin-6(7)-sulfosäure* abfiltriert, mit wenig W. auswäscht u. trocknet. Die Säuren können auch aus der mit W. verd. u. mit Na_2CO_3 alkal. gemachten Reduktionslsg. nach Entfernung des $Fe(OH)_3$ durch Aussalzen mit NaCl als Na-Salze abgeschieden werden. (**A. P. 1 594 547** vom 3/5. 1920, ausg. 3/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

The Sherwin-Williams Company, Cleveland, Ohio, übert. von: **Nathan E. van Stone** und **Charles E. Deeds**, Chicago, Illinois, V. St. A., *Herstellung von β-Naphthol in Flockenform.* In einem durch Dampf beheizten Behälter befindet sich geschmolzenes β-Naphthol. In den Behälter taucht ausreichend tief eine sich schnell drehende Walze, die sich beim Austritt mit einer dünnen, gleichmäßigen Schicht des erstarrenden Naphthols überzieht, die von der Walze durch einen Schaber in Form von langen, gleichmäßig breiten u. dicken Streifen abgestrichen wird u. in einem Sammelgefäß in Flocken oder blättchenförmige Schnitzel zerfällt. Das Prod. läßt sich ohne zusammenzubacken verpacken, stäubt beim Lösen nicht u. färbt sich an der Luft nicht dunkel. (**A. P. 1 594 390** vom 13/2. 1924, ausg. 3/8. 1926.) SCHOTTL.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, übert. von: **Oskar Spengler**, Dessau i. Anh., und **Werner Müller**, Leipzig, *Herstellung von Rhodansubstitutionsprodukten aromatischer Amino- und Oxyverbindungen.* Man behandelt aromat. Amine bezw. Phenole oder Naphthole mit Lsgg. des Einwirkungsprod. von SO_2Cl_2 auf Rhodansalze in einem indifferenten Lösungsm. — Z. B. wird gepulvertes $(CN \cdot S)_2Pb$ im Überschuß in eine Lsg. von SO_2Cl_2 in CCl_4 eingetragen. Nach Beendigung der lebhaften Rk. wird vom $PbCl_2$ u. überschüssigen $(CNS)_2Pb$ abfiltriert u. das Filtrat (enthält vermutlich eine Lsg. von $SO_2[SCN]_2$, das sich leicht in $[CNS]_x$ u. SO_2 zers.) mit einer k. Lsg. von *α-Naphthol* in CCl_4 vermischt. Unter lebhafter Entw. von HSCN trübt sich die Lsg. u. scheidet allmählich eine bräunliche Krystallmasse aus. Nach dem Umkrystallisieren erhält man das *4-Rhodan-1-oxynaphthalin*, F. 111—112°. — Mischt man die CCl_4-Lsg. des $SO_2(SCN)_2$ mit einer k. Lsg. von *Diphenylamin* in Chlf., so erhält man unter lebhafter Entw. von HSCN ein braunes, beim Reiben mit dem Glasstab krystallin. werdendes Öl. Durch Umkrystallisieren gewinnt man das *p,p'-Dirhodanodiphenylamin*, F. 120°. (**A. P. 1 594 697** vom 2/9. 1925, ausg. 3/8. 1926. D. Prior. 24/9. 1924. **E. P. 240 420** vom 18/8. 1925, Ausz. veröff. 18/11. 1925. D. Prior. 24/9. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Grasselli Dyestuffs Corporation, New York, V. St. A., übert. von: **Franz Andre**, Offfenbach a. M., Deutschland, *Herstellung der 2-Oxynaphthalin-6-carbonsäure.* Man läßt CO_2 bei Tempp. oberhalb 170° auf das *K-Salz* des *β-Naphthols* bei Abwesenheit eines Lösungsm. einwirken. — Z. B. wird das trockene *K-Salz* des *β-Naphthols* mit CO_2 unter Druck 8 Stdn. auf 170—230° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die M. in W. gel., wobei sich zunächst unverändertes β-Naphthol abscheidet. Aus dem Filtrat trennt man dann die in h. W. leichter l. *2-Oxynaphthalin-6-carbonsäure* von der gleichzeitig gebildeten *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure.* Die *6-Carbonsäure*, aus h. W. u. aus verd. CH_3CO_2H Blättchen, F. 245°, l. in h. W. u. den meisten organ. Lösungsmm., läßt sich unzers. sublimieren. Die wss. Lsg. wird

durch $FeCl_3$ braun gefärbt. Eine verd. Lsg. des *Na-Salzes* zeigt stark blaue Fluorescens. (**A. P. 1 593 816** vom 12/11. 1925. ausg. 27/7. 1926. D. Prior. 16/8. 1924.) Sch.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, *Herstellung von Acridinderivaten.* Man läßt auf 9-Halogenacridine oder deren Derivv. Aminoarylarsinsäuren einwirken. — Z. B. werden *9-Chloracridin* u. *p-Aminophenylarsinsäure* in h. CH_3OH gel. Nach kurzer Zeit krystallisiert das *Chlorhydrat* der *N,9',p-Acridylaminophenylarsinsäure,* gelbe Nadeln, F. 261°, quantitativ aus. Die *freie Säure,* F. ca. 246°, ist unl. in W., sll. in Alkalien u. gibt bei der Red. mit H_2SO_3 das entsprechende *Arsenoxyd,* F. ca. 203°, wl. in organ. Lösungsmm. — Erhitzt man das *9-Chloracridin* in absol. alkoh. Lsg. mit *3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure* unter Rückfluß bis die Säure gel. ist, dest. den A. aus der tiefrot gefärbten Lsg. ab, extrahiert den Rückstand mit verd. NaOH u. filtriert das ungel. Acridin ab, so erhält man nach Fällung mit HCl die *3,9'-Acridylamino-4-oxybenzol-1-arsinsäure,* aus A. unter Zusatz von konz. HCl gelbe Nadeln, F. 226° unter Zers.; geht durch Red. mit $Na_2S_2O_4$ in die entsprechende *Arsenoverb.,* F. ca. 300°, unl. in Säuren u. Alkalien, über. — Durch Erhitzen von *9-Chloracridin* mit einer Lsg. von *3,4-Diaminobenzol-1-arsinsäure* in CH_3OH unter Rückfluß entsteht das *Monochlorhydrat* des *N-Monoacridylderiv. der Säure,* aus W. Krystalle, F. ca. 230°, wl. in verd. Säuren, ll. in Alkalien. — Das *Chlorhydrat* der *p,N,4'-nitro-9'-acridylaminophenylarsinsäure,* rote Blättchen, erhält man beim Erhitzen von in Aceton gel. *9-Chlor-4-nitroacridin* mit einer methylalkoh. Lsg. der *p-Aminophenylarsinsäure,* die *freie Säure* durch Lösen des Chlorhydrats in Alkali u. Fällung mit HCl, F. ca. 243°. Die Prodd. haben hohen *therapeut.* Wert u. dienen zur Herst. anderer wertvoller Verbb. (**E. P. 230 082** vom 26/2. 1925, Ausz. veröff. 29/4. 1925. Prior. vom 29/2. 1924.) Schottländer.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Darstellung von Benzoxazolon-5-arsinsäure und deren Kernsubstitutionsprodukten.* 5-Nitrobenzoxazolon oder dessen im Kern durch Methyl oder Halogen substituierten Derivv. werden zu den entsprechenden Aminoverbb. reduziert, diese diazotiert u. die Diazoverbb. mit einem l. Arsenit behandelt. — Z. B. wird 5-Nitrobenzoxazolon mit Fe-Pulver u. verd. CH_3CO_2H zum *5-Aminobenzoxazolon,* aus A. schwach rötliche Prismen, F. 198—201°, l. in Aceton, Ä., CH_3OH, Eg. u. Alkalien, wl. in Bzl., Solventnaphtha, Lg., reduziert. Das Amin wird mit $NaNO_2$ u. HCl diazotiert u. die *Diazo*lsg. in eine auf 45° angewärmte Lsg. von Na_2CO_3 u. Na_3AsO_3 einfließen gelassen. Unter lebhafter N_2-Entw. geht die Verb. in die *Benzoxazolon-5-arsinsäure* (hierzu vgl. auch E. P. 214 628 u. Schwz. P. 109 390; C. **1925**. II. 616) über, die aus der alkal. Lsg. mit HCl abgeschieden u. über das Na-Salz weiter gereinigt wird. — Analog erhält man aus dem *6-Methylbenzoxazolon,* Nadeln, F. 130—131°, ll. in A. u. Eg., wl. in Bzl. u. h. W., nahezu unl. in k. W., bildet ll. Alkalisalze, durch Einw. von $COCl_2$ auf *2-Amino-4-methyl-1-oxybenzol* gewonnen, bei der Nitrierung zunächst das *5-Nitro-6-methylbenzoxazolon,* aus Eg. schwach gelblichbraune Krystallkörner, F. 227—228°, nahezu unl. in W., in Alkalien mit gelber Farbe l.; — aus diesem, durch Red. mit Fe u. CH_3CO_2H, das *5-Amino-6-methylbenzoxazolon,* sich leicht schwach violett färbende Krystalle, ll. in A., Ä., Aceton, Eg. u. Alkalien, wl. in Bzl. u. Naphtha, — u. hieraus über die *Diazo*verb. mit Na_3AsO_3 die *6-Methylbenzoxazolon-5-arsinsäure,* weißes Pulver, ll. in Alkalien u. Na-Acetat, wl. in k. W., unl. in organ. Lösungsmm. — Aus *2-Amino-4-chlor-1-oxybenzol* u. $COCl_2$ entsteht das *6-Chlorbenzoxazolon,* Nadeln, F. 189—190°, wl. in Ä., Bzl., Lg. u. Chlf., ll. in A., Aceton u. CH_3CO_2H, unl. in verd. Mineralsäuren, ll. in verd. Alkalien, — aus diesem durch Nitrierung das *5-Nitro-6-chlorbenzoxazolon,* schwach gelbliche Blättchen, F. 207°, ll. in h., wl. in k. A., ll. in Aceton, wl. in Ä., Bzl. u. Lg.; Na-Salz gelbe Nadeln, wl. in k., ll. in h. W., — durch Red. mit Fe u. CH_3CO_2H das *5-Amino-6-chlorbenzoxazolon,* Krystalle, ll. in Ä., A., Aceton, Eg. u. verd. Mineralsäuren, wl. in k. W.; die *Diazoverb.* gibt beim Kuppeln mit *Resorcin* einen *orangeroten Azofarbstoff.* — Aus der *Diazo*verb. u. Na_3AsO_3 erhält

man dann die *6-Chlorbenzoxazolon-5-arsinsäure,* Krystalle, swl. in W., ll. in verd. Alkalien, Na_2CO_3 u. w. Na-Acetatlsg. (**E. P. 240 969** vom 6/8. 1924, ausg. 5/11. 1925. **Schwz. P. 113 832** vom 5/8. 1924, ausg. 16/2. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Darstellung von 4-Amino-3-oxybenzol-1-arsinsäure, deren Homologen und Halogensubstitutionsprodukten.* Die nach dem Verf. des E. P. 240 969 u. Schwz. P. 113 832; vorst. Ref., erhältliche *Benzoxazolon-5-arsinsäure* oder deren Substitutionsprodd. werden mit alkal. wirkenden Mitteln erhitzt. — Z. B. wird die *Benzoxazolon-5-arsinsäure* $5^1/_2$ Stdn. mit 3-n. NaOH gekocht. Beim Abkühlen der mit HCl schwach kongosauer gemachten Lsg. fällt die bekannte *4-Amino-3-oxybenzol-1-arsinsäure* krystallin. aus. Die Aufspaltung des Oxazolonringes gelingt ohne Veränderung des Restes der H_3AsO_4. — Analog erhält man aus der *6-Methylbenzoxazolon-5-arsinsäure* die *4-Amino-3-oxy-6-methylbenzol-1-arsinsäure,* aus W. Krystalle, ll. in verd. Mineralsäuren u. Alkalien, swl. in organ. Lösungsmm., außer CH_3OH, ist diazotierbar; die gelbe *Diazo*lsg. gibt beim Kuppeln mit *Resorcin* einen *violettroten Azofarbstoff,* — u. aus der *6-Chlorbenzoxazolon-5-arsinsäure* die *4-Amino-3-oxy-6-chlorbenzol-1-arsinsäure,* Krystalle, l. in W. u. CH_3OH, etwas schwerer l. in A. u. Aceton, unl. in Alkalien u. Alkalicarbonaten. Die dunkelgelbe *Diazoverb.* gibt mit *Resorcin* einen *roten Azofarbstoff.* Die Prodd. sind chemotherapeut. wertvoll u. finden auch als Ausgangsstoffe für die Herst. anderer Heilmittel Verwendung. (**E. P. 240 968** vom 6/8. 1924, ausg. 5/11. 1925. **Schwz. P. 114 282** vom 5/8. 1924, ausg. 1/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung von l- und d,ψ-Benzoylekgonylchlorid.* Man behandelt *l-*, bezw. *d,ψ-Benzoylekgonin* mit Säurechloriden, wie $SOCl_2$, PCl_5 oder CH_3COCl. — Z. B. werden die bzgl. *Benzoylverbb.* mit $SOCl_2$ in einem mit Rückflußkühler versehenen Gefäß auf 75—80° bis zur Lsg. erwärmt u. das überschüssige $SOCl_2$ bei höchstens 40° im Vakuum abdest. Es hinterbleibt das *l-Benzoylekgonylchloridchlorhydrat,* dickölige, rote, sehr hygroskop. u. zersetzliche M., — bezw. das *d,ψ-Benzoylekgonylchloridchlorhydrat,* feste M., F. ca. 163° unter Zers. Das erstere kann bei Verwendung von CH_3COCl u. etwas PCl_5 unter Ausschluß von Feuchtigkeit auch in farblosen Nädelchen erhalten werden. Beim Übergießen der Benzoylekgonylchloride mit Alkoholen entstehen leicht die entsprechenden *Ester,* so aus *l-Benzoylekgonylchlorid* u. *CH_3OH* das *Cocain,* F. 98°, u. aus *d,ψ-Benzoylekgonin* u. *CH_3OH* das *d,ψ-Cocain,* F. 45—46°. Mit anderen gesätt. oder ungesätt. Alkoholen, wie *Allylalkohol,* mit *aliphat.-aromat. Alkoholen, Phenolen* oder anderen OH-haltigen Verbb. erhält man andere, sonst nicht oder nur schwer gewinnbare *Benzoylekgoninester,* die therapeut. Verwendung finden sollen. Die Ausbeuten an Chlorid betragen 70—90% der Theorie u. darüber. (**Schwz. P. 111 994** vom 5/7. 1924, ausg. 16/9. 1925, u. **Schwz. P. 112 746** [**Zus.-Pat.**] vom 15/5. 1925, ausg. 16/11. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max Bockmühl** und **Kurt Windisch**, Höchst a. M.), *Darstellung von N-methylschwefligsauren Salzen sekundärer Amine,* dad. gek., daß man in Abänderung des D. R. P. 421 505 Formaldehyddisulfit auf sek. Amine mit cycl. gebundenem N-Atom zur Einw. bringt. — Z. B. wird *6-Methoxytetrahydrochinolin* (Thallin) in wss. A. gel. u. bei 90—100° mit wss. *Formaldehyddisulfitlsg.* versetzt. Die Lsg. erstarrt krystallin. beim Erkalten. Man erhält so *6-methoxytetrahydrochinolinmethansulfosaures Na,* aus A. oder CH_3OH Krystalle, F. 226° unter Zers. — Erhitzt man *8-Oxytetrahydrochinolin* mit wss. *Formaldehyddisulfitlsg.* auf dem Dampfbade bis zur Lsg. u. gibt CH_3OH u. dann Ä. hinzu, so fällt das *8-oxytetrahydrochinolinmethansulfosaures Na,* fast farbloses Pulver, aus. — Analog erhält man aus *2,n. Propylhexahydropyridin* (Coniin) u. *Formaldehyddisulfit* das *2,n. propylhexahydropyridinmethansulfosaure Na,* aus CH_3OH Krystalle, ll. in W., — u. aus *Chinatoxin* u. *Formaldehyddisulfit* das *chinatoxinmethansulfosaure Na,*

läßt sich aus A.-Ä. umlösen. Auch diese Verbb. zeigen gegenüber den Ausgangsstoffen eine starke Entgiftung u. finden ebenfalls als *Antipyretica* Verwendung. (**D. R. P. 432420** Kl. 12p vom 17/12. 1920, ausg. 13/8. 1926. **Zus. zu D. R. P. 421505; C. 1926. I. 1294** [Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning].) Schottl.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

Roland E. Kremers, *Studien in der Familie der Menthaceen.* VIII. *Über die Aldehyde des Pfefferminzöls.* (VII. vgl. Amer. Journ. Pharm. **97**. 658—64; C. **1926**. I. 1308.) Vf. untersuchte die bei der Verarbeitung von rotem Pfefferminzöl auf Arzneibuchware abfallenden bis etwa 185° sd. Vorläufe auf Aldehyde. Als Hauptbestandteile stellt er den *Isovaleraldehyd* (Methyl-3-butanol) fest. Andere Aldehyde, die wegen der opt. Aktivität der Fraktionen in Betracht kamen, konnten nicht identifiziert werden. (Amer. Journ. Pharm. **98**. 86—91.) Rojahn.

G. C. Jenison und **R. E. Kremers**, *Studien in der Familie der Menthaceen.* IX. *Reduktion von d-Pulegon durch Palladium und Wasserstoff.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Vff. isolierten aus Pflanzen der pharmazeut. Versuchsstation zu Wisconsin „*Japanisches Pfefferminzöl*" u. hieraus d-Pulegon. Dieses wurde mittels Pd u. H_2 reduziert u. im wesentlichen ein gesätt. Keton erhalten. Sein Semicarbazon gab bei der Aufspaltung eine linksdrehende Fraktion, die aus l-Menthon bestand u. eine rechtsdrehende, die nicht identifiziert wurde. Menthol konnte in dem Öl nicht nachgewiesen werden. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 31—32.) Rojahn.

Ange Adida und **Maurice Demigneux**, *Beitrag zur Kenntnis des Hauptkohlenwasserstoffs einiger thymolhaltiger ätherischer Öle. Thymen.* Wegen der in der Literatur herrschenden Unstimmigkeiten über das V. von *Pinen* in Thymianölen haben Vff. verschiedene äther. Öle des Handels daraufhin untersucht. Das herausfraktionierte Pinen (Fraktion vom Kp. 156—163°) wurde mit $KMnO_4$ zur Pinonsäure oxydiert u. diese als *Semicarbazon* (F. 201—203) identifiziert. In dem *Handelsthymen* u. dem *Ajowaöl* konnte kein Pinen festgestellt werden, während das *rote spanische Thymianöl* (**I**) (von Thymus capitatus Hoff. et Link) 3,2%, das *französische* (**II**) (von Thymus vulgaris) 7,5% u. das *Serpoletöl* (**III**) (von Thymus Serpyllum) etwa 18% hiervon enthalten. Das Pinen von **I** dreht rechts, von **II** u. **III** links, in allen Fällen liegt ein Gemisch der Antipoden vor. (Bull. Sciences Pharmacol. **33**. 65—70.) Rojahn.

Madyar Gopal Rao, *Über das ätherische Öl aus den Blütenköpfen von Perovskia atriplicifolia, Benth.* Genannte Pflanze kommt in Westtibet, Afghanistan u. Belutschistan vor. Die Blütenköpfe lieferten bei Dampfdest. unter Druck mit 1% Ausbeute (auf lufttrockene Substanz) ein hellolivgrünes, stark campherartig riechendes Öl, $D.^{30}_{30}$ 0,8943, $n_D^{30} = 1,4748$, $[\alpha]_D^{30} = +8,53°$, SZ. 0,2, EZ. 30,4, nach Acetylierung 49,22. Daraus berechnet sich ein Estergehalt von 10,8% u. ein Alkoholgehalt von 5,4%. Das Öl ist frei von Aldehyden u. Ketonen. Die weitere Unters. mittels ausgedehnter fraktionierter Dest. ergab, daß das Öl enthält: ca. 50% *Terpene*, unter denen *d-α-Pinen*, *β-Pinen* u. *Camphen* mit Sicherheit nachgewiesen wurden; 15—18% *Alkohole* u. *Ester*, bestehend hauptsächlich aus *d-Borneol* u. *Bornylacetat*; Rest sind *Sesquiterpene*, hauptsächlich *α-Caryophyllen* u. *Aromadendren*. *Cineol* scheint dem Geruch nach vorhanden zu sein. Von gebundenen Säuren wurde nur *Essigsäure* gefunden. — Das Öl hat vielleicht Wert für die Gewinnung von d-Borneol, von dem 8,5% isoliert wurden. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **3**. 141—47. Dehradun, Forest Research Inst.) Li.

E. Alinari, *Das ätherische Öl der Nadeln von Pseudotsuga Douglasii Carr.* Die *Oregonfichte* lieferte bei der Dest. der Nadeln mit Wasserdampf 1,28% gelbgrünes, äth. Öl von angenehmem Geruch, $D.^{15}$ 0,8712, $\alpha_D = -25,43°$, $n_D^{20} = 1,4736$, EZ. 18,87 (= 6,60% Ester als Bornylacetat berechnet), Acetyl-EZ 52,59 (= 9,44% freie Alkohole). Nach näher angegebenem Verf. konnten isoliert werden *β-Pinen*, *Geraniol* u. *Nerol*

als Hauptbestandteile, sowie Essigsäure u. Caprinsäure gebunden an einen Teil der Alkohole. (Annali Chim. Appl. **16**. 185—90. Florenz.) GRIMME.

G. A. Russell, *Erzeugung von Pfefferminzöl.* Produktionsmengen in U. S. A., Anpflanzung, Dest., Kostenberechnung. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 566—69. Greensboro [N. C.], Vick Chemical Co.) ROJAHN.

Alfred Wagner, *Natürlicher Moschus.* V. des *Moschus*, Beschreibung der im Handel vorkommenden Sorten, Anwendung, Prüfung u. wirtschaftlicher Bericht. (Chem.-Ztg. **50**. 601—03. Pesterzsebet, Ungarn.) JUNG.

L. Rosenthaler, *Mikrochemische Charakterisierung ätherischer Öle.* I. Mikrochem. Rkk. folgender äth. Öle: *Oleum Amygdalae amar.*, — *Anisi*, — *Cajeputi*, — *Caryophylli*, — *Cinnamomi*, — *Citri*, — *Eucalypti*, — *Foeniculi*, — *Pruni Laurocerasi*, — *Pulegii*, — *Sassafras*, — *Sinapis*, — *Thymi*. Mit 10 Abbildungen. (Pharm. Acta Helvetiae **1**. 117—22. Bern.) ROJAHN.

Romolo Cerruti, *Gleichzeitige Bestimmung des Alkohols und des Anethols in einer alkoholischen Lösung von Anethol mit Hilfe des Eintauchrefraktometers von Zeiss.* Vorzüge der Benutzung des Eintauchrefraktometers: Abkürzung des Verf. u. höhere Genauigkeit. (Giorn. di med. milit. **73**. 431—34. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 579. Ref. KAISER.) OPPENHEIMER.

Arno Müller, *Die Kompositionsröhre, ein wichtiges Instrument des Parfümeurs.* Zu Verss. sollten ausschließlich 1—5%ig. Lsgg. der reinen Duftstoffe verwendet werden, die man in einem vom Vf. konstruierten App. mischt. Der App. besteht aus einer oben mit Glasstopfen verschlossenen Bürette von 25—100 ccm Inhalt mit kurzem Ausflußrohr u. wird von A. PRIMAVESI, Magdeburg-N. hergestellt. Berechnungsbeispiel. (Dtsch. Parfümerieztg. **12**. 176. Magdeburg.) HELLER.

Frederick Klein, New York, *Reinigung und Haltbarmachung von Kohlenwasserstoffen.* Die KW-stoffe, z. B. *Terpene*, werden in der Weise dest., daß man sie zunächst auf ihren Kp. erhitzt, die übergehenden Dämpfe kondensiert, den Blasenrückstand auf gewöhnliche Temp. abkühlt, danach wieder auf die gleiche Temp. erhitzt usw. — Es soll auf diese Weise reine Prodd. von konstantem Kp. erhalten werden. (**A. P. 1 592 603** vom 19/8. 1925, ausg. 13/7. 1926.) OELKER.

The Newport Co., Milwaukee, Wisconsin, übert. von: **Robert C. Palmer**, Pensacola, Florida, V. St. A., *Herstellung eines terpentinölähnlichen Produktes aus Kienöl.* Man erhitzt das Kienöl mit weniger als 3% einer Mineralsäure auf 100—200°, wodurch W. aus dem Öl abgespalten wird, u. trennt das entwässerte Öl aus dem Reaktionsgemisch ab. — Z. B. wird *Kienöl* mit 85%ig. H_3PO_4 u. H_2SO_4 66° Be' k. gemischt, dann allmählich auf 120° erhitzt u. schließlich innerhalb von 2 Stdn. die Temp. auf 150° gesteigert. Hierbei dest. das abgespaltene W. mit geringen Mengen niedrig sd. Öle ab u. wird kondensiert u. von den Ölen getrennt, die in das Reaktionsgefäß zurückgegeben werden. Man erhitzt noch einige Zeit weiter, kühlt ab u. läßt absitzen. Die untere säurehaltige Schicht wird abgezogen, das Öl mit Na_2CO_3 neutralisiert u. mehrmals mit W. bis zur völlig neutralen Rk. gewaschen. Schließlich wird es fraktioniert. Das *Prod.*, wasserhelles bis blaßgelbes Öl, $D.^{15,5}$ 0,8620—0,8660, $n_D^{20} = 1,4780—1,4786$, Kp. anfänglich 174—178°, Flammpunkt 40—45°, ähnelt in seinen physikal. Eigenschaften dem reinen Terpentinöl. Die Abspaltung des W. kann auch durch HCl, organ. Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, CH_3CO_2H, HCO_2H oder Salze, wie $ZnCl_2$, $FeCl_3$ oder $AlCl_3$, bewirkt werden. (**A. P. 1 593 030** vom 24/8. 1922, ausg. 20/7. 1926.) SCHOTTL.

Ludwig Kalb, München, *Reinigen von Sulfatterpentinöl.* Man erhitzt das Sulfatterpentinöl mit Alkalihydroxyden oder Alkalialkoholaten in fester Form oder alkoh. Lsg. oder in Mischung mit indifferenten Stoffen, welche den Verteilungszustand günstiger gestalten, z. B. in Form von Natronkalk oder auch mit Alkalimetallen so

lange, als sich leichtflüchtige S-Verbb. bilden u. entweichen. Das so behandelte Material wird dann dest. u. event. zwecks weiterer Geruchsverbesserung einer Nachbehandlung durch Lüftung oder Stehenlassen mit gewissen Salzen, wie $CaCl_2$, NaCl, $CuSO_4$ u. dgl. unterworfen. (**N. P. 40 360** vom 29/4. 1924, ausg. 24/11. 1924.) OELKER.

XV. Gärungsgewerbe.

Lucien Semichon, *Einfluß des Alkohols auf die auslesende Fähigkeit der Hefen bei der Vergärung von Traubenmost.* Beibringung ausführlicher Unterlagen zu einer früheren Veröffentlichung (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1292; C. **1925**. II. 1394). (Ann. science agronom. **43**. 85—117. Narbonne.) GRIMME.

L. Randoin und **R. Lecoq**, *Ist das wasserlösliche Vitamin B in der Bierhefe in den Hefekulturböden vorgebildet?* Auf Hopfenmalzextrakt enthaltende Kulturböden wachsende Hefe ist reich an Vitamin B. Der Hopfen aber enthält selbst kein Vitamin, im Gegensatz zum Malzextrakt, der reichliche Mengen besitzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1564—66.) OPPENHEIMER.

A. Fernbach, *Der Malzofen nach Winkler.* Der Ofen wird nach Einrichtung u. Wirksamkeit an Hand zweier Abbildungen beschrieben. Er soll das Mälzen beschleunigen u. bricht mit der hierfür überkommenen Betriebspraxis; wesentlich am Ofen ist, daß das Grünmalz unmittelbar den h. Gasen, die aus dem Ofen kommen, ausgesetzt wird. (Annales de la Brasserie, Nr. 19; Brewers Journ. **62**. 314—15.) RÜHLE.

J. Olberg, *Zur Vermälzung eiweißreicher Gerste.* Allgemeine Betrachtungen, in denen für eiweißreiche Gerste das Erreichen der Vollweiche durch Wechselweiche u. Vermeiden jeglicher Beschleunigung des Mälzens empfohlen wird. Die Temp. der Haufen soll in den ersten 3—4 Tagen nicht über 15—16°, später nicht über 20° betragen. Der Blattkeim soll $^3/_4$—$^4/_5$ der Kornlänge erreichen. Durch vorsichtiges Schwelken wird der Eiweißabbau begünstigt. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. **66**. 1103 bis 1104.) HESSE.

Paul Baud, *Das Fleisch von Agaven, eine Quelle des technischen Alkohols.* Der Saft aus Agaveblättern (Agave rigida var. Sisalana) enthält 5,4% vergärbare Zucker, 6,6% nicht reduzierende Zucker u. Pentosane, 1,31% anorgan. Bestandteile. Getrocknete u. von längeren Fasern befreite Blätter enthalten 8,52% W., 50,58% Cellulose usw., 15,15% vergärbare Zucker, 17,32% Harze u. nicht reduzierende Zucker, 7,36% anorgan. Bestandteile. Eine Pflanze kann während ihres ca. 15-jährigen Lebens ca. 5,2—5,5 l A. (95°) liefern. Zu Verss. dürfen nur reife (über 5 Jahre alte) Pflanzen u. größere Plantagen herangezogen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1631 bis 1634.) BIKERMAN.

Lindet, *Die Erzeugung von Alkohol im Verlaufe der Brotgärung.* Bei Verss. zur Gewinnung dieses A. sind auf 1000 kg Brot 5 l A. erhalten worden; da der A. in einer Verdünnung von 0,05% etwa vorkommt, so entspricht die obige Menge 95 hl des verd. A., die auf 95%ig. A. einzuengen wäre. Dies ist nur unter solchen Kosten möglich, daß die ganze Angelegenheit aussichtslos erscheint. In Deutschland sind ähnliche Erfahrungen gemacht worden. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. **43**. 400—01.) RÜHLE.

E. Lühder, *Über Fuselöl und die Methoden der Fuselölgewinnung.* Vf. bespricht die wirtschaftliche Bedeutung, die Zus. der Fuselöle u. die günstigsten Methoden zu ihrer Gewinnung. (Apparatebau **38**. 163—65. 177—79.) NEIDHARDT.

Fallot, *Die Weine der Ernte 1925 in Loire-et-Cher.* Die Ernte war infolge der ungünstigen Witterungseinww. gerade während der Zeit der Reife nach Menge u. Art des erhaltenen Weines mangelhaft. Die Ergebnisse der Unters. von 17 Rotweinen, 10 Schielerweinen (vins gris) u. 24 Weißweinen werden gegeben. (Ann. des Falsifications **19**. 335—40. Blois.) RÜHLE.

A. Steinmetz, *Böschungswinkel von Essigspänen und sein Einfluß auf Bildnerbereifung und Eisenbetongefäße.* Betriebstechn. Ausführungen. (Dtsche. Essigind. **30**. 253—54. 262—64.) RÜHLE.

Luckow, *Über die Ausführung der indirekten Extraktbestimmung im Essig.* Der scheinbare Extrakt wird aus der D. des *Weinessigs* u. seinem Säuregehalte nach der Tabarieschen Formel berechnet, unter Berücksichtigung dessen, daß die D. einer Essigsäurelsg. bei 15° für je $1^0/_0$ Zunahme um 0,0015 steigt. Zur Best. des wahren Extraktes engt man 50 ccm Essig auf 10—15 ccm ein, verd. mit W. auf 100 u. bestimmt die S.; in einem anderen Teile titriert man den verbliebenen Säuregehalt u. kann nun daraus den Extrakt oder die D. der Extraktlsg. nach Tabarie berechnen. (Dtsch. Essigind. **30**. 233—34.) RÜHLE.

J. A. Handy und **L. F. Hoyt**, *Phthalsäurediäthylester.* IV. (III. vgl. Journ. Amer. Pharm. Assoc. **14**. 219; C. **1925**. II. 2108.) Die früher angegebene Fluorescenzprobe ist außer bei *denaturiertem A.* auch bei *äther. Ölen* u. *Parfüms* anwendbar. Eine bessere Prüfung, mit der es gelingt, noch 2—5 mg Phthalester in wasserfreien Fll. nachzuweisen, beruht auf der Ausscheidung charakterist. geformter Krystallnadeln von *K-Phthalat* beim Erhitzen u. vorsichtigem Verdampfen des Materials (1—10 ccm) mit $4^0/_0$ig. alkoh. KOH (1 ccm). Bei wasserhaltigen Prodd. benutzt man den getrockneten Ä.-Auszug. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 454—61. Larkin Co., Inc., Buffalo, N. Y.) ROJAHN.

Joseph Arthur Désy, Montreal, Canada, *Schaumerzeugungsmittel für Getränke,* welches aus 64 Pfund Zucker, 4 Pfund $NaHCO_3$, 4 Pfund Citronensäure, $^1/_2$ Pfund Albumin, 7 Unzen Fruchtessenz u. einem geeigneten Farbstoff zusammengesetzt ist. (**Can. P. 256 909** vom 29/5. 1925, ausg. 5/1. 1926.) OELKER.

International Yeast Co., Ltd., London, übert. von: **W. H. F. Buhrig**, Mt. Vernon, N. Y., V. St. A., *Hefeherstellung.* Bei der Erzeugung von Hefe unter kontinuierlicher Zuführung von konz. Würze zur Maische während des Gärprozesses u. kontinuierlichem Abzug von hefehaltiger Fl. werden Haupt- u. Hilfsgärgefäße verwendet. In dem Hauptgefäße wird die Gärung in stärkerer Konz. eingeleitet, während sie in den Hilfsbehältern in geringerer Konz. vollendet wird. (**E. P. 252 193** vom 14/5. 1926, Ausz. veröff. 21/7. 1926. Prior. 14/5. 1925.) OELKER.

Auguste Vasseux, Frankreich, *Behandlung von Torf mit Melasse oder Zuckerrübensäften zwecks Züchtung eßbarer Hefe* unter Versetzen des Torfs mit wss. NH_3. (**F. P. 30 042** vom 16/12. 1924, ausg. 23/1. 1926. **Zus. zu F. P. 508 953**.) KAUSCH.

Emilio M. Flores, Buenos Aires, Argentinien, *Denaturierter Alkohol.* Man versetzt den A. mit rohem, Aceton enthaltendem Methylalkohol ($1^0/_0$) u. einer gleichen Menge einer zwischen 40 u. 150° übergehenden Mineralölfraktion. (**A. P. 1 591 084** vom 9/6. 1922, ausg. 6/7. 1926. Argent. Prior. 13/6. 1921.) OELKER.

U. S. Industrial Alcohol Co., West-Virginia, übert. von: **John A. Steffens**, Baltimore, Maryland, *Absoluter Alkohol.* Man dest. in einer Kolonne ein Gemisch von A., W. u. einer dritten mit dem A. aber nicht mit dem W. mischbaren Fl. (Bzl., CCl_4, Hexan usw.), um eine konstant sd. Mischung zu erhalten. Am Boden der Kolonne sammelt sich der absolute A. Die austretenden Dämpfe werden z. T. kondensiert u. oben auf die Kolonne als Kondensat wieder aufgegeben. (**A. P. 1 586 717** vom 5/4. 1921, ausg. 1/6. 1926.) KAUSCH.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

H. E. Cox, *Das Vorkommen von Arsen auf Äpfeln.* Äpfel, die gegen das V. der Codlinmotte (Carpocapsa pomonella) mit Pb-Arsenat gesprengt worden waren, waren im Innern frei von As, mit Ausnahme einiger Fälle. So enthielten Äpfel, die im Laboratorium stark gespritzt worden waren, im Fleisch 3;3 u. 1,3, auf den ganzen Apfel be-

zogen 24 u. 7, u. auf die Schale bezogen 100 u. 33 Teile in 1 Million. Andere Äpfel, die jedenfalls während der Blütezeit gespritzt worden waren, enthielten 0,75 Teile im Kerngehäuse bei 4,5 Teilen auf 1 Million bezogen auf die ganze Frucht. Äpfel, nach deren Genuß Vergiftungserscheinungen aufgetreten zu sein schienen, enthielten, bezogen auf 1 Million Teile, 8 Teile As_2O_3 u. 28 Teile Pb im ganzen Apfel oder auf der Schale 40 u. 110 Teile entsprechend. Von anderen untersuchten Äpfeln (39 Proben) waren nur 5 Proben frei von As_2O_3, die übrigen enthielten von 0,5 bis 15,0 Teile As_2O_3 in 1 Million; es sind dies nach Vf.s Wissen amerikan. Äpfel; engl. u. kanad. Äpfel waren frei von As_2O_3. Es ist zweifelhaft, ob durch Regen sämtliches Pb-Arsenat von den Äpfeln wieder entfernt wird; durch Verss. ergibt sich eine gewisse Haftwrkg. der Schale auf das As. (Analyst **51**. 132—37.) RÜHLE.

Frank T. Shutt, *Die Untersuchung kanadischer gespritzter Äpfel auf Arsenik.* Bei Unters. von 43 Proben solcher *Äpfel* zeigte sich, daß ein großer Teil der Äpfel völlig frei von As war u. daß die As-haltigen Äpfel nur zu vernachlässigende Mengen As enthielten. (Analyst **51**. 291—92. Ottawa.) RÜHLE.

J. Froidevaux, *Der Nuoc-Mam, anamitische Gewürzspeise.* Der Name bedeutet „Wasser von Salzfisch“. Das Erzeugnis dient als Nahrungsmittel in Indochina u. ist eine notwendige Ergänzung der Reisnahrung; es wird hergestellt aus Fischen der Familie der Clupeiden, u. zwar aus Arten, die am meisten der Sardine ähneln, durch enzymat. Zerfall der Muskelmasse der scharf gesalzenen Fische vermittels der Verdauungssäfte des Verdauungsapp. der Fische. Das Salzen erfolgt, um das Auftreten bakterieller Zerss. zu verhindern. Die Fische werden noch am Tage des Fanges in zylindr. Wannen von 1500—1800 kg Fassungsraum gesalzen im Verhältnisse 1 Teil Salz zu 2—3 Teilen Fisch. Nach 3 Tagen läßt man die gebildete, fast gesätt. Lake durch am Boden der Wannen befindliche einfache Filterschichten aus Reisschalen u. Muscheln ab, überschichtet die Fischmasse wieder mit der Lake etwa bis zu einer Schichtdicke von 10 cm u. läßt 2—3 Monate stehen. Es entsteht eine Lake, die sehr reich an verdaulichem N ist u. *Nuoc-Nhut* genannt wird; man läßt sie ab, laugt den Rückstand wiederholt mit Meerwasser, auch mit gesalzenem, aus u. vermischt die dabei gewonnenen Fll. mit Nuoc-Nhut in wechselnden Verhältnissen. Die so erhaltenen Erzeugnisse werden in 2—3 verschiedenen Sorten hergestellt u. stellen den *Nuoc-Mam* dar. Bei 4 Proben schwankte der Gehalt (g in 1 l) an Extrakt (100°) von 355,92—428,75, Gesamt-N 15,45—21,98, Säure (als H_2SO_4) 1,79—3,20, Mineralstoffe 238,80—289,10, davon NaCl 238,50—273,17, $D._{15}$ 1,197—1,225. Das Aussehen ist dunkelbraun bis gelb, der Geruch leicht ammoniakal. bis fischig, der Geschmack fischig. Die Tryptophanrk. tritt positiv ein. Die Verteilung des N der 4 Proben in $^0/_0$ Gesamt-N ist: Proteid-N 34,76—49,46, formoltitrierbarer N 50,54—65,24, Ammoniak-N 16,51—27,83, Amino-N 34,03—38,44. (Ann. des Falsifications **19**. 326—35. Paris.) RÜHLE.

Ernest Tso, *Die Wirkung der Eierkonservierung auf chemischem Wege auf die Erhaltung ihres Vitamingehalts.* Der Dotter von Eiern, die nach chines. Methode mit einer Mischung von Na_2CO_3, Strohasche, NaCl u. Kalk zu Konservierungszwecken bestrichen u. liegen gelassen wurden, enthält, wie aus den Fütterungsverss. an Ratten hervorgeht, prakt. kein Vitamin B mehr, obwohl die natürlichen Eier sehr reich an diesem Faktor waren. Vitamin A u. der antirachit. Faktor scheinen durch die Konservierungsmethode, die ohne Zweifel auch zu denaturierten Eiweißprodd., zu Veränderungen der Phosphatide u. des Aschengehalts der Eier führt, nicht angegriffen zu werden. (Biochemical Journ. **20**. 17—22. London, Lister Inst. Dep. of exp. path.) OP.

L. H. Lampitt, **E. B. Hughes**, **P. Bilham** und **C. H. F. Fuller**, *Die Bestimmung von Kupfer in Lebensmitteln.* Zum Nachweise u. zur Best. des *Cu* in der nach Zers. der organ. Stoffe verbleibenden Lsg. empfiehlt Vf. das Ferrocyanidverf. als colorimetr. Verf. u. bespricht eingehend seine Ausführung u. die Einw. der p_H-Werte auf die Färbung der Lsg. Von den gewichtsanalyt. Verff. wird das Chinosolverf. mit nachfolgender

elektrolyt. Best. des Cu eingehend erörtert. Chinosol gibt mit Cu-Salzen einen voluminösen Nd. (vgl. SAUL u. CRAWFORD, Analyst **43**. 348; C. **1919**. II. 891), der nach Vff. die Zus. $C_9H_7N \cdot OCu \cdot SO_4K$ mit 18,55% Cu hat. Der Nd. wird im Goochtiegel gesammelt, getrocknet u. gewogen. Soll das Cu nach der Abscheidung mit Chinosol elektrolyt. bestimmt werden, was bei Ggw. von Mn wesentlich ist, so sammelt man den Nd. auf einem Papierfilter u. bestimmt das Cu nach Zers. der organ. Stoffe. (Analyst **51**. 327—35.) RÜHLE.

William Partridge, *Der Nachweis von Apfelmark in Marmeladen.* 10 g Marmelade werden in etwa 100 ccm w. W. (60—70°) sorgfältig aufgeschwemmt, durch Gaze von 20 Maschen geseiht u. 1 Minute zentrifugiert oder 2 Stdn. bei Seite gestellt. Man erhält einen Nd., der reicher als die ursprüngliche Marmelade an Apfelzellen ist, die sich ihre Fähigkeit, mit Jod zu reagieren, bewahrt haben. In Marmelade bewahrt sich Apfelmark diese Fähigkeit jahrelang. (Analyst **51**. 346.) RÜHLE.

Jakob Geisser, Örlikon (Schweiz), *Kaffeesurrogat,* welches aus einer Mischung von geröstetem Kaffee u. geröstetem Getreide besteht u. in der Weise hergestellt wird, daß man dem Kaffee während des Röstens vorgeröstetes Getreide zusetzt. (**Schwz. P. 114 494** vom 23/11. 1925, ausg. 1/4. 1926.) OELKER.

Jean Bienz, Lausanne (Schweiz), *Verbesserung von Tabak.* Man behandelt den Tabak mit einer fl., aus W., grünen Nußschalen u. Kaolin bestehenden Mischung. Der so behandelte Tabak behält für lange Zeit sein Aroma u. gibt einen von unangenehmen Gerüchen freien Dampf. (**Schwz. P. 114 102** vom 24/4. 1925, ausg. 16/3. 1926.) OELKER.

Julius R. Meyers, Evanston, Illinois, *Herstellung von Käse.* Man läßt süße Milch gerinnen, entfernt die Molke ohne Anwendung von Druck, bringt den Quark zur Reife, erhitzt ihn darauf, um unerwünschte Bakterien zu vernichten, u. füllt das Prod. in geeignete Behälter. (**A. P. 1 594 627** vom 27/11. 1925, ausg. 3/8. 1926.) OELKER.

Albert Messmer, Rapperswil (St. Gallen, Schweiz), *Haltbarmachung von Futterpflanzen aller Art.* Man bringt die frisch geschnittenen Futterpflanzen tau- u. regenfrei in einen luftdichten Behälter u. besprengt sie mit der Lsg. eines die Vermehrung bezw. Auskeimung des Erregers der Buttersäuregärung hintanhaltenden Salzgemisches. (**Schwz. P. 114 230** vom 4/2. 1924, ausg. 16/3. 1926.) OELKER.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

W. Herbig, *Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette, Öle und Wachsarten für das Jahr 1923.* Schluß. (Vgl. Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **45**. 290; C. **1925**. II. 365.) (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **45**. 334—35. 347—48. 360—62. 374—75. 387—89. 402—03. 418—20. 430—32. 448—49. 479—80. 496—98. 510—12. Chemnitz.) PFLÜCKE.

W. Herbig, *Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette, Öle und Wachsarten für das Jahr 1924.* (Vgl. vorst. Ref.) (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **46**. 18—21. 35—38. 53—54. 68—70. 99—100. 115—16. 132—33. 146—48. 165—66. 197. 209—10. 229. 244—45. 259—60. 274—75. 290—92. 325—26. 356—58. 371. 389—90. 403—04. 419—20. 434—36. 454—56. 485—86. Chemnitz.) PFLÜCKE.

Otto M. Smith und **Robert Eri Wood**, *Reagentien, die die Oxydation von ungesättigten organischen Verbindungen verhindern.* Vff. untersuchen über 100 Verbb. auf ihre Eigenschaft die Oxydation von Ölen, Fetten, Fettsäuren u. Seifen durch den Luft-O zu verhindern oder zu verzögern. Am wirksamsten finden sie bas. ungesätt. Verbb. wie *Amine, aromat. Phenole* u. *anorgan. bas. Reduktionsmittel.* Sie wirken jedoch nur für eine gewisse Zeit, nach Verlust ihrer Wirksamkeit schreitet die Oxydation im gewöhnlichen Maße fort wie vor dem Zusatz. Auf Grund ihrer Verss. kommen Vff. zu folgender Hypothese über die Wrkg. der Antikatalysatoren: Die bas. Zusätze

verbinden sich mit den sauren Oxydationsprodd. u. verhindern so ihre Wrkg. als Oxydationskatalysatoren. Der tertiär gebundene N mit 2 Nebenvalenzen oder mit Elementen mit freien Valenzen bilden Zwischenprodd. mit den leicht oxydierbaren Äthylenbindungen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 691—94. Stillwater, Okla.) BRAUNS.

Hans Wolff, *Über die Polymerisation der trocknenden Öle.* (Vgl. S. 952.) Nach einem kurzen Rückblick auf die Entw. der Polymerisationstheorien bespricht Vf. die neueren Arbeiten über diese Frage. Aus eigenen Verss. findet er in Übereinstimmung mit NAGEL u. GRUESS (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 1; C. **1926**. I. 2158), daß schon Spuren von HCl Holzöl verdickt u. schließlich gelatiniert u. daß diese Verdickung wie beim Erhitzen ohne HCl verläuft, die Jodzahl dagegen konstant bleibt. Unter Berücksichtigung der Bauerschen Resultate (S. 126) kommt Vf. zu folgen der Hypothese: Beim Erhitzen von trocknenden Ölen geht eine Reihe von chem. Rkk., eine Polymerisation u. eine Dispersitätsänderung vor sich. Die Menge der Rk.-Prodd. hängt von der Art der Behandlung ab u. steht in keinem bestimmten Verhältnis zu dem Grade der kolloidchem. Veränderungen. (Farben-Ztg. **31**. 2235—37. 2292—94. Berlin.) BRA.

A. P. Laurie, *Über die Änderung des Brechungsindex von Leinöl beim Trocknungsprozeß und über ihren Einfluß auf die Schädigung von Ölgemälden.* Opazität u. Glanz von Öl-Pigment-Gemischen hängt vom Brechungsindex des Pigments u. von dem des Öls ab. Vf. zeigt in monatelangen Verss., daß der Brechungsindex eines *Leinöl*-Films ständig zunimmt. Die Änderung im Ton von neueren Ölgemälden ist daher nicht nur durch das Gelbwerden des Öls, sondern auch durch diese Änderung bedingt. Die Beständigkeit der Gemälde alter Meister, die mit den gleichen Ölen u. Pigmenten arbeiteten, die heute verwandt werden, erklärt sich daraus, daß diese mit den Öl-Pigmenten in dünner Schicht auf einem Grunde von in einem Medium mit niedrigem Brechungsindex, etwa Eiweiß oder Leim, verteilten Farben malten. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **112**. 176—81.) LESZYNSKI.

A. Eibner, *Zur Abhandlung „Über Wärmebeeinflussung und Trockenvorgang fetter Öle" von Joh. Scheiber.* (Vgl. S. 951.) Vf. vergleicht die Ansichten SCHEIBERS über die Vorgänge beim Erhitzen u. Trocknen fetter Öle, über die Theorie der resinophoren Gruppen, den Begriff der Polymerisation u. Autoxydation u. dem Begriff Oxyne mit den bisherigen Auffassungen u. findet den Hauptwert der Ausführungen SCHEIBERS darin bestehend, daß er die noch vor wenigen Jahren unbekannten enormen Unterschiede im anstrichtechn. Verh. der einzelnen Gruppen der fetten, trocknenden Öle in für die Normung von Ölfarben nach Verwendungseigenschaften verheißungsvoller Weise erneut hervorgehoben u. weiter begründet hat. (Farbe u. Lack **1926**. 378—79. 403. München, Techn. Hochsch.) BRAUNS.

Welwart, *Fettlöser, Netz- und Reinigungsmittel in der Wollwarenindustrie.* (Vgl. S. 953.) Aufzählung zahlreicher einschlägiger Präparate. Hinweis auf analytische Einzelheiten. (Seifensieder-Ztg. **53**. 469—70. Wien IX.) HELLER.

Morris A. Hall, *Erfolg der Tungölerzeugung in den Vereinigten Staaten. Tungöl* oder *Chinaholzöl, Holzöl* kam bisher allein aus den Hochländern von China; neuerdings sind mit Erfolg auch in Florida u. anderen Teilen des Südens der Vereinigten Staaten Anpflanzungen des Baumes erfolgt, u. es kommt bereits Öl dieser Pflanzungen in den Handel. 1 Pfund des Öles wird von etwa 3 Pfund der Nüsse erhalten. 3—7 Nüsse sind in einer Schale zu einer Frucht vereinigt: Durch Pressen der Früchte erhält man 30—34⁰/₀ Öl. Rohes Tungöl ergab für $D._{15,5}$ 0,939—0,943, SZ. 0—7,0, VZ. 190,0—195,0, Unverseifbares 0—0,76%. Refraktionsindex bei 25° 1,515—1,52, Jodzahl (WIJS) 163,0. (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 411—13. White Plains [N. Y.].) RÜHLE.

N. Schapiro, *Wasserbestimmungsapparat für Öle und andere Stoffe.* Der App. zur Wasserbest. nach MARCUSSON (Hersteller: H. FAHRENHOLZ, Jena) besteht aus einem Stück; der Kolben hat zum Auffüllen einen Tubus mit eingeschliffenem Stöpsel. (Chem.-Ztg. **50**. 579.) JUNG.

L. A. Spielman, *Bemerkungen über die Titerprobe von Fettsäuren.* Zur Beschleunigung verseift man die nach dem von der Association of Official Agricultural Chemists vereinbarten Verf. vorgeschriebene Menge Fett mit der Glycerinkalilauge bei 150°, löst die Seife in h. W., gibt verd. H_2SO_4 zu u. erhitzt, bis sich die Fettsäuren klar abgeschieden haben; die wss. Lsg. zieht man mit einem Saugheber ab, wäscht 3-mal mit sd. W. nach, hebert jedesmal ab, filtriert das trockne Fett u. bestimmt den Titer wie üblich. (Chemist-Analyst **1926**. Nr. 47. 7. Chicago.) RÜHLE.

G. Petrow, Moskau, *Spalten von Fetten und Ölen.* Die Spaltung wird mittels hochmolekularer Sulfosäuren (z. B. Naphthasulfosäuren) in Ggw. von farbstoffabsorbierenden Substanzen (Tierkohle usw.) bewirkt. (**E. P. 252 211** vom 18/5. 1926, Ausz. veröff. 21/7. 1926. Prior. 18/5. 1925.) OELKER.

Etablissements Rocca, Tassy et de Roux, Marseille, Frankr., *Reinigen von Ölen und Fetten.* Man löst die Öle oder Fette in einem flüchtigen Lösungsm., neutralisiert sie mit einer Base u. extrahiert dann die gebildete Seife mit A., verd. Aceton oder einem anderen mit dem zur Lsg. der Fette u. Öle verwendeten flüchtigen Lösungsm nicht mischbaren Lösungsm. Zur Lsg. der Öle u. Fette können z. B. verwendet werden: Bzn., CS_2 u. Chlor-KW-stoffe. (**E. P. 252 370** vom 18/5. 1926, Ausz. veröff. 28/7. 1926. Prior. 19/5. 1925.) OELKER.

G. Petrow, Moskau, *Aromatische Sulfofettsäuren* werden aus dem Sulfonierungsgemisch von ungesätt. Fettsäuren u. aromat. KW-stoffen, Phenolen oder Terpentinölen isoliert, indem man den Überschuß der zur Sulfonierung benutzten H_2SO_4 mit W. u. einer NaCl-Lsg. o. dgl. auswäscht u. den Rückstand in Petroleum, Bzn., Toluol, CCl_4 o. dgl. löst. Aus diesen Lsgg. werden die aromat. Sulfofettsäuren mit Hilfe von wss. Lsgg. von Methylalkohol oder A., Essig- oder Ameisensäure extrahiert u. dann nach dem Waschen mit einem leichten KW-stoff eingedampft. Die Prodd. sollen als *Fettspalter* Verwendung finden. (**E. P. 252 212** vom 18/5. 1926, Ausz. veröff. 21/7. 1926. Prior. 18/5. 1925.) OELKER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung haltbarer Emulsionen von Ölen in wässerigen Dispersionsmitteln.* Zu dem Ref. nach Schwz. P. 111990; C. **1926**. I. 1733 ist folgendes nachzutragen: Z. B. wird Cl_2 unter Kühlung solange in *Ricinusöl* eingeleitet, bis die D. ca. 1,02 beträgt u. 10% des Gewichts des Öls an Cl_2 aufgenommen sind. Das *chlorierte Öl* wird mit einer wss. *Gummiarabicumlsg.* derselben D. emulgiert. — *Paraffinöl*, D. 0,900, wird mit dem gleichen Vol. *bromiertem Häringsöl*, D. 1,130, gemischt. Das Gemisch mit D. 1,015 wird mit einer *Caseinnatriumlsg.* derselben D. emulgiert. — Man leitet Cl_2 in gekühltes *Rinderklauenöl* u. emulgiert das *chlorierte Öl*, D. 1,0025 mit einer *Seifen*lsg. derselben D. (**E. P. 245 352** vom 11/6. 1925, ausg. 28/1. 1926. **Zus. zu E. P. 200 036; C. 1924. II. 1236. F. P. 599 795** vom 19/6. 1925, ausg. 20/1. 1926. Schwz. Prior. 2/8. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Chemical Engineering Co. (Manchester), Ltd., J. W. Spensley und **J. W. Battersby**, Manchester, Engl., *Gewinnung von Fetten aus tierischen Geweben.* Das Gewebe wird derart mechan. behandelt, daß die Gewebefasern zerrissen u. die das Fett enthaltenden Zellen zerstört werden. Das Verf. wird vorzugsweise in einer schnell laufenden Stiftscheibenmühle mit einem sich im wesentlichen über ihren ganzen Umfang erstreckenden Entleerungsauslaß durchgeführt. Aus letzterem tritt die M. in h. W., dessen Temp. über dem F. des Fettes, aber unter 150° F liegt. Das fl. Gemisch wird schließlich durch Siebe, welche die Gewebeteile zurückhalten, in Absetzbehälter geleitet, in denen sich das Fett vom W. trennt. (**E. P. 241 804** vom 16/7. 1924, ausg. 19/11. 1925.) OELKER.

E. R. Squibb & Sons, New York, übert. von: **Ferdinand W. Nitardy**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Konservieren von Ölen, insbesondere Ricinusöl.* Man behandelt das

Öl im Vakuum mit Dampf u. vermischt es dann mit $^1/_4$—$5^0/_0$ *Benzylalkohol.* (**A. P. 1 592 641** vom 5/8. 1925, ausg. 13/7. 1926.) Oelker.

H. Leroudier, Villeurbonne, Lyon, Frankr., *Buttersatz.* Man vermischt die Grundmasse der gewöhnlich zur Herst. von Margarine verwendeten Fette mit einer wss. Emulsion von anderen Fetten, wie Erdnußöl oder Kakaobutter, in einer Menge bis zu $25^0/_0$ der Grundmasse. Der Zusatz kann während des Kirnens oder zu einem beliebigen anderen Zeitpunkt der Fabrikation erfolgen. (**E. P. 252 369** vom 18/5. 1926, Ausz. veröff. 28/7. 1926. Prior. 20/5. 1925.) Oelker.

Alex Hartmann, Basel, *Waschmittel* für Hände, Wäsche, Holz usw., bestehend aus einer Seifenpaste, welche eine geringe Menge Fettsäure, eine große Menge W. u. kleine Mengen calc. Soda enthält. (**Schwz. P. 114 107** vom 16/12. 1924, ausg. 16/3. 1926.) Oelker.

XVIII. Faser- und Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

William E. Elves, Victoria (Canada), *Mittel zum Wasserdichtmachen.* Man mischt oxydiertes Leinöl, Teer, Harz, Gasolin, Trockenstoff u. Paraffin. (**Can. P. 249 478** vom 31/7. 1924, ausg. 12/5. 1925.) Thiel.

Paul Köppel, Karlsruhe i. B. und **Erwin Wuensch**, Mannheim, *Rösten, Aufschließen und Kotonisieren vegetabilischer Rohstoffe zwecks Gewinnung von Langfasern und kotonisierten Fasern oder von Papierstoff.* (**D. R. P. 423 397** Kl. 29b vom 7/3. 1922, ausg. 12/7. 1926. — C. **1924**. II. 1991.) Kausch.

Armin Peetz, Alfeld, Leine, *Herstellung von Zellstoff durch Kochen von Holz und gleichartigem Material mit Bisulfitlösungen,* dad. gek., daß jeweils beim Überschreiten des für die herrschende Temp. höchstzulässigen Druckes durch Ablassen eines Teiles der Lauge aus dem Kocher die erforderliche Druckverminderung herbeigeführt wird, nach Erreichung der Temp., bei der die Summe der Drucke der SO_2 u. des Wasserdampfes gleich ist dem Kocherdruck, das obere Ventil des Kochers behufs Ablassen der vorhandenen Luft geöffnet wird, so daß nachher der Innendruck im Kocher nicht größer ist als die Summe der Drucke der vorhandenen SO_2 u. des Wasserdampfes bei der entsprechenden Temp., worauf unter, wenn erforderlich, durch Ablassen weiterer Laugenmengen herbeigeführter Druckverminderung, zu Ende gekocht wird. — Der Dampfverbrauch wird auf einen Bruchteil der bisher notwendigen Menge herabgesetzt u. es wird ein Zellstoff gewonnen, dessen Beschaffenheit besser ist als die des nach bekannten Verf. erhaltenen Zellstoffes. (**D. R. P. 432 239** Kl. 55b vom 1/5. 1924, ausg. 29/7. 1926.) Oelker.

Milton S. Erlanger, New York, übert. von: **E. R. Clark**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Gewinnung von Cellulose.* Man behandelt das cellulosehaltige Material mit einer Alkalilsg. u. unterwirft es alsdann der Einw. von zirkulierendem W., dem man Cl zusetzt. (**Can. P. 257 881** vom 7/8. 1925, ausg. 2/2. 1926.) Oelker.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Reinigung von alkalischen, durch Abbauprodukte der Cellulose verunreinigten Laugen,* dad. gek., daß man sie bei gewöhnlicher Temp. mit NaOCl in Ggw. von Katalysatoren behandelt. (**D. R. P. 432 413** Kl. 12l vom 27/4. 1924, ausg. 4/8. 1926.) Kausch.

Azariah Y. Pearl, East Boston, *Oberflächenverzierung.* Die Oberfläche des zu behandelnden Materials (*Papier, Celluloid* usw.) wird zur Erzielung perlmuttähnlichen Aussehens mit Al-Lsg. u. dann mit NH_3 behandelt, worauf Trocknung erfolgt. (**A. P. 1 590 850** vom 1/8. 1922, ausg. 29/6. 1926.) Thiel.

R. H. Pybus und **E. M. Pybus**, Derby, *Nachtlichter* mit durchscheinenden Seiten aus Celluloid oder nicht entzündbarem Celluloid. (**E. P. 250 364** vom 9/10. 1925, ausg. 5/6. 1926.) Kausch.

Samuel A. Neidich, Edgewater Park, N. J., *Fäden aus Viscose.* Man bringt die Fäden in einer koagulierenden Fl., die eine gleiche D. als die Fäden aufweist (wss. Lsg. von 6,5% Na_2SO_3, 3% Na_2SO_4 u. 4% NH_4Cl) zum Schwimmen. Auch kann man die Fäden der Einw. einer Fällfl., die eine größere D. als die Fäden aufweist, die aber einen Stoff enthält, der ihre D. herabsetzt, aussetzen. (**A. P. 1 594 185** vom 23/5. 1925, ausg. 27/7. 1926.) KAUSCH.

British Enka Artificial Silk Co., Ltd., London, übert. von: **N. V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek**, Arnhem, Holland, *Kunstfäden.* Hohle Textilkunstfäden erhält man bei Verwendung einer dünnfl. Viscose u. unter Vermeidung der üblichen Vorsichtsmaßnahmen, um die Gase innerhalb der Faser während des Fällprozesses zurückzuhalten. Zu dem Fällbad wird ein Zn-Salz in geringer Menge zugesetzt. (**E. P. 253 477** vom 3/12. 1925, Auszug veröff. 11/8. 1926. Prior. 11/6. 1925.) KAUSCH.

Shinjiro Horii, Tokio, *Schablonenplatte* aus faserigem Material, das mit einem Gemisch von Estern von Polysacchariden, Naphthensäuren, Fettsäuren, fetten Ölen, Fetten u. Wachs hergestellt ist. (**A. P. 1 594 525** vom 3/12. 1925, ausg. 3/8. 1926.) KAUSCH.

A. B. Dick Co., Chicago, übert. von: **Alex Brooking Davis**, Cincinnati, Ohio, *Schablonenplatte*, bestehend aus einem porösen Stoff (Yoshino), der mit einem Kohlehydratäther (Stärkeäther) u. Ricinusöl oder Chlornaphthalin behandelt worden ist. Der Ä. kann auch mit einem flüchtigen Lösungsm. gel., aufgebracht werden. (**A. P. 1 594 769** vom 5/7. 1924, ausg. 3/8. 1926.) KAUSCH.

A. B. Dick Co., Chicago, übert. von: **Alex Brooking Davis**, Cincinnati, Ohio, *Schablonenplatte*, bestehend aus einer porösen M. (Yoshino) u. einer Metallfolie. (**A. P. 1 594 770** vom 9/5. 1925, ausg. 3/8. 1926.) KAUSCH.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Manfred Dunkel, *Zerlegen von Kohlen nach dem spezifischen Gewicht.* An Stelle konz. wss. Salzlsgg. wendet Vf. bei dem Schwimmverf. CCl_4 + Xylol an u. erhält so „Fraktionen“ mit verschiedenen DD., die sich bzgl. der Verkokung ganz verschieden verhalten. Es ergab sich aber, daß Glanzkohle u. Mattkohle sich nicht auf einzelne Fraktionen beschränken, sondern über alle spezif. Gewichte verteilt sind. Daher kommt die Schwimmmethode für die Zerlegung der Kohle nicht in Frage; dagegen konnte gezeigt werden, wie ungeheuer große Unterschiede zwischen zwei Kohlen zutage treten, die sich in ihrer Bruttoanalyse ganz gleich verhalten. (Mitt. aus dem Schlesischen Kohlenforschungsinst. d. Kaiser Wilhelm-Ges. **2**. 183—92. 1925. Sep.) FRIEDMANN.

Baudenbacher, *Beiträge zur Klärung der Brikettierung der Braunkohle. Bemerkung zu dem Aufsatz von F. W. Foos.* Auf die von FOOS (Braunkohle **24**. 753; C. **1926**. I. 1489) vertretene Ansicht, daß der vom Vf. ermittelte Wert für die spezif. Wärme von Braunkohlenbriketts zu hoch sei, wird erwidert. Vf. weist auf die Beziehung zwischen spezif. Wärme u. Wassergehalt verschiedener Stoffe hin. Unter Berufung auf eigene Messungen zur Ermittlung der Brikettinnentemp. stützt sich Vf. auf die von VENATOR im Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen im Kgr. Sachsen veröffentlichten Verss. u. Messungen, zu denen die Foosschen Berechnungen der Innentemp. frischgepreßter Briketts im Widerspruch stehen. (Braunkohle **24**. 960—62. Dresden.) FRIEDMANN.

A. Thau, *Neuere Veredelung minderwertiger Brennstoffe.* Beschreibung der Verff. zur Gewinnung von *Bertzit*, *Karbozit*, *Karburit* u. *Kaumazit.* Diese Bezeichnungen sind Handelsnamen für veredelte, ursprünglich minderwertige Brennstoffe stückiger Beschaffenheit. Die Veredelung beruht auf Trocknung, Abspaltung von H_2O u. CO_2, also auf einer Anreicherung von C, wobei Tempp. zur Anwendung gelangen, bei denen entweder keine (Bertzit, Karbozit) oder nur geringe Entteerung (Karburit, Kaumazit) erfolgt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70**. 1025—31. Halle-Saale.) BIELENBERG.

Erich Fleischmann, *Schwelung von Ölschiefer im Drehofen.* Beschreibung einer Schwelanlage (Thyssen-Drehofen) für 80 t Tagesdurchsatz u. Mitteilungen über Betriebsergebnisse. (Brennstoffchemie **7**. 229—32. Mülheim-Ruhr.) BIELENBERG.

L. Korevaar, *Amerikanische und französische Arbeiten über die Verbrennlichkeit von Koks.* Vf. nimmt Stellung zu den Arbeiten von SHERMAN u. KINNEY (vgl. nachst. Ref.) u. AREND u. WAGNER (vgl. nachst. Ref.). Nach der gegenwärtigen Theorie über die Verbrennungsvorgänge im Hochofen, wird der eintretende O_2 zunächst zu CO_2 umgewandelt u. dieses weiterhin zu CO reduziert. Zur völligen Überführung des eingeblasenen O_2 ist eine bestimmte Schichthöhe des Brennstoffs erforderlich, die bei konstanter Geschwindigkeit u. Temp. des Luftstromes lediglich von der Verbrennlichkeit des Materials abhängt. Diese Auffassung bedarf nach Vf. einer Überprüfung. Die notwendige Schichthöhe nimmt nämlich ab bei Vergrößerung der reaktionsfähigen Oberfläche (geringere Korngröße; größere Porosität), bei Verringerung des Aschegehalts u. bei größerer Reaktionsfähigkeit des Brennstoffs. Berücksichtigt man nur einen dieser vier Faktoren, wie dies SHERMAN u. KINNEY tun, so kommt man zu falschen Schlüssen, zumal eine Verringerung der Schichthöhe die Wärmeverluste vermindert, also die Innentemp. erhöht; was natürlich die Umsetzung beeinflußt. AREND u. WAGNER haben im Gegensatz zu SHERMAN u. KINNEY gefunden, daß die Porosität eine wesentliche Rolle spielt, dergestalt, daß größere Porosität eine größere Reaktionsfähigkeit bewirkt. Vf. ist der gleichen Ansicht, weist aber die Behauptung von AREND u. WAGNER, daß sich die Verbrennlichkeit verschiedener Kokse oberhalb 1000° nicht mehr wesentlich unterscheide, zurück. Nach BOUDOUARD ist nämlich in der Gleichung $CO_2 \rightleftharpoons CO + O$ bei dieser Temp. das Gleichgewicht bereits sehr weit nach der CO-Seite verschoben, so daß nach Ansicht des Vfs. aus dem CO_2-Gehalt der Abgase keine sicheren Schlüsse mehr zu ziehen sind. (Fuel **5**. 92—97. Delft, Holland.) BIELENBERG.

J. P. Arend und **J. Wagner**, *Die Reaktionsfähigkeit des Kokses.* (Fuel **5**. 106 bis 116. — C. **1925**. II. 113.) BIELENBERG.

Ralph A. Sherman und **S. P. Kinney**, *Verbrennlichkeit von Hochofenkoks.* (Fuel **5**. 98—105. — C. **1923**. IV. 810—11.) BIELENBERG.

H. Niggemann, *Der gegenwärtige Stand des Kokereiwesens in den Vereinigten Staaten.* (Glückauf **62**. 729—40. 761—70. Bottrop.) BEHRLE.

Myron Heyn und **Manfred Dunkel**, *Untersuchung eines Berginöls aus niederschlesischer Staubkohle.* Die getrocknete Kohle wurde mit Berginöl als „Pasteöl" u. mit Luxmasse durchgeknetet hydraul. in die App. gepreßt, dann unter ständiger Überwachung durch einen Grubenbeamten u. durch M. H. berginisiert. Der Ablauf aus den letzten 39 Stdn. diente als Material für diese Unters., während das Gasbenzin nur analyt. zu 29,5 g aus je 1 cbm des Gases bestimmt wurde. — Aufarbeitung des Ablaufes. Da sich die im Ablauf suspendierten Kohleteile u. Asche („Staub") nicht absetzten, wurden die leichtest sd. Anteile u. das W. vorsichtig bis 230° abdest., der Rückstand mit der doppelten Menge Farbenbenzol aufgenommen; diese Lsg. ließ sich in der Wärme gut vom „Staub" filtrieren; nach dem Abdest. des Bzl. u. nach dem Zufügen des über 220° Siedenden der Berginleichtölfraktion wurde bis 220° unter gewöhnlichem Druck, von dieser Temp. ab im $Vakuum_{15}$ dest.; von $155°_{15}$ wurde überhitzter Wasserdampf eingeblasen, bei $193°_{15}$ die Dest. abgebrochen. Das hierauf umgefüllte Pech wurde mit überhitztem Wasserdampf bis 220° dest. Der von der Destillatschwerölrektifikation verbleibende Rückstand zusammen mit der letzten Destillatschwerölfraktion wurden an der Vollmerpumpe im Hochvakuum (ca. 10^{-3} mm) rektifiziert. — Der ausgewaschene „Staub" wurde anhaltend extrahiert, der vom Bzl. befreite Extrakt in der gleichen Weise wie der Ablauf dest. Nach Abrechnen des angewandten „Pasteöls" u. unter Berücksichtigung, daß rund 25% der Kohle beim Berginisieren in Gas verwandelt resp. verloren gegangen sind, errechnet sich die Gesamtölausbeute auf Rohkohle bezogen zu 36,45% der Kohle. Auf Feinkohle bez. stellt sich

bei einem Aschengehalt von 17,68% der getrockneten Kohle die Ölausbeute auf 44,3%. Da die Zus. der Kohle mit gut 30% Asche, Schiefer u. unverwertbarer Faserkohle ihre Verwendung im Großbetrieb ausschließen würde, kann die Minderausbeute gegenüber den sonst von BERGIUS angegebenen Werten nicht überraschen. Die hier beschriebene Aufarbeitung, spez. das Lösen u. Extrahieren, hat in keinem anderen Falle als für wissenschaftliche Zwecke eine Berechtigung. — Die Zerlegung der Destillate in Neutralöle, Phenole, Basen u. Carbonsäuren wird eingehend beschrieben. — Aus den Fraktionen über 190^0_{15} wurden geringe Mengen Paraffin abgeschieden. — Das Ausbringen an Rohbenzin, phenol-, basen- u. verlustfrei auf Kohle berechnet, ergibt sich zu 9,79%. —

II. Unters. der Neutralöle. — Die Raffination der Neutralöle mit konz. H_2SO_4 ergab hohe Waschverluste. An Reinbenzin bezogen auf Kohle wurde eine Ausbeute von 8,20% erzielt. — Die Gasbenzinanalysen deuten auf Polymethylene, bei gleichzeitiger Anwesenheit von aromat. u. aliphat. KW-stoffen. Bemerkenswert ist der geringe S-Gehalt, besonders der niedrigsten Fraktionen. In den höchsten Fraktionen scheinen aliphat. KW-stoffe u. Naphthene fast ganz zu fehlen. — Flamm- u. Zündpunkte aller Fraktionen liegen höher als bei Mineralölen gleicher Siedegrenzen. Der Wert der höheren Fraktionen als Schmiermittel ist gering, jene zeigen roh wie raffiniert denselben schnellen Abfall der Viscosität mit steigender Temp. wie andere Steinkohlenöle; außerdem verharzen die Öle nach der Raffination, wenn sie bei 100° in dünner Schicht der Luft ausgesetzt werden. Es gelang nicht, in nennenswerten Mengen aus den höheren Fraktionen Schmieröle zu gewinnen, die den Anforderungen der Praxis genügen.

Die krystallin. Anteile des Berginöls bestanden aus wenig Paraffinen u. viel aromat. KW-stoffen, Anthracen, Carbazol, Phenanthren, Fluoren wurden teils nachgewiesen, teils isoliert. — Phenole u. Basen. Angesichts des geringen techn. Interesses für die Kresole u. die noch höheren Phenole wurden die Mengenverhältnisse der einzelnen Isomeren nicht festgestellt, sondern nur der Carbolsäuregehalt zu 10,32% der Gesamtphenole bestimmt. — Die durch Diazotieren der schwefelsauren Basen erhaltenen Phenole konnten durch wiederholtes Fraktionieren im wesentlichen in Phenole, Kresole, Xylenole zerlegt werden, es mißlang aus den Nitrosaminen die sek. Basen zu regenerieren. Aus dem Gemisch der tert. Basen konnten durch scharfes Fraktionieren mittels Pikrinsäure sym. Collidin, Chinaldin, Chinolin, wahrscheinlich auch Isochinolin u. a. isoliert werden. (Brennstoffchemie **7**. 20—25. 81—87.) FRIEDMANN.

J. F. Thorpe, *Petroleum und die Farbstoffindustrie.* Vf. behandelt den Crackprozeß u. die Polymerisation u. Depolymerisation der KW-stoffe des *Petroleums*, die Bedeutung der im Petroleum enthaltenen Verbb. als Rohstoffe für Farbstoffe u. weist auf die Wichtigkeit wissenschaftlicher Unterss. hin. (Chem. Trade Journ. **79**. 159—60.) JUNG.

Franz Meyer, *Das Kracken von Petroleum nach dem Dubbsverfahren.* (Brennstoffchemie **7**. 232—35. Heidelberg.) BIELENBERG.

Karl Wendler, *Verfahren zum Entölen von Kondensaten.* Beschreibung eines App. mit dessen Hilfe man die im Kondenswasser kolloidal verteilten Öle durch einen Kalkzusatz abscheiden kann. (Montan. Rundsch. **18**. 497. Schatzlar.) REINER.

Depasse, *Über einen neuen Brennstoff: das Ketol.* Vf. gedenkt zunächst der Verdienste u. Arbeiten des LOUIS LEFRANC. Dann wird das Verf. der Darst. von *Buttersäure* aus hydrolysierter Cellulose besprochen, das auf den Vorarbeiten von LEFRANC beruht u. in der Fabrik von Ris-Orangis ausgeführt wird. Danach wird die Cellulose (Sägespäne) mit H_2SO_4 unter Druck hydrolysiert u. eine 12—15%ig. Zuckerlsg. (220 l Saft auf 100 kg Trockensubstanz) erhalten, die man zusammen mit Schaum aus Zuckerfabriken, dessen $CaCO_3$-Gehalt die entstehende Buttersäure bindet, bei 35—45° vergärt nach der Gleichung $2(C_6H_{12}O_6) + CaCO_3 = (C_4H_8O_2)_2CaO + 5CO_2 + 8H$. Die erhaltene Lsg. wird gereinigt u. eingeengt, sie scheidet dann *Ca-Butyrat* in Krystallen

ab. Aus diesem Salze werden einerseits reine Buttersäure, andererseits durch trockene Dest. zwischen 180—400° Zersetzungsprodd., die man bei Tempp. von 60—200° kondensiert u. die sehr flüchtig sind, gewonnen. Bei zwischen 60 u. 120° gesammelte Prodd. sind ausgezeichnete Brennstoffe (Ketol) für Kraftwagen; zwischen 100 u. 150° gesammelte Prodd. sind sehr geeignet zur Herst. von Firnis u. von Lösungsmm. In Ris-Orangis werden zurzeit täglich mehr als 100 l solcher flüchtiger Stoffe aus Ca-Butyrat hergestellt. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. **43**. 409—14.) Rühle.

S. D. Kirkpatrick, *Darstellung von Isopropylalkohol im großen. Olefinische Kohlenwasserstoffe aus Petroleum als Grundlage für eine neue und mannigfaltige chemische Industrie.* Erörterung zweier Fabrikanlagen an Hand dreier Abbildungen zur Darst. im großen von *Isopropylalkohol* u. von *sek. Butylalkohol* aus den gasförmigen Prodd. des Crackens von Petroleum mittels Einw. von H_2SO_4 nach bekannter Rk. Die Verff. werden ausgebaut, so daß auch die Darst. höherer Alkohole im großen bevorsteht. Die aus Petroleumcrackprodd. dargestellten Alkohole zeigten die folgenden Eigenschaften:

	Isopropylalkohol	sek. Butylalkohol	sek. Amylalkohol
Kp. bei 760 mm	82,4°	99,5°	119,0°
$D.^{20}{}_4$	0,7855	0,8063	0,8088
Desgleichen das konstant sd. Wassergemisch:			
Kp.	80,4°	87,5°	92,0°
$D.^{20}{}_4$	0,816	0,862	—
Alkohol, Raum-%	90,7	77,7	—
Löslichkeit in W.	unbeschränkt	21,5%ig. Lsg.	etwa 4%ig. Lsg.
Aussehen	klar, farblos	farblos, klar	blaßgelb
Geruch	rein, süß	rein	rein

Der Handelsname für Isopropylalkohol ist *Petrohol*. (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 402—03.) Rühle.

G. Grote, *Über den neuen Kraftstoff „Gasin"*. (Vgl. Chem.-Ztg. **50**. 289; C. **1926**. I. 3583.) Bei der Herst. des „Gasins" kommen Verbb. zur Anwendung, die die Leitfähigkeit des *Motorbrennstoffs* erhöhen u. dadurch das Klopfen beseitigen. Durch O_2-Abspaltung findet eine Steigerung der Explosivkraft u. eine Nachraffination unter Entfernung der leichtverharzenden Verbb. statt. Die Ergebnisse eines Leistungsverss. werden mitgeteilt. (Chem.-Ztg. **50**. 603.) Jung.

J. D. Ross und **W. R. Ormandy**, *Untersuchungen mit alkoholhaltigen Motorbetriebsstoffen.* Einige Unterss. der London General Omnibus Co. werden beschrieben. Die benutzte Mischung bestand aus 100 Teilen Standardpetroleum u. 10 Teilen entwässertem A., der als Power Methylated Spirits No. 1 zugesetzt wurde. Letztere Mischung wird erhalten durch Zugabe von $2^1/_2$% Methylalkohol, $^1/_2$% Pyridin, 5% Bzl. u. einer Spur einer färbenden Substanz zu 100% A. Diese Petroleummischung war bis —24° beständig u. konnte bei +10° 1% W. aufnehmen, ohne sich zu schichten. Aus den erzielten Ergebnissen kann man ersehen, daß schlechtere Petroleumsorten durch A.-Zusatz bedeutend verbessert werden können, vor allem wirkt der A. als Antiklopfmittel. Weitere interessante Verss. werden über das Treibmittel „Discol" der Distillers Co., Ltd., einer Mischung aus 50 Teilen 95%ig. A., 1,25 Teilen Holznaphtha, 0,25 Teilen Pyridin, 28,3 Teilen Bzl., 23,2 Teilen eines verdampfenden Öles u. über eine Mischung aus 65% denaturiertem A., 30% Bzl. u. 5% Ä. mitgeteilt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T. 273—80.) Wilke.

Kurt Neumann, *Untersuchungen über die Selbstzündung flüssiger Brennstoffe.* Vf. hat die Vorgänge beim Einspritzen von Brennstoff in einen hocherhitzten Raum an einer Apparatur untersucht, bei welcher der Druck- u. Temp.-Verlauf mit der Zeit beobachtet werden konnte. Nach Aufstellung der dazu gehörigen mathemat.

Gleichungen werden die Ergebnisse auf die kompressorlose Dieselmaschine angewandt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70**. 1071—78. Hannover.) NEIDHARDT.

Otto Brandt, *Abfallbrikettierung und Heizwertuntersuchungen von Briketts aus Abfallstoffen.* Vf. beschreibt eine Anlage, in der Holzabfälle zu Briketts gepreßt werden u. macht Angaben über Zus. u. Heizwert der Briketts aus verschiedenen Holzarten. (Die Wärme **49**. 535—37. Charlottenburg.) NEIDHARDT.

—, *Beurteilung des Schmieröls.* Zusammenstellung qualitativer Proben von Schmierölen. (Chem.-Ztg. **50**. 613—14.) JUNG.

Alfred E. Levey, *Verfahren zur Bestimmung von Blei in Schmieröl.* Etwa 3 g Öl oder Fett verbrennt man vorsichtig im Porzellantiegel, löst in 100 ccm HNO_3 (1 zu 4), verd. auf 150 ccm u. elektrolysiert w. mit 0,5—1 Ampère u. 2—2,5 Volt. Das PbO_2 streicht man auf der Anode breit u. wägt. (Chemist-Analyst **1926**. Nr. 47. 7. Detroit [Mich.].) RÜHLE.

W. R. Chapman, *Mitteilung über die Ermittlung des unverbrannten Kohlenstoffs aus der Analyse der Abgase.* Es wird eine Formel abgeleitet, welche gestattet, aus der Elementaranalyse die theoret. Zus. der Abgase zu ermitteln u. aus diesen u. der beobachteten Zus. Schlüsse auf die Vollständigkeit der Verbrennung zu ziehen. (Fuel **5**. 128 bis 129. Sheffield, Univ.) BIELENBERG.

A. B. Helbig, *Die Kontrolle der Verbrennung durch die Rauchgasanalyse.* Vf. beweist, daß man mit der Anwendung der Orsatanalyse, welche CO, CO_2 u. O_2 angibt, bei Ansetzen richtiger Gleichungen beurteilen kann, ob eine Feuerung durch Luftregulierung besser oder schlechter geworden ist, d. h., ob die Kohlenverluste kleiner oder größer geworden sind. (Feuerungstechnik **14**. 243—44. Berlin.) NEIDHARDT.

Karl Prinz zu Löwenstein, Berlin, *Herstellung von Brennstoffbriketten aus Halbkoks* unter Nutzbarmachung der dem Halbkoks nach dem Verkokungsvorgange noch innewohnenden Eigenwärme, dad. gek., daß der Halbkoks unmittelbar nach seinem Austritt aus den Verkokungsvorr. mit Sulfitlauge abgelöscht u. sodann brikettiert wird. — 2. dad. gek., daß vorher eingedickte Sulfitablauge benutzt wird. — Das Nachtrocknen der Briketts wird ganz oder doch zum Teil entbehrlich. (**D. R. P. 432 546** Kl. 10b vom 24/1. 1924, ausg. 9/8. 1926.) OELKER.

Joel R. Belknap, Toledo, Ohio, *Behandlung von Brennstoffen.* Bituminöse Kohle wird mit einer Lsg. behandelt, welche $CaCl_2$, NaCl, H_2SO_4 u. $MgCl_2$ enthält, zu dem Zweck den Kohlenstaub zu binden u. den leichten Zerfall der Kohlen zu verhindern. (**A. P. 1 592 810** vom 8/2. 1926, ausg. 13/7. 1926.) OELKER.

Ernst Chur, Köln, *Schwelen von Brennstoff* (Braunkohle, Steinkohle, Torf usw.) in einem durchgehenden, von außen beheizten Schachtraum, durch den der Brennstoff von unten nach oben hindurchgedrückt wird, dad. gek., daß der Brennstoff bei seiner Aufwärtsbewegung in immer heißere Zonen gelangt u. die entwickelten Gase u. Dämpfe unmittelbar aus diesen Zonen in eine zentrale Ableitung abgeführt werden, worauf der Brennstoff noch einen weiteren, unbeheizten Schachtteil passiert, um oben frei ausgetragen zu werden. — Es wird ein fester Koks bezw. Halbkoks erhalten. (**D. R. P. 430 160** Kl. 10a vom 4/1. 1925, ausg. 16/6. 1926.) OELKER.

James Rankin Garrow, Wimbledon, London, *Verfahren zum Verkohlen von Kohle, Ölschiefer, Holz, Torf u. dgl. bei niederer und mittlerer Temperatur.* Man läßt kontinuierlich die Rohstoffe durch eine rotierende Retorte strömen, zieht Gas bei einer 600° nicht übersteigenden Temp. von einem neben der Retorte liegenden Generator ab u. leitet das erhitzte Gas in kontinuierlichem Strom durch die Retorte. (**A. P. 1 593 333** vom 30/4. 1921, ausg. 20/7. 1926. E. Prior. 31/7. 1918.) KAUSCH.

Harry H. Culmer, Chicago, *Verkoken von Kohle.* Die Kohle wird durch eine Anzahl von verkohl- aber nicht verkokbaren Füllkörpern durchsetzt. (**A. P. 1 593 208** vom 19/1. 1920, ausg. 20/7. 1926.) KAUSCH.

Illingworth Carbonization Co., Ltd., Manchester, übert. von: **Stewarts Roy Illingworth**, Brynfedwen, Radys, Wales, *Verkohlen von Kohle.* Beim Beschicken der Koksretorte wird diese gerüttelt, damit die Charge dichter wird u. dad. ein dichterer Brennstoff erzeugt werden kann. (**A. P. 1 593 697** vom 22/5. 1926, ausg. 27/7. 1926. E. Prior. 27/11. 1924.) Kausch.

William D. Brown und **Ambrose N. Diehl**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herstellung von Koks.* Man vermischt Kohle mit 3—7% Alkali u. unterwirft diese Mischung dem Verkokungsprozeß. (**Can. P. 257 489** vom 16/9. 1925, ausg. 19/1. 1926.) Oelker.

New England Fuel and Transportation Co., Boston, Mass., übert. von: **Robert M. Folsom**, Reading, und **Charles A. Raymond**, Essex, Mass., *Destillation bituminöser Kohle.* Man betreibt eine Batterie von Koksöfen, die Ladeöffnungen in der Decke aufweisen, u. dest. die bituminöse Kohle unter Gewinnung der erzeugten Gase. Dabei werden die Öfen, während sie noch h. sind, beladen u. der Rauch wird an entgegengesetzten Seiten zu den Ladeöffnungen mit den Gasen entfernt. (**A. P. 1 591 672** vom 19/8. 1925, ausg. 6/7. 1926.) Kausch.

Karl Wolrad Joachim Heinrich Jacobs, Hamburg, *Herstellung von hochwertigen Brennstoffen unter gleichzeitiger Gewinnung von Urteer.* (**Holl. P. 14 713** vom 26/1. 1921, ausg. 15/7. 1926. D. Prior. 28/7. 1919 u. **D. R. P. 432 356** Kl. 10a vom 29/7. 1919, ausg. 2/8. 1926. — C. **1921**. II. 1083.) Oelker.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Kristiania, *Verarbeiten kohlehaltiger Tonschiefer.* Die Schiefer werden zunächst zur Herst. von *Generator-* oder *Wassergas* benutzt u. die hierbei entfallende Asche mittels Säure auf Kalium- u. Aluminiumverbb. verarbeitet. (**N. P. 40 355** vom 25/11. 1922, ausg. 24/11. 1924.) Kühling.

Fuller Lehigh Co., Fullerton, übert. von: **Gustav Henry Kaemmerling**, Allentown, und **Henry Wallace Benner**, Bethlehem, Pennsylvan., *Gaserzeugung.* Gemische von Kohlen- u. Wassergas stellt man her, indem man die Kohlebeschickung des Generators abwechselnd mit Luft u. Dampf behandelt, bituminöse gepulverte Kohle auf die Beschickung aufbläst, während Dampf von unten eingeblasen wird. (**A. P. 1 587 588** vom 2/11. 1920, ausg. 8/6. 1926.) Kausch.

Steere Engineering Co., Detroit, übert. von: **Frank W. Steere**, Highland Park, Mich., *Wassergas.* Man führt fein zerteiltes W. in den Boden des Generators ein u. den dabei entstehenden Dampf durch den Generator u. Überhitzer in eine Wasserbüchse. (**Can. P. 258 224** vom 17/6. 1925, ausg. 16/2. 1926.) Kausch.

George J. Burns, Youngstown, Ohio, **John E. Best**, Grand Rapids, und **Wanda French**, Cleveland, Ohio, *Gewinnung von Abgasen.* Aus Abgasen wird Kohle in einer Vorr. abgeschieden, in einer anderen die fl. schweren KW-stoffe von den Gasen getrennt; eine weitere Vorr. dient zur Abscheidung der leichten KW-stoffe. Hierauf werden die Gase gereinigt u. mit einem Motorbrennstoff gemischt. (**A. P. 1 590 885** vom 10/11. 1923, ausg. 29/6. 1926.) Kausch.

Newton Process Manufacturing Co., Fullerton, Californ., übert. von: **Julius E. Kobernik**, Fullerton, Californ., *Behandeln von Kohlenwasserstoffgasen.* Man bringt die Gase in h. Zustande wiederholt in innige Berührung mit einem h. absorbierenden, KW-stoffe enthaltenden Mittel (Kerosin, schwere Erdöldestillate usw.), kühlt das Ganze ab, wiederholt das Verf. u. dest. das Absorptionsmittel. (**A. P. 1 594 014** vom 27/10. 1925, ausg. 27/7. 1926.) Kausch.

Braunkohlen-Produkte-Akt.-Ges., Berlin, *Spaltung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Braunkohlenteerölen,* unter gewöhnlichem Druck u. Anwendung von Al, Mg oder an ihnen reichen Legierungen als Kontaktkörper ohne H-At., 1. dad. gek., daß bei einer Temp. von 500—550° gearbeitet wird. — 2. dad. gek., daß durch Einschaltung eines Dephlegmators die zurückfließenden Anteile wiederholt der aufspaltenden Kontaktwrkg. ausgesetzt werden. — Es wird eine hohe Ausbeute an Bzn. u. Schmieröl u. eine geringe Ausbeute an Gas erzielt. Ferner ist die Gefahr der Ver-

kokung ausgeschlossen. (**D. R. P. 432 581** Kl. 23b vom 22/6. 1923, ausg. 6/8. 1926.) Oelker.

John C. Black, Destrchan, Louisiana, **Wirt D. Rial** und **Raymond T. Howes**, Wilmington, Californ., *Behandeln von Petroleumprodukten.* Man reinigt saure synthet. oder gekrackte Petroleumprodd. vom Kp. des Gasolins mit einer verhältnismäßig schwachen alkal. Lsg., um die Prodd. teilweise zu neutralisieren, entfernt die schwache alkal. Lsg., mischt mit den so behandelten Prodd. eine verhältnismäßig konz. alkal. Lsg. u. unterwirft das Gemisch einer 350° F. nicht übersteigenden Temp., wobei man eine wesentliche Verdampfung der Prodd. verhindert. Die gummiartigen Bestandteile fallen aus beim Kühlen der alkal. Lsg., worauf man die Trennung vornimmt. Dann werden die Prodd. mit einem schweren KW-stoff gemischt u. dest. (**A. P. 1 592 329** vom 1/6. 1925, ausg. 13/7. 1926.) Kausch.

Richard J. Barry, Houston, Texas, *Entwässern von Rohölen.* Man vermischt das Öl mit etwa 1 Gewichts-% NaCl u. $^1/_{10}$—1% pulverisiertem Ton, erhitzt die Mischung, läßt absitzen u. trennt dann das Öl von der wss. Fl. (**A. P. 1 593 893** vom 4/12. 1925, ausg. 27/7. 1926.) Oelker.

Walter Edwin Trent, Washington, *Cracken von Kohle und Öl.* Um verkokte feste Brennstoffe herzustellen u. niedrig sd. Öl durch Erhitzen zu erzeugen, wird ein Teil der Hitze zum Kracken benutzt u. die Abgase dienen zum Erhitzen der festen Brennstoffe zwecks Austreibens der flüchtigen Bestandteile. (**A. P. 1 589 023** vom 27/9. 1924, ausg. 15/6. 1926.) Kausch.

Gasoline Corporation, New York, übert. von: **Chauncey Matlock**, New York, *Behandeln von Kohlenwasserstoffölen.* Man fraktioniert Gemische von Dämpfen verschiedener Kpp., indem man die höchstsd. Fraktion aus diesen Dämpfen entfernt, die restierenden Dämpfe aufwärts steigen läßt, eine Kühlfl. einführt zwecks Kondensation einer Zwischenfraktion u. B. einer Suspension in diesen Dämpfen. Die Geschwindigkeit dieser Gase wird so hoch gehalten, als notwendig ist, die Suspension in einer fixierten Zone zu halten. Dann wird die Suspension abgezogen u. ebenso ein Teil der Gase u. nach Entfernung suspendierter Teilchen werden die Gase kondensiert. (**A. P. 1 591 428** vom 27/9. 1920, ausg. 6/7. 1926.) Kausch.

Sinclair Refining Co., Chicago, übert. von: **Eugene C. Herthel**, Chicago, und **Edward W. Isom**, Locust Valley, N. Y., *Cracken von Kohlenwasserstoffen.* Man läßt die KW-stofföle von einem Behälter durch einen Erhitzer zirkulieren, erhält in ersterem eine große Menge Öl, erhitzt letzteres auf Kracktemp. im Erhitzer, beschränkt in dem oberen Teile des Behälters die Umwirbelung, die durch den Eintritt des Öles vom Erhitzer eintritt u. zieht Öl von dem unteren Teile des Behälters zur Zirkulation durch den Erhitzer ab. (**A. P. 1 592 489** vom 20/11. 1924, ausg. 13/7. 1926.) Kausch.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Carbon P. Dubbs**, Wilmette, Ill., *Cracken von Petroleumöl.* Das zu krackende Öl wird in beschränktem Strome durch den Teil einer Heizzone, der auf der niedrigsten Temp. gehalten wird, geschickt, dann mit dem Rückflußkondensat des Verf. vereinigt u. das Gemisch durch den heißesten Teil der Heizzone in beschränktem Strom geleitet. Das hoch erhitzte Öl wird sodann in eine breite Reaktionszone geleitet, von der nicht verdampftes Öl zurückgeführt wird zu einem der Ströme, während die Gase der letztgenannten Zone in einen Dephlegmator u. schließlich Kondensator geführt werden. (**A. P. 1 592 560** vom 27/11. 1922,ausg 13/7. 1926.) Kausch.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Carbon P. Dubbs**, Wilmette, Ill., *Cracken von Kohlenwasserstofföl.* Das Öl wird in einer Heizzone auf die zum Kracken erforderliche Temp. gebracht u. in einer Verdampfzone verdampft, worauf die Dämpfe in einen Dephlegmator, der mit Rohöl gespeist wird, geleitet werden. Die nicht kondensierten Dämpfe werden unter Druckverminderung allmählich fraktionierenden Zonen

zugeführt, kondensiert u. die Kondensate gesammelt. (**A. P. 1 594 093** vom 21/10. 1922, ausg. 27/7. 1926.) KAUSCH.

Humble Oil and Refining Co., übert. von: **Raymond E. Powell**, Houston, Texas, *Aufarbeitung von wasserlösliche Bestandteile enthaltenden Destillationsrückständen.* Man vermischt den Rückstand mit einem Verflüssigungsmittel vom Typ des Gasöles, läßt dann die noch h. verfl. M. auf bewegtes W. fließen u. überläßt das Ganze dann der Ruhe, wobei sich zwei Schichten bilden, von denen die eine das Öl u. die andere Naphthensäureverbb. in Lsg. enthält. (**Can. P. 257 024** vom 2/3. 1925, ausg. 5/1. 1926. OELKER.

Berry V. Stoll, Louisville, Kentucky, *Ölraffination.* Das Öl wird in einer Heizschlange auf 700—750° F. unter einem Druck von etwa 150 Pfund auf den Quadratzoll erhitzt u. hierauf in einem Zylinder bei 400—500° F. expandieren gelassen auf einen Druck von etwa 100 Pfund auf den Quadratzoll. (**A. P. 1 593 275** vom 26/10. 1922, ausg. 20/7. 1926.) KAUSCH.

E. J. Westermann, Zürich, *Umwandlung hochsiedender Kohlenwasserstoffe in niedrigsiedende,* dad. gek., daß man die hochsd. KW-stoffe sehr rasch auf hohe, über ihrem Kp. liegende Tempp. erhitzt u. sofort wieder abkühlt. Das Verf. kann unter Mitverwendung von Katalysatoren, z. B. Jod oder Nickeltetracarbonyl, ausgeführt werden. (**Schwz. P. 114 288** vom 9/12. 1924, ausg. 16/3. 1926.) OELKER.

Standard Oil Co., Whiting, Indiana, und Chicago, Ill., übert. von: **Gerald L. Wendt**, Chicago, *Entfernung von Schwefel und Schwefelverbindungen aus Kohlenwasserstoffdestillaten.* Man behandelt die Öle mit einer PbO enthaltenden NaOH-Lsg. von etwa 10—20° Bé u. unterwirft sie dann der Dest. bei einer Temp. von nicht über 400° F. (**A. P. 1 594 083** vom 16/7. 1924, ausg. 27/7. 1926.) OELKER.

Texas Co., New York, übert. von: **Frank Winston Hall**, Port Arthur, *Regenerieren von Fullererde.* Um bei der Mineralölraffination verwendetes Adsorptionsmaterial (Fullererde) zu regenerieren, erhitzt man es in Ggw. von Wasserdampf u. sodann in Ggw. von Luft. (**Can. P. 258 225** vom 19/5. 1924, ausg. 16/2. 1926.) KAUSCH.

Texas Co., New York, übert. von: **Frank Winston Hall**, Port Arthur, V. St. A., *Regenerieren von Fullererde.* Die zu regenerierende Fullererde wird von dem bei der Kohlenwasserstofffölraffination absorbierten Asphalt mit einer Mischung von Gasoline u. A. befreit. (**Can. P. 258 226** vom 7/6. 1924, ausg. 16/2. 1926.) KAUSCH.

Exnerwerk A.-G., Königstein a. d. E., *Ölreinigungsapparat, insbesondere für dickflüssige Zylinder- und Motoröle.* Der App. nach dem Hauptpat. wird in der Weise weiter ausgebildet, daß die durch elektr. Widerstände beheizten Flächen, auf welche das von der Brause kommende Öl gelangt, aus einer Siebfläche bestehen, auf welche eine Metallrohrspirale aufgelegt ist, die zur Aufnahme der elektr. Widerstände dient. — Ferner ist die an die Ölzuleitung angeschlossene Brause mit einer kegelförmigen Verteilungsfläche verbunden, in welcher zwischen konzentr., aus unterbrochenen Ringstücken bestehenden Hemmungen schlitzförmig oder kreisförmig o. dgl. ausgebildete Durchtrittsöffnungen für das Öl vorgesehen sind. — Gegenüber der Vorr. des Hauptpat. wird eine bessere Heizwrkg. u. ein schnellerer Durchgang des Öles erzielt, so daß in derselben Zeit eine größere Ölmenge gereinigt werden kann. (**D. R. P. 427 667** Kl. 23a vom 5/12. 1924, ausg. 15/4. 1926. **Zus. zu D. R. P. 426 304; C. 1926. I. 3448.**) OELKER.

Texas Company, New York, übert. von: **Morris C. van Gundy** und **Howard Dimmig**, Port Arthur, Texas, *Schmiermittel.* Zur Herst. desselben erhitzt man eine Mischung von Ölsäure u. PbO auf etwa 520—525° F, hält sie auf dieser Temp., bis keine freie Säure mehr vorhanden ist u. versetzt das Prod. mit einem Mineralschmieröl. (**A. P. 1 594 762** vom 13/10. 1921, ausg. 3/8. 1926.) OELKER.

Mc Garvey Cline, Jacksonville, Florida, *Apparat zum Extrahieren von Harz und Terpentin aus Holz,* bestehend aus einer Retorte, der das fein zerteilte Holz zugeführt

u. in der es mit Wasserdampf behandelt wird, der vom Boden aus zugeführt wird. (**A. P. 1 589 837** vom 25/8. 1922, ausg. 22/6. 1926.) Kausch.

Mc Garvey Cline, Jacksonville, Florida, *Extraktion flüchtiger Öle aus festen Stoffen.* Man verwendet dabei Retorten mit einer Reihe übereinander fest angeordneter Platten u. einer diese umgebenden sich drehenden Glocke im Innern. (**A. P. 1 589 838** vom 24/8. 1923, ausg. 22/6. 1926.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Konservieren von Holz*, bestehend in der Verwendung von Cd-Verbb. — Diese beeinträchtigen die Lebenstätigkeit der holzzerstörenden Pilze stark u. vermögen deren Wachstum schon in geringer Konz. völlig zu hemmen. So wird z. B. die Ausbreitung des *Hausschwammes* u. des *Porenschwammes* verhindert, wenn man Holz mit einer Lsg. von 0,8 Teilen *m-aminobenzolsulfosaurem Cd* oder 0,5 Teilen $Cd(NO_3)_2$ oder 0,6 Teilen *Cd-Salicylat* in 100 Teilen W. imprägniert. (**D. R. P. 432 594** Kl. 38h vom 2/11. 1923, ausg. 7/8. 1926.) Schottländer.

Joseph F. Beattie, Hurley, New Mexico, *Motortreibmittel*, welches aus Gasolin besteht, das 0,35—2,1% Paraffin gel. enthält. (**A. P. 1 591 735** vom 11/11. 1925, ausg. 6/7. 1926.) Oelker.

General Motors Corporation, Detroit, übert. von: **Thomas Midgley, jr.** Dayton, Ohio, *Motortreibmittel*, welches aus einem fl. Brennstoff, z. B. Gasolin, einer Bleialkylverb., z. B. *Tetraäthylblei*, u. CCl_4 zusammengesetzt ist. — Durch den Zusatz der Pb-Verb. soll das Klopfen des Motors verhindert werden. (**A. P. 1 592 954** vom 19/5. 1923, ausg. 20/7. 1926.) Oelker.

Gulf Refining Company, Pittsburgh, Pa., übert. von: **Donald R. Stevens, Samuel P. Marley**, Pittburgh, und **William A. Gruse**, Wilkinsburg, Pa., V. St. A., *Verbesserung von Motortreibmitteln.* Man extrahiert ein $AlCl_3$ enthaltendes Material (Aluminiumchloridschlämme) mit einer brennbaren organ. Fl., wie z. B. Gasolin usw., u. setzt das so erhaltene Prod. bekannten Motorbrennstoffen zu. Das Verf. bezweckt, das Klopfen der Motoren zu verhüten. (**A. P. 1 593 040** vom 23/12. 1925, ausg. 20/7. 1926.) Oelker.

International Gas Power and Appliance Company, Long Beach, übert. von: **Ansel Stewart Wysong**, Los Angeles, Calif., *Brennstoff für Explosionsmotoren u. dgl.* Schwere KW-stofföle werden zusammen mit W. u. Luft zerstäubt u. nach Mischung mit Acetylen als Heizmitteln für die Motoren verwendet. (**Can. P. 257 027** vom 18/2. 1925, ausg. 5/1. 1926.) Oelker.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

H. Kast, *Die Explosion in Oppau am 21. September 1921 und die Tätigkeit der Chemisch-Technischen Reichsanstalt.* Eingehender Bericht über die Oppauer Ammonsulfatsalpeterexplosion u. die von der Chem.-Techn. Reichsanstalt zur Aufklärung der Ursache ausgeführten Verss. Nach einem Überblick über den Umfang der Explosion bespricht Vf. ausführlich die Fabrikation des Doppelsalzes aus dem Salzbrei nach dem „Spritzverf.“, sowie chem. u. physikal. Eigenschaften des Düngesalzes. Als Ursache der Explosion kommt mit großer Sicherheit nur die Auslösung durch einen Sprengschuß in Frage, nicht eine Selbstzersetzung des Salzes. Verss. ergaben teilweise explosive Zers. des Doppelsalzes bei besonderen Vers.-Bedingungen: starkem Einschluß des lockeren Salzes bei kräftiger Initialzündung. Die explosive Wrkg. pflanzt sich jedoch nur auf einen Teil des die Zündladung umgebenden Salzes fort. Bei besonders loser Schüttung konnte in einem Falle bei einer Ladedichte von 0,75 das Salz mit 100 g Sprengstoffladung (Pikrinsäure oder Ammonal) zur Explosion gebracht werden. Hierbei wirbelt nach Ansicht des Vfs. die Druckwelle das Salz auf u. bringt es so leichter zur Zers. In Analogie zu anderen explosionsfähigen Salzen ist das Doppelsalz (Nitrat: Sulfat = 54,8: 45,2) infolge seiner vom Vf. errechneten

positiven Zerfallswärme (+ 254 Kal/kg) u. seiner sprengtechn. Eigenschaften ebenfalls als explosionsfähig anzusehen. Auf Grund thermochem. Rechnung ergibt sich, daß exotherme Wärmetönung von Ammonnitrat-Ammonsulfatgemischen erst bei einem Gehalt von über 40% Nitrat auftritt. Die entwickelte Wärmemenge steigt sehr stark an bis zu einem Gehalt von 55% Nitrat, der annähernd dem des Doppelsalzes entspricht. Bei weiterer Steigerung des Nitratgehaltes tritt nur noch eine geringe Erhöhung der Wärmemenge ein. Die theoret. Berechnung der Energiewerte konnte prakt. durch Messung der Bleiblockausbauchungen verschiedener Gemische bestätigt werden. Die Detonationsgeschwindigkeit der Gemische mit hohem Nitratgehalt wurde größer (2800 m/sec) als die des reinen Nitrats (1900 m/sec) gefunden. Eine Empfindlichkeit gegen Schlag tritt erst bei Gemischen mit 60% Nitrat ein; beim Oppauer Salz (50 : 50) finden sich Anzeichen einer beginnenden Zersetzung durch den Schlag eines 20-kg-Gewichtes. An Hand einer Reihe von Verss. diskutiert Vf. die möglichen Entstehungsursachen der beiden am Explosionsherd gebildeten Sprengtrichter u. kommt hierbei erneut zu dem Ergebnis, daß ein Sprengschuß die Auslösung der Explosion bewirkt hat. Die Gutachten der Chem.-Techn. Reichsanstalt vertreten die Meinung, daß durch Einführung des neuen (Spritz-) Verf. kurz vor der Explosion ein in der physikal. Beschaffenheit anders geartetes, lockereres u. in der Krystallgröße ungleichmäßigeres Prod. anfiel, das zur Explosion gebracht werden konnte. Der wichtige, oft unbeachtete Einfluß der physikal. Eigenschaften eines Stoffes auf seine Explosionsfähigkeit wird besonders betont. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **20** u. **21**. Sonderbeilage. Berlin, Chem.-Techn. Reichsanstalt.) Kast.

Taylor Laboratories Inc., New York, übert. von: **Edwin Taylor**, Brooklyn, N. Y., *Rauchloses Pulver.* Man bildet eine Lsg. von Cellulosematerial (Baumwolle usw.), entfernt (durch Elektrolyse) die Lösungsmittelanteile u. nitriert die erhaltene Cellulose. (**A. P. 1 590 598** vom 11/3. 1920, ausg. 29/6. 1926.) Kausch.

Frederich Olsen, Dover, N. J., V. St. A., *Sprengstoff*, welcher aus 90—95% einer explosiven aromat. Nitroverb. (Trinitrotoluol) u. 10—5% Sägemehl o. dgl. zusammengesetzt ist. (**A. P. 1 593 136** vom 30/10. 1923, ausg. 20/7. 1926.) Oe.

Chemische Fabriken Kunheim & Co. A.-G., Berlin (Erfinder: **Hans Beck**, Berlin-Niederschöneweide), *Dauerreibflächen aus Metall für Sicherheitsstreichhölzer*, unter Verwendung von Metallen, dad. gek., daß dieselben unter Ausschluß der Metalle der seltenen Erden aus Metallen, Metallmischungen oder Metallegierungen bis zum Härtegrad 5 der Skala Moß u. amorphem P bestehen. — Außerdem können die Reibflächen noch andere härtende, die Reibung vergrößernde, füllende oder bindende Bestandteile, wie Sb, As, Si, B, Carbide, Quarz- u. Glasmehl usw. enthalten. — Die Entflammung der Zündhölzer erfolgt an diesen Reibflächen sehr leicht u. sicher. (**D. R. P. 431 299** Kl. 78b vom 15/11. 1925, ausg. 14/7. 1926.) Oelker.

Government of the United States, übert. von: **Louis Hendler**, Philadelphia, *Feuerwerkssätze u. dgl.*, welche aus Nitraten von Erdalkalimetallen (Sr, Ba usw.), Alkalinitraten, brennbaren Metallen (Mg, Al usw.), event. Calciumresinat u. einem Bindemittel (Gummiarabicum) bestehen. Beispielsweise wird eine Mischung aus 50% $(SrNO_3)_2$, 2% $SrCO_3$, 25% Mg, 15% Calciumresinat, 5% KNO_3 u. Gummi arabicum empfohlen. (**A. P. 1 593 721** vom 22/10. 1923, ausg. 27/7. 1926.) Oel.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

S. Hilpert und **E. Schlumberger**, *Über die Vorgänge bei der Chromgerbung.* Verss. an Gelatineplättchen in Cr-Lsgg. bei wechselnder $[H^{\cdot}]$ zeigen, daß die Gerbintensität dann ein Maximum ist, wenn das Prod. aus Cr- u. OH-Ionenkonz. ein Maximum ist. Die Moleküle von W. u. Gerbstoff k o n k u r r i e r e n um das Protein.

Je saurer die Lsg., desto größer ist die Menge Hydratwasser u. desto fester gebunden ist es. Daher ist die Cr-Gerbung, die im sauren Gebiet noch vor Erreichung des isoelektr. Punktes stattfindet, um so intensiver, je weiter man ins Alkal. vorrückt, wobei die Ausflockung des Cr eine Grenze setzt. Das Gerbungsoptimum liegt bei der $[H^{\cdot}]$ unmittelbar vor der Ausfällungsgrenze des Cr-Salzes. Als Durchgerbungsgrad wird die beim Kochen nicht in Lsg. gegangene Gelatine, ausgedrückt in $^0/_0$ der angewandten Menge, bezeichnet, u. nephelometr. oder durch die Schaumhöhe bestimmt. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 637—40. Collegium **1926**. 349—56. Berlin.) GERNGROSS.

A. Deforge, *Der p_H-Wert der Einbadchrombrühen.* Physikalisch-chem. Erklärung der Hydrolyse u. des p_H bei Cr-Brühen. Einfluß von Verdünnung, Säure-, Alkali- u. Neutralsalzzusatz auf Hydrolyse u. p_H der Cr-Brühen. (Halle aux cuirs **1926**. 199 bis 205.) RIESS.

J. E. Weißberg, *Zur Sohlledergerbung.* Die Frage des sparsamen Rohstoffverbrauchs bedingt die Feststellung von Verbrauchsnormen, insbesondere für Gerbstoffe bei der Herst. eines Leders, das den heutigen Ansprüchen ganz genügt. Durch die Säurebildung in den Gerbbrühen durch Gärung wird wertvoller Gerbstoff zerstört (bei langsamer Gerbung 30—35$^0/_0$). Für die Quellung ist der aktuelle Säuregehalt (p_H) u. für die Entkälkung der Gesamtsäuregehalt maßgebend. Zu Anfang der Gerbung muß der aktuelle Säuregehalt mit steigender Gerbstoffkonz. zunehmen, um ein Zurückgehen der Quellung zu verhindern. Es ist sehr wahrscheinlich wirtschaftlicher, den Gerbstoff als solchen zu erhalten u. die Säure zuzusetzen. Die Durchführung der Kontrolle der Wirtschaftlichkeit setzt eine vollständige Entkälkung der Blöße vor ihrem Einbringen in die Farben voraus; eine entkälkte Blöße im isoelektr. Punkt zeigt selbst beim Einbringen in starke Brühen kein Narbenziehen oder Totgerbung. (Gerber **52**. 143—45. Taganrog, Staatl. Lederfabrik.) RIESS.

Cesare Schiaparelli und **Carlo Avenati-Bassi**, *Über das Verbindungsvermögen der kollagenen Proteine der Haut mit verschiedenen vegetabilischen Gerbstoffen.* (Turin, Labor. di Chimica delle „Concerie Italiane Riunite"). Unter gleichen Bedingungen ordnet sich bei Gerbverss. das Rendement in der Reihenfolge: Sulfitierter Quebracho; Sumach; Tannin. puriss. Kahlbaum. Mit letzterem zeigt die Haut die größte Schwellung. Die Best. der Tg. (SCHIAPARELLI u. COREGGIO, Le Cuir Technique **17**. 68; C. **1926**. I. 1344) u. der Wasserbeständigkeit nach FAHRION geben übereinstimmende Ergebnisse. Die höchsten Werte geben E i c h e, dann nacheinander Quebracho, Summach, Kastanie, Mirabolane. Demnach haben die Protokatechugerbstoffe stärkere Wrkg. als die Pyrogallolgerbstoffe. (Bollet. Industria delle Pelli **4**. 134—45.) GERN.

Enrico Simoncini, *Bestimmung der Erweichungskraft von Weichmitteln.* Während früher als Weichmittel Hundekot verwendet wurde, gebraucht man heute in immer stärkerem Maße Mischungen eines inerten Körpers mit Pankreasferment u. Ammonsalzen in schwankendem Verhältnis. Bei ihrer Einw. auf tierische Haut wirken sie zers. auf das hochkomplizierte Mol. u. B. einfacherer Moll., wie Albumosen, Peptone, Polipeptide, Aminosäuren usw. Alle enthalten eine sich gegenseitig absättigende Säuregruppe (COOH) u. eine bas. Gruppe (NH_2) u. reagieren neutral gegen Indicatoren. Auf Zusatz von Formaldehyd geht die NH_2-Gruppe in die $N{=}CH_2$-Gruppe über, wodurch saure Rk. gegen Phenolphthalein auftritt gemäß der Gleichung:

$$R{<}^{NH_2}_{COOH} \longrightarrow R{<}^{NH_3}_{COO} + HCOH = R{<}^{N=CH_2}_{COOH} + H_2O.$$

Titriert man mit $^1/_{10}$-n. NaOH, so kann man die gebildete Säure bestimmen. Die verbrauchten ccm Lauge geben ein Bild von der Wirksamkeit des Weichmittels. Die Bestst. führt man am besten aus mit einer sterilen 1$^0/_0$ig. Lsg. von Gelatine (Goldsiegel) von p_H 7,5—8,0. Man benutzt 100 ccm Lsg. u. setzt 0,1 g Weichmittel zu u. läßt bei 38—40^0 15, 30, 60, 180, 300 Min. stehen. Nach der angegebenen Zeit

versetzt man mit 10 ccm 20%ig. HCOH u. titriert gegen neutrale Phenolphthaleinlsg. In 3 Tabellen die mit 6 verschiedenen Weichmitteln erzielten Resultate. (Bollet. Industria delle Pelli **4**. 208—12. Neapel.) Grimme.

L. Meunier, **P. Chambard** und **P. Berthet**, *Über die Veränderung der Nähfäden aus Cellulose durch die Wirkung der in den Ledern enthaltenen Säuren.* Bekanntlich sind tier. Fasern gegen Säuren sehr viel beständiger als pflanzliche Fasern. Es hatte sich gezeigt, daß bei mit H_2SO_4 geschwellten Sohlledern die Nähfäden aus Cellulose korrodiert wurden. Vff. untersuchten deshalb die Einw. verschiedener Säuren wechselnder Verdünnung auf die Zerreißfestigkeit von reinen Leinenfäden. Die Leinenfäden wurden 20 Minuten mit 5%ig. Sodalsg. behandelt, gewaschen u. getrocknet; dann wurden sie mit der Säure behandelt, getrocknet u. 20 oder 26 Stdn. bei 100° aufbewahrt; vor der Best. der Reißfestigkeit wurden sie 2 Stdn. über 50%ig. H_2SO_4 belassen. Bei weiteren Verss. wurde der Säure etwas Kastanienextrakt zugesetzt. Es zeigt sich, daß die Korrossion weitgehend von der Natur der Säure u. dem p_H-Wert abhängt. Die Salzsäure wirkt am stärksten ein; Schwefelsäure etwas weniger; noch n./500 Lsgg. dieser Säuren haben stark korrosive Wrkg. Die Essigsäure scheint nicht gefährlich in den in Ledern vorkommenden Konzz. Für die Best. der freien Säure im Leder in dieser Hinsicht ist nur die Methode von Procter u. Searl geeignet. (Le Cuir Technique **18**. 326—30.) Riess.

P. Huc, *Anthydrol colloidal* stellt eine feine Emulsion dar, mit der man Leder wiederholt einreibt, um sie vollkommen undurchlässig zu machen. (Halle aux cuirs **1926**. 206—08.) Riess.

Harold G. Turley, *Eine chemisch-histologische Studie über Lederfabrikation.* I. Teil. *Struktur und Eigenschaften von frisch gehäuteter Rindshaut.* Eingehende, durch 21 prachtvolle Mikrophotogramme illustrierte histolog. Unters. der einzelnen Schichten u. Elemente einer frischen Rindshaut unter Erläuterung der verwandten Technik u. Färbemethoden. Die Bindegewebsfibrillen haben beiläufig eine Dicke von 5 μ, sind nicht rund, sondern zeigen im Querschnitt ein Polygon von 3—5 Seiten. Etwa 35 Fibrillen bilden eine Faser von 23—25 μ, etwa 15 Fasern ein Bündel von 100 bis 180 μ. Im Gegensatz zu Küntzel (Collegium **1923**. 119; C. **1923**. IV. 268) wird die Existenz einer hyalinen Schicht bei kalkgeäscherter u. enthaarter Rindshaut bewiesen u. färber. demonstriert. Sie ähnelt eher dem epithelealen Gewebe, als dem kollagenen Bindegewebe. Das „areolare Gewebe“ (nach Seymour-Jones, Journ. Soc. Leather Trades' Chemists **2**. 203 [1918]; **7**. 461 [1923] „Faser-Sarkolemm“, vgl. auch Kaye u. Jordan Lloyd, Proc. Royal Soc. London. Serie B. **96**. 316 [1924]; C. **1925**. I. 1552), welches vor allem im Corium major, nicht im Corium minor vorkommt, umhüllt die ganzen Faserbündel, aber nicht lückenlos, sondern Maschen freilassend; es besteht selber aus feinsten Fäserchen. Mit der Bielschowskyschen Färbemethode werden im formaldehyd-fixierten Gewebe die kollagenen Fasern braun gefärbt, während die areolaren Scheiden ungefärbt u. als zarte Hüllen in einigem Abstand von den Faserbündeln erscheinen. Sie sind demnach bei aller Ähnlichkeit mit dem *Kollagen* von ihm auch chem. etwas verschieden. Es wird erwogen, ob die größere Widerstandskraft der Oberfläche des Bindegewebes (Wilson u. Gallun, Ind. and Engin. Chem. **15**. 267. 1923; C. **1924**. I. 2050) nicht durch dieses umhüllende Gewebe veranlaßt sei. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **21**. 117—56. New York, Labor. of Biolog. Chem., Columbia University.) Gerngross.

Chemische Fabriken Dr. Kurt Albert G. m. b. H., Amöneburg b. Biebrich a. Rh. (Erfinder: **Wilhelm Ackermann**, Wiesbaden), *Verfahren zum Gerben tierischer Häute* durch Behandeln von Hautblößen oder unenthaarten Fellen mit Lsgg. von Kondensationsprodd. aus Phenolen u. Aldehyden oder Ketonen oder Gemischen beider Körperklassen in leicht flüchtigen organ. Lösungsmm., wie A., 1. dad. gek., daß man die so

vorgegerbten Blößen oder Felle kürzere oder längere Zeit mit W. nachbehandelt. — 2. dad. gek., daß die Nachbehandlung mit W. oder anderen Fll. unmittelbar an den eigentlichen Gerbvorgang angeschlossen wird. — 3. dad. gek., daß man einen Teil des W. der Gerbstofflsg. schon von vornherein zusetzt. — Die schädigende Wrkg. der organ. Lösungsmm. auf die Häute u. Felle wird durch die Nachbehandlung mit W. völlig aufgehoben; ebenfalls wenn man von vornherein ein mit W. verd. organ. Lösungsm., wie wss. A., anwendet. Es lassen sich so nicht nur Hautblößen in Leder umwandeln, sondern auch Felle zu Pelzen gerben. Da sich die Lsgg. der harzartigen Kondensationsprodd. mit Anilinfarbstoffen mischen lassen, ist auch eine gleichzeitige Gerbung u. Färbung möglich. Z. B. wird, gegebenenfalls durch Behandlung mit A. entwässerte, *Ziegenhautblöße* in eine aus 96%ig. denaturiertem A. u. einem in W. unl., öligen *Kondensationsprod.* aus *Kresol* u. *CH_2O* hergestellte Lsg. gelegt u. einige Zeit darin gelassen. Dann taucht man das entstandene *Leder* sofort in W. u. läßt es einige Zeit in diesem liegen. Hierauf wird das Leder in üblicher Weise weiterverarbeitet. — Analog verfährt man bei der Gerbung von *Rinderhautblöße* mit einer Lsg. eines festen, aus *Kresol* u. *Aceton* gewonnenen *Kondensationsprod.* in CH_3OH, — bezw. von *Ziegenblöße* mit einer Lsg. eines *Kondensationsprod.* aus *Phenol, Aceton* u. *CH_2O* in denaturiertem A. oder CH_3OH. — Gerbt man *Ziegenblöße* mit einer Lsg. eines öligen, in W. unl. *Kondensationsprod.* aus *Phenol* u. *CH_2O* in CH_3OH oder denaturiertem A., der 0,2% *Rhodulinorange TN* zugesetzt sind, so wird die Haut gleichzeitig angefärbt. (**D. R. P. 432 051** Kl. 28a vom 29/5. 1924, ausg. 7/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Äschern bezw. Enthaaren und Entwollen von Häuten und Fellen,* dad. gek., daß man einem CaO-Äscher NH_4-Salze zusetzt, derart, daß der Gehalt an diesen etwa 1,5%, zweckmäßig weniger, beträgt. — Bei dem Verf. wird das Haar völlig erhalten, die Enthaarungssalze lassen sich leicht entfernen, u. es werden auch für Farbleder geeignete, rein weiße Blößen erzielt. Gesundheitsschädigende Wrkgg. für die Arbeiter, sowie die B. übelriechender u. schädigender Abwässer werden vermieden, wodurch teuere Kläranlagen gespart werden. Die Abwässer lassen sich sogar als *Düngemittel* verwenden. Z. B. wird ausreichend geweichte *Rohhaut* in eine 1,2% CaO u. 0,3—0,6% NH_4HCO_3 bezw. $(NH_4)_2SO_4$ enthaltende Äscherfl. gebracht, in der die Häute u. Felle bis zu guter Haarlässigkeit bleiben. Die Äscherfl. kann für die nächste Menge der Häute im üblichen Kreislauf weiterverwendet werden. Nach der Enthaarung kann nach Bedarf nachgeäschert werden. Das Äschern erfolgt zweckmäßig bei 18—22°. Das NH_4HCO_3 läßt sich durch andere NH_4-Salze wie NH_4-Phosphat,, ersetzen. (**D. R. P. 432 282** Kl. 28a vom 8/2. 1924, ausg. 2/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Max Bergmann, Eugen Immendörfer und **Alice Immendörfer**, Dresden, *Verfahren zum Äschern von Häuten und Fellen,* gek. durch die Verwendung von H_2S oder seinen Salzen neben organ. N-haltigen Verbb. — Durch den Zusatz der N-haltigen organ. Verbb., die neben äschernden Eigenschaften ein gutes Netzvermögen besitzen, kann die faserschädigende Wrkg. des Na_2S zum Verschwinden gebracht werden, da die anzuwendende Menge des Na_2S wesentlich geringer ist als bei den sonst üblichen Äschern. Man legt z. B. die gut geweichten *Felle* in eine Lsg. von 50 g Na_2S krystallisiert u. 500 g *Harnstoff* in 20 l W. Bei öfterem Wenden sind die Felle nach 2—3 Tagen genügend haarlässig, ohne daß die Haare angegriffen sind. Die 500 g Harnstoff können mit demselben Erfolge durch 2 l *Pyridin* ersetzt werden. — Die organ. N-haltigen Verbb. lassen sich bei Verwendung von *Sulfiden* des *NH_4* durch wss. *NH_3* ersetzen. Zum Entwollen von *Schaffellen* verwendet man z. B. eine mit W. verd. $(NH_4)_2S$ u. wss. NH_3, D. 0,910 enthaltende Äscherfl. Die Temp. wird während des Äscherns auf 25° gehalten. (**D. R. P. 432 686** Kl. 28a vom 20/9. 1923, ausg. 7/8. 1926. **E. P. 222 121** vom 16/9. 1924, Auszug veröff. 12/11. 1924. **F. P. 585 535** vom 10/9. 1924, ausg. 3/3. 1925. D. Prior. 19/9. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Gerben tierischer Häute*, dad. gek., daß man in Abänderung des D. R. P. 420648 an Stelle der aus fossilen Stoffen durch Oxydation hergestellten Gerbstoffe Prodd., die durch Einw. von Oxydationsmitteln, wie HNO_3 oder nitrosen Gasen, auf verkohlte pflanzliche Stoffe, wie *Holzkohle*, erhalten werden, zusammen mit beliebigen vegetabil. Gerbstoffen verwendet. — Z. B. wird eine 20%ig. Lsg. des durch Oxydation von *Holzkohle* mit HNO_3 erhaltenen *Gerbstoffes* mit *sulfitiertem Quebrachoextrakt* von 20° Be' gemischt. In die mit W. verd. Gerblsg. legt man entkalkte Blöße, die in 8—12 Tagen ausgegerbt wird. Man erhält nach üblicher Zurichtung ein volles, hellbraunes Leder. (**D. R. P. 432 687** Kl. 28a vom 18/9. 1924, ausg. 11/8. 1926. **Zus. zu D. R. P. 420648; C. 1926. I. 2278.**) SCHOTTL.

Ludwig Fischel, Wien, *Verfahren zum Gerben von Häuten und Fellen bezw. Pelzen*, durch Weißgerbung unter Mitverwendung von Formaldehyd, dad. gek., daß die Häute, Felle bezw. Pelze vor, während oder nach der Gerbung der Einw. einer CH_2O-Lsg. von mindestens 10%, vorzugsweise 50—100%, berechnet auf den zur Einw. kommenden mineral. Gerbstoff, ausgesetzt werden. — Z. B. wird *Lammfell* nach dem üblichen Zurichten mit Alaun u. NaCl unter Zusatz von mindestens 10% *CH_2O* gegerbt. Das Prod. erhält eine mindestens 5-mal solange Gebrauchsdauer, als gewöhnliches Glaceleder. — *Schaffelle*, deren Wolle nur soweit geschoren wird, daß eine plüsch- oder samtähnliche Haardecke bleibt, werden der üblichen *Alaungerbung* unterworfen u. vor, während oder nach der Gerbung mit 50% *CH_2O*, berechnet auf die Menge des mineral. Gerbmittels, behandelt. Infolge der festigenden Wrkg. des CH_2O bleiben die Haare fest in der Haut sitzen, so daß sie sich auch beim üblichen Bearbeiten der Felle, von der Fleischseite aus mit Bimsstein, nicht lockern. Die Felle können dann auf der Fleischseite in bekannter Weise mit Erdfarben gefärbt oder lackiert u. sonstwie zugerichtet werden. Bei der Verarbeitung des Prod. auf *Schuhe, Oberkleider, hygien. Binden* oder *Bandagen* ersetzt die plüschartige Haardecke das Futter, so daß die Erzeugnisse die Wärme besser halten. — Will man *Rinds-* oder *Büffelhäute* auf *Sohlenleder* oder *Treibriemen* verarbeiten, so muß die Menge des *CH_2O* bei, vor oder nach der *Alaungerbung* auf 100% erhöht werden. Hierauf wird das Leder mit Harz u. Tonerdeseife imprägniert. Die so gewonnenen Sohlen u. Treibriemen sind wesentlich leichter u. haltbarer als die durch vegetabil. Gerbung dargestellten. (**Oe. P. 99 202** vom 3/9. 1924, ausg. 10/2. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Otto Walter, Sarstedt, Hannover, *Verfahren zum Imprägnieren von Leder.* Chrom- oder lohgares Rohleder wird mit Lsgg. von Kolloiden, wie Leim, Gelatine, Agar-Agar, Celluloid oder Kautschuk, mit oder ohne Zusatz von CH_2O, imprägniert, abtropfen gelassen, einige Zeit gelagert u. alsdann in einem Streckrahmen solange gestreckt, bis es sich weder in die Länge, noch in die Breite verzieht. — Das Strecken kann bei 25—40° erfolgen. — Gegebenenfalls kann das aus dem Streckrahmen entnommene Leder noch einer Nachimprägnierung unterworfen werden. — Z. B. wird Leimgallerte bei 65—70° in W. gel. u. mit 10%ig. CH_2O-Lsg. versetzt. In diese Lsg. wird das Leder unter Einblasen von 60—70° h. Luft getaucht. Nach der Imprägnierung läßt man die gegerbten Häute abtropfen, packt sie schichtenweise zu je 10 aufeinander u. läßt sie so 24 Stdn. liegen. Nach Ablauf dieser Frist haben sich die Kolloide mit den Hautfasern verbunden. Das Leder wird alsdann allmählich im Streckrahmen um 10% seiner ursprünglichen Länge gedehnt u. im Streckrahmen auf ca. 40° erwärmt u. solange getrocknet, bis es sich außerhalb des Spannrahmens nicht mehr verzieht. Es eignet sich zur Herst. von *Treibriemen, Sohlen, Kolbenringen* u. *Wasserpumpenmanschetten.* Zur Verarbeitung auf Stiefelsohlen wird es nach beendeter Spannung mit einer dickfl. Lsg. von Kolophonium in Leinöl u. Fichtenteeröl, die mit Bzl. oder Bzn. verd. ist, bei 25—30° bis zur völligen Sättigung der Haut nachbehandelt u. nach dem Trocknen durch Glätten u. Stoßen zugerichtet. (**E. P. 229 501** vom 6/3. 1924, ausg. 19/3. 1925. **A. P. 1 582 495** vom 2/6. 1924, ausg. 27/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Webster E. Byron Baker, York Haven, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung eines Gerbmittels aus Sulfitcelluloseablauge.* Die nahezu sd. rohe Ablauge wird sorgfältig filtriert u. sofort durch eine Düse in Luft verstäubt, alsdann die zerstäubte Fl. gesammelt, bei 80—85° mit soviel Erdalkalioxyd versetzt, daß die freie SO_2 als Erdalkalisulfit gebunden wird u. die p_H der Lauge = 9 beträgt, die bas. Fl. filtriert, konz., die konz. Lauge unterhalb 40° mit H_2SO_4 32—35° Bé. bis zur schwach sauren Rk. versetzt u. von den unl. Bestandteilen durch Filtration befreit. — Man erhält so eine *Gerblsg.* von ca. 30—35° Bé., die für sich oder mit anderen Gerbstoffen zum Gerben tier. Häute Verwendung finden kann. — Die Sulfitablauge kann nach dem Vernebeln u. vor der Neutralisation mit Erdalkalioxyd einer teilweisen *Gärung* nach bekannten Methoden unterworfen werden, um die vergärbaren Zucker in *A.* umzuwandeln. (**A. P. 1592062** vom 25/2. 1922, ausg. 13/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

H. C. Moore, **W. B. Combs** und **C. D. Dahle**, *Über den Zusammenhang zwischen der Goldzahl einer Gelatine und ihrer Verwendbarkeit für die Herstellung von „Ice Cream".* Zwischen Goldzahl, p_H-Wert, Aschegehalt, Feuchtigkeit, Quellvermögen, Viscosität usw. einer Gelatine besteht kein einfacher Zusammenhang. (Div. of dairy husbandry **8**. 500—11. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 574. St. Paul, Univ. of Minnesota. Ref. REITSTÖTTER.) OPPENHEIMER.

J. Hausner, *Aktivin, ein neuer Hilfsstoff in der Klebemittelindustrie.* (Pharm. Zentralhalle **67**. 115—116. Oberlößnitz. — C. **1926**. I. 316.) ROJAHN.

—, *Ölkitte und ihre Herstellung.* Zus. der Ölkitte u. die Herst. der verschiedenen Arten wie Glaserkitt, Spachtel-, Maschinen- u. Dichtungskitte, Dampfröhren- u. wasserdichte Kitte, Bleimennigeöl- u. Diamantölkitt werden besprochen. (Farbe u. Lack **1926**. 383—84.) BRAUNS.

—, *Normen über tierischen Leim.* Es werden die Lieferbedingungen für Leim, die verschiedenen Sorten u. Handelsformen u. seine Verpackung, die Eigenschaften, wie Farbe, Aussehen der Bruchfläche, Flockenbildung, Blasenbildung, fremde Beimengungen, Säure- u. Alkaligehalt, Fettfreiheit, Wassergehalt u. Quellfähigkeit, die Bemusterung für die Bestellung, Probenahme bei Beanstandungen u. das Prüfverf. besprochen. (Ztschr. f. ges. Textilind. **29**. 374—76. 389—90.) BRAUNS.

William E. Malm, Cleveland, Ohio, *Buchbinderleim*, der beim Altwerden weiß wird, bestehend aus Dextrin, Glucose u. einer gesätt. Lsg. von hygroskop. Chloriden ($CaCl_2$, $MgCl_2$). (**A. P. 1584113** vom 17/5. 1920, ausg. 11/5. 1926.) KAUSCH.

René Moritz, Frankreich, *Ossein und Gelatine.* Knochen werden entfettet, sehr fein gepulvert, so daß sie in wenigen Minuten vor der Überführung in Ossein oder nachher gereinigt, entfärbt u. völlig entfettet werden können u. alsdann mit einer geringen Menge Säure als Katalysator behandelt. Schließlich wird das Ossein abfiltriert u. mit W. bis zur Neutralität ausgewaschen. (**F. P. 606566** vom 24/2. 1925, ausg. 16/6. 1926.) KAUSCH.

L. Bierling, Dresden, *Herstellung von Gelatine.* Leimhaltiges Leder, Knochen usw. werden in von Dampf beheizten röhrenförmigen App. ausgeschmolzen, ohne daß der Dampf mit dem Extraktionsgut in Berührung gebracht wird. (**E. P. 251523** vom 13/10. 1925, ausg. 7/7. 1926.) THIEL.

Eberhard Meyer, Troisdorf b. Köln a. Rh., und **Walther Claasen**, Köln a. Rh., *Herstellung eines elastisch bleibenden und wasserunempfindlichen Klebemittels* nach D. R. P. 428058, dad. gek., daß als Klebemittel für Gewebe, Textilien, Papier, Pappe, Holz, Gummi, Ledergegenstände usw. in fl. Lösungsmm. gel. Massen aus Cellulosederivv. u. Kautschuk oder kautschukartigen Substanzen unter Zusatz von Estern des Tetrahydronaphthols als gemeinsame nicht flüchtige Lösungsmm. verwendet werden.

(**D. R. P. 429 737** Kl. 22i vom 13/8. 1924, ausg. 2/6. 1926. **Zus. zu D. R. P. 428 058; C. 1926. II. 845.**) KAUSCH.

Sefton Manufacturing Corporation, Chicago, übert. von: **Max Hoge**, Chicago, Ill., V. St. A., *Klebmittel*, welches aus 36 Tln. Leim, 30 Tln. W., 9 Tln. Essigsäure, 10 Tln. Methylalkohol, 24 Tln. CCl_4, 12 Tln. Bzl., 4 Tln. Glycerin u. 5 Tln. Leinöl zusammengesetzt ist. — Das Mittel ist besonders zum Verbinden von paraffinierten oder gefirnißten Flächen geeignet. (**A. P. 1 594 522** vom 17/3. 1922, ausg. 3/8. 1926.) OELKER.

Mc Laurin-Jones Co., Brookfield, übert. von: **Erskine D. Lord**, Cambridge, *Klebmittel.* Das Klebmittel ist wasserfest u. besteht aus einer schmelzbaren Mischung von Fettsäurepech u. geringen Zusätzen von Wachs, Asphalt, Paraffin. (**Can. P. 255 005** vom 8/9. 1924, ausg. 27/10. 1925.) THIEL.

Nicholas C. Amen, Kausas, V. St. A., *Klebmittel für Gewebe.* Er besteht aus 18$^0/_0$ Nitrocellulose, 45$^0/_0$ Bzl., 37$^0/_0$ Methylaceton u. gegebenenfalls einer kleinen Menge Butylacetat. (**Can. P. 257 708** vom 8/6. 1925, ausg. 2/2. 1926.) THIEL.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: **W. C. Geer**, Akron, V. St. A., *Klebstoff.* Kautschuk wird mit Sulfoverbb. vom Typ $R\text{-}SO_2\text{-}X$, worin R ein organisches Radikal u. X eine OH-Gruppe oder Cl darstellt, behandelt. Dazu werden Weichhaltungsmittel wie Holzöl, Ricinusöl, Canadabalsam o. dgl. u. gegebenenfalls auch Schellack, o. dgl. zugefügt; man kann auch noch kleine Menge organ. N-Verbb. zumischen. (**E. P. 247 136** vom 9/4. 1925, Auszug veröff. 8/4. 1926. Prior. 9/2. 1925.) TH.

Ribert Arnot, Watford, *Kitt.* Ein noch fl. Kondensationsprod. wird mit fl. oder Kaltleim vermengt. (**Can. P. 256 883** vom 4/9. 1924, ausg. 5/1. 1926.) THIEL.

XXIV. Photographie.

J. Risler, *Das synthetische Harz.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 782; C. **1926**. I. 1055.) Vf. weist darauf hin, daß mit Safranin gefärbtes synthet. Harz als Rotfilter für Dunkelkammerbeleuchtung sehr brauchbar ist. Das Filter ist in hohem Maße durchlässig für rote Strahlung u. lichtbeständig. (Bull. Soc. franç. Photographie [3] **13**. 101—02.) KELLERMANN.

Emery Huse und **C. E. Meulendyke**, *Die spektrale Empfindlichkeit des Silberjodids und der Mischungen von Silberjodid und Silberbromid.* Die üblichen AgBr-Platten enthalten 1—10$^0/_0$ AgJ; die Farbe u. die spektrale Empfindlichkeit hängen von diesem AgJ-Gehalt stark ab. Die Absorptionskurve verschiebt sich mit steigendem AgJ-Gehalt nach längeren Wellenlängen, die spektrale Empfindlichkeit tut das gleiche. Diese Verschiebung wird bis zu einem Gehalt von 30—40$^0/_0$ beobachtet. Von da ab tritt AgJ nicht mehr in das Krystallgitter von AgBr ein, sondern krystallisiert allein. Von den verschiedenen Mischungen werden Spektrogramme mit einem neutralen Graukeil aufgenommen; bei 440 $\mu\mu$ zeigt sich eine scharfe Empfindlichkeitsgrenze des AgJ, die erstmalig bei einem Gehalt der Emulsion an AgJ von 32$^0/_0$ auftritt. (Photogr. Journ. **66**. 306—09.) KELLERMANN.

George L. Keenan, *Substanzen, die die photographische Platte im Dunkeln beeinflussen.* Nach einer ausführlichen Darlegung der Geschichte der Photechie, beschreibt Vf. seine Verss., die hauptsächlich mit pflanzlichem u. anderem organ. Material ausgeführt wurden u. die Auffassung bestätigen, daß H_2O_2 das wirksame Agens ist. (Chem. Rev. **3**. 95—108.) KELLERMANN.

R. B. Wilsey und **H. A. Pritchard**, *Ein Vergleich der Expositionen mit Röntgenstrahlen und mit weißem Licht in bezug auf die photographische Sensitometrie.* Sensitometr. Messungen werden mit Diapositiv-, Röntgenstrahl- u. gewöhnlichen Negativplatten gemacht. Die bei der Röntgenstrahlbelichtung erhaltene Charakteristik hat die übliche S-förmige Gestalt. Das Maximum der Schwärzung ist für beide Lichtarten gleich, es entspricht dem gesamten zur Verfügung stehenden Ag. Bei allen drei

Emulsionen ist die Änderung des Entwicklungsgrades mit der Exposition für Röntgenstrahlen größer als für weißes Licht, auch der maximale Entwicklungsgrad ist bei Röntgenstrahlen größer. Umkehrung infolge Überlichtung wird bei beiden Lichtarten gefunden; sie läßt sich nur bei teilweiser Entwicklung sichtbar machen u. verschwinden bei vollständiger Entwicklung. (Journ. Opt. Soc. America **12**. 661—89.) K.

A. Lumiére, **L. Lumiére** und **A. Seyewetz**, *Über ein Verfahren zur Verstärkung von photographischen Bildern durch Färben des Silbers.* (Vgl. Rev. Française Photographie **7**. 1; C. **1926**. I. 2768.) Das Beizen erfolgt mit folgender Lsg.: 1000 g W., 40 g $CuSO_4$, 20 g NH_4SCN, 60 g $K_3C_6H_5O_7$, 30 ccm Eg. Die Beize dauert 3—4 Min., es wird 10 Min. gewaschen, dann 15 Min. in dem Gemisch der Farbstofflsgg., die auf 100 Tl. W. einen Teil einer 1%ig. essigsauren Lsg. enthalten. Das Gemisch besteht aus 287 ccm Methylenblau, 333 ccm Rhodamin- u. 380 ccm Phosphin M-Lsg. Das verstärkte Bild kann abgeschwächt oder in seinen ursprünglichen Zustand zurückgeführt werden durch Behandeln mit einer Lsg. von 1 g $KMnO_4$ u. 5 g H_2SO_4 in 1000 ccm W. (Bull. Soc. franç. Photographie [3] **13**. 5—8.) KELLERMANN.

Osamu Masaki, *Der Effekt der Evakuierung auf die Empfindlichkeit der photographischen Platte.* Vf. untersucht die Frage, ob die Entfernung der absorbierten Gase aus der photograph. Schicht eine Schwärzung ohne Belichtung hervorruft. Die Verss. ergaben ein negatives Resultat, lediglich bei sehr langer Entwicklung im roten Licht wird eine Verminderung des Schleiers bei der evakuierten Platte wahrgenommen. Wohl aber hat das Evakuieren einen Einfluß auf das durch Licht entstehende Bild. Bei vorhergehender Evakuierung steigt die Empfindlichkeit der Platte, der Schwellenwert nimmt ab, γ nimmt zu. Von dieser Regel macht nur eine panchromat. Platte eine Ausnahme. Allgemein gilt, daß je geringer der Druck ist, um so kleiner der Schwellenwert u. um so größer die Gradation wird. Bei langer Exposition mit wenig wirksamem Licht wird gefunden, daß durch Evakuieren die Empfindlichkeit geringer wird, γ dagegen steigt, so daß sich die Kurven der evakuierten u. der nicht behandelten Platte schneiden. Vergleichsverss., wo in einem Exsiccator nur die Feuchtigkeit aus den Platten entfernt wird, zeigen, daß trockene Platten einen geringeren Schwellenwert haben als feuchte u. daß γ etwas größer ist. Der Effekt des Evakuierens besteht also in der Hauptsache aus einer Trocknung. Die Wrkg. ist bei gering empfindlichen Platten größer als bei hochempfindlichen. (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto Serie A **9**. 285—302.) KELLERMANN.

T. Thorne Baker und **W. A. Balmain**, *Die Beziehung zwischen der Farbempfindlichkeit und der Gradation einer photographischen Platte.* Allgemein wird angenommen, daß mit der Änderung der Wellenlänge sich die Gradation γ ändert. Vf. fand indessen, daß bei Verwendung eines einzigen Ag-Halogenids im Bereich von 1,8 bis 7000 Å γ von λ unabhängig ist. Die Unterss. wurden mit einem Quarzspektrographen, der 5714 Linien/cm hat, ausgeführt; die Verteilung des Spektrum war den Wellenlängen streng proportional. Der App. war so eingerichtet, daß sensitometr. Aufnahmen zwischen 2000 u. 8000 Å. gemacht werden konnten. Die Entw. erfolgte unter genau gleichen Bedingungen, dabei wurden zwei verschiedene Entwicklungszeiten angewendet. Die Emulsionen bestanden entweder aus reinem AgBr oder hatten einen Zusatz von 2% AgJ. Die reinen Emulsionen hatten gleiches γ_∞ für alle Wellenlängen im Ultraviolett, Violett u. Blaugrün. Bei den jodidhaltigen Emulsionen war γ_∞ im Ultraviolett konstant, der Wert für Blaugrün war kleiner. Sensibilisierte Platten geben für die Wellenlängen, für die sie normalempfindlich sind, unverändertes γ; im sensibilisierten Bereich erfolgte starke Änderung. Diese Feststellung ist deshalb wichtig, weil es bei der Farbenphotographie darauf ankommt, die Gradationen der Teilbilder einander anzupassen. (Photogr. Journ. **66**. 299—304.) KELLERMANN.

S. E. Sheppard, *Der Einfluß der Konzentration des Sensibilisators auf die Plattenempfindlichkeit, mit einer Bemerkung über die Scheierkorrektion.* Vf. setzt steigende

Mengen von *Allylthioharnstoff* zu der untersuchten Platte u. bestimmt die Empfindlichkeit. Bei dem Verhältnis 0,0146 g Allylthioharnstoff: 100 g Halogen-Ag wird ein Maximum der Empfindlichkeit festgestellt. Die Korrektion für den Scheier bei Sensitometeraufnahmen ist mit Schwierigkeiten verbunden, weil der Scheier sich an wenig belichteten Stellen schneller ausbildet als an den stark belichteten; bei stärkeren Expositionen verschwindet der Einfluß. (Photogr. Journ. **66**. 399—409.) KELLERM.

C. E. K. Mees, *Die Farbenempfindlichkeit von photographischem Material.* Frisch gefälltes AgJ ist hellgelb gefärbt u. absorbiert fast vollständig im Blau, Violett u. Ultraviolett. Bei der Daguerrotypie entsteht verschieden gefärbtes AgJ, dessen Empfindlichkeit von seinen opt. Eigenschaften abhängt. Wenn AgJ zusammen mit AgBr niedergeschlagen wird, haben die Krystalle die Form des AgBr, AgJ ist in das Krystallgitter eingetreten; die Krystalle sind viel tiefer gefärbt, Hand in Hand damit geht eine beträchtliche Vermehrung der Empfindlichkeit im Grün. AgCl in Emulsion ist besonders für Ultraviolett empfindlich, im Sichtbaren wenig. Für die Änderung der Gradation mit der Wellenlänge wurden widersprechende Werte gefunden; die Entwicklungsdauer spielt bei der Feststellung der Abhängigkeit des γ von λ eine wesentliche Rolle. — Durch Sensibilisation mit Farbstoffen kann die Farbempfindlichkeit des Halogen-Ag weitgehend modifiziert werden. Vf. gibt eine ausführliche Schilderung der Geschichte u. der Eigenschaften der Sensibilastoren. Mit einem Gitterspektrographen wird unter Anwendung eines Graukeils der Sensibilisierungszustand einer Plattensorte bei den verschiedenen Sensibilisatoren ermittelt. Die Rotsensibilisation ist deshalb von besonderer Wichtigkeit geworden, weil es gelingt, mit Platten, die mit Pinacyanol, Kryptocyanin oder Neocyanin sensibilisiert sind, durch Nebel hindurch zu photographieren. Auch für die astronom. Photographie sind diese Sensibilisatoren von Bedeutung. (Journ. Franklin Inst. **201**. 525—51.) KELLERMANN.

H. J. P. Venn, *Weitere Untersuchungen über den Bromöldruck.* Vf. gibt einige Anweisungen, wie die zur Gerbung der Gelatine gebrauchten Lsgg. zu behandeln sind, um sie vor dem Verderben zu schützen. Es wird darauf hingewiesen, daß zur Herstellung kein hartes W. verwendet werden darf, da sich sonst unl. Ndd. ausscheiden. Vf. empfiehlt folgende Gerbbäder: (1) $10^0/_0$ig. $CuSO_4$-Lsg. 95 Teile + $10^0/_0$ig. KBr-Lsg. 5 Teile; (2) $10^0/_0$ig. KBr-Lsg. 20 Teile + $1^0/_0$ig. $K_2Cr_2O_7$ 10 Teile aufgefüllt mit W. auf 100 Teile. Es ist empfehlenswert, alle Operationen bei gleicher Temp. vorzunehmen. Die Gerbung wird vorteilhaft in einem neutralen oder alkal. Bad ausgeführt, da ein saures Bad die Gelatine vollständig härtet u. die Töne verwischt. (Brit. Journ. Photography **73**. 384—86. 401—04.) KELLERMANN.

L. Lobel und **L. J. Bunel**, *Über einen Entwickler von Diaminophenol und p-Phenylendiamin in Bisulfitlösung.* $C_6H_3(OH)(NH_2)_2$ u. $C_6H_4(NH_2)_2$ vermögen für gewöhnlich nur in Sulfitlsg. als Entwickler zu wirken, Zusatz von Bisulfit beeinträchtigt die Wrkg. oder vernichtet sie ganz. Vf. findet jedoch, daß ein Gemisch aus beiden auch in Bisulfitlsg. als n. Entwickler zu brauchen ist. Die Tatsache wird so erklärt, daß das $C_6H_4(NH_2)_2$ das Bisulfit neutralisiert; es entsteht ein $C_6H_3(OH)(NH_2)_2$-Entwickler, dessen Eigenschaften jedoch wesentlich verändert sind. Die Beständigkeit gegen Luft-O_2 wird erhöht, durch Zusatz von KBr wird er stark beeinflußt, was beim reinen $C_6H_3(OH)\cdot(NH_2)_2$-Entwickler nicht der Fall ist. (Bull. Soc. franç. Photographie [3] **13**. 143 bis 147.) KELLERMANN.

—, *Tonung mit Zinnsalzen.* Die Schwefeltonung kann vorteilhaft ersetzt werden durch Tonung mit Sn-Salzen. Die entwickelten u. fixierten Bilder werden gebleicht in einer Lsg. von 1 g NH_4Br u. 3,5 g $K_3[Fe(CN)_6]$ in 100 g W. Die Tonung erfolgt dann mit einer $0,5^0/_0$ig. Lsg. von $Sn(ONa)_2$. Das Bild besteht wahrscheinlich aus Ag u. SnO_2 in kolloider Form. (Bull. Soc. franç. Photographie [3] **13**. 147.) KELLERM.

Printed in Germany

Schluß der Redaktion: den 30. August 1926.

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II. Nr. 13. 29. September.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

J. J. van Laar, *Über die Zustandsgleichung fester Stoffe usw., in Zusammenhang mit dem allgemeinen Ausdruck für die Energie und die Entropie. Einfache Ableitung der sogenannten Entropiekonstante.* III. (II. vgl. S. 154.) Mathemat.-physikal. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 403—17. Tavel sur Clarens.) K. Wolf.

G. Antonow, *Beweis für die molekulare Wechselwirkung in Dämpfen und Flüssigkeiten.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **50**. 265; C. **1926**. I. 295.) Vf. dehnt seine Unters. auf die Systeme aus, die aus zwei getrennten Schichten von Fll. bestehen. Es ergeben sich weitgehende Analogien zu den Fl.-Dampf-Systemen, insbesondere auch hinsichtlich des Verh. in der Nähe des krit. Punktes. Auch für die neu untersuchten Systeme kann z. B. das Gesetz der geraden Mittellinie angewandt werden. Die Temp.-Abhängigkeitskurven zeigen wieder Unstetigkeiten. In der Nähe des krit. Punktes bleibt bei wechselnder Konz. die Zahl der Moll. im Einheitsvolumen konstant. Die Unters. des Verh. der Oberflächen bezw. Zwischenflächen ergibt die gleichen Übereinstimmungen. Ein Analogieschluß führt für das System Fl.-Dampf zu der Forderung $\partial_f / M\, x = \partial_d / M\, y$, wobei ∂_f u. ∂_d bezw. die DD. für die fl. u. dampfförmige Phase, M das Mol.-Gew. u. x u. y die Assoziationsfaktoren der Fl. bezw. des Dampfes sind. Die hiernach berechneten Assoziationsfaktoren zeigen einen sehr steilen Anstieg bei sinkender Temp. (Philos. Magazine [7] **1**. 1121—45.) Lesz.

J. A. Muller und **E. Peytral**, *Über die pyrogene Zersetzung der Ameisensäure.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 34; C. **1921**. I. 831.) Vff. ergänzen ihre früheren Unterss. durch kinet. Betrachtungen u. durch die experimentelle Erfassung kürzerer Rk.-Dauer. Die sich an die vollständig verlaufende Rk. $HCOOH \longrightarrow CO_2 + H_2$ anschließende Rk. $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ verläuft bis zu einem Gleichgewicht, das die einzelnen Komponenten in etwa äquimolekularen Mengen enthält, u. das bereits nach Ablauf $^1/_{100}$ sec. erreicht ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 995—1000.) Leszynski.

L. B. Pfeil, *Der Einfluß von eingeschlossenem Wasserstoff auf die Dehnung von Eisen.* Vf. untersucht die Einw. von Wasserstoff auf die Dehnung von Eisen, das kein C, 0,064% Si, 0,034% S, 0,46% Mn u. 0,020% P enthält. Untersucht werden: feinkörniges Eisen (150 Krystalle pro qmm), Einkrystalle u. grobkörniges Eisen (Krystalle von einer Länge zwischen 1 u. 2 cm). Die Probestücke werden mit Hilfe des Bucktonapp. gedehnt, während sie sich als Kathode in H_2SO_4-Lsg. befinden. Wenn die Säureeinw. nicht während des Dehnungsvers. andauert, ist der Effekt äußerst schwach. Variiert wurden: die H_2SO_4-Konz., die Stromstärke, die Zeit zwischen Einschalten des Stroms u. Beginn der Dehnung, der Querschnitt der Probestücke, die Steigerung der Beanspruchung u. die Vers.-Temp. Aus den Verss. folgt, daß der Wasserstoff die interkrystallinen Bindungen lockert, aber auf die Gleitungsvorgänge keinen Einfluß hat. Geringe Temp.-Steigerung vermindert den Effekt am feinverteilten Eisen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **112**. 182—95.) Lesz.

C. F. Elam, *Dehnungsversuche an großen Gold-, Silber- und Kupferkrystallen.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **50**. 517; C. **1926**. I. 1098.) Vf. mißt die Verschiebung der Krystallachsen bei der Dehnung großer, nach Davey hergestellter *Au-*, *Ag-* u.

Cu-Krystalle. Da aus der Lage der Krystallachsen die Gleitebene u. Gleitrichtung bestimmt werden kann, kann aus dem Befund, daß die Verschiebung bei den drei Metallen mit der bei Al gemessenen übereinstimmt, gefolgert werden, daß die Verzerrung bei Dehnung von Al, Au, Ag u. Cu gleichartig ist. Dies war zu erwarten, da es sich in allen vier Fällen um ein flächenzentriertes, kubisches Gitter handelt. Vf. leitet Gleitebene u. Gleitrichtung ab u. berechnet die tangentiale Komponente des scherenden Druckes. Die Abhängigkeit der letztgenannten Größe vom Grade der Dehnung zeigt für die vier Metalle trotz der Gleichartigkeit der Verzerrung ein verschiedenes Bild. Dies wird nicht durch Verunreinigungen verursacht. Eine Zusammenstellung von F., Atomgew., D. u. Dimension der Elementarkörper kann auch keine Klarheit schaffen. Aus den Dimensionen der Elementarkörper folgt, daß der Anstieg der Verfestigung bei Deformation bei denjenigen Metallen am größten ist, deren Atome den kleinsten Abstand voneinander haben. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **112**. 289—96. Armourer's and Brasier's Research Fellow.) Leszynski.

T. H. Gronwall und **Victor K. La Mer**, *Über die Ausdehnung der Debye-Hückelschen Theorie starker Elektrolyte auf konzentrierte Lösungen.* Die von Hückel (Physikal. Ztschr. **26**. 93; C. **1925**. I. 1684) vorgeschlagene Methode der Berücksichtigung der durch das Gelöste bewirkten Änderungen der DE. des Lösungsm. finden Vff. für nicht korrekt. Sie stellen eine neue Theorie auf, die aus den Meßergebnissen (F.-Erniedrigung, Kp.-Erhöhung, EK., Löslichkeit) den Ionenradius u. die Konzentrationsabhängigkeit der DE. zu ermitteln gestattet. Es ergibt sich z. B., daß die Ionenradien von KCl, NaCl, LiCl bei 0° doppelt so groß sind als bei 20°. Ebenso ist die Konzentrationsabhängigkeit der DE. viel stärker, als es bisher angenommen wurde; bei mittleren Konzz. erfährt die DE. ein Minimum u. ist in sehr konz. Lsgg. größer als in reinem Lösungsm. (vgl. Walden, Ulich, Werner, Ztschr. f. physik. Ch. **116**. 261; C. **1925**. II. 1414). (Science **64**. 122. New York, Columbia Univ.) Bkm.

A. Doroszewski, *Über die Verteilung des Lösungsmittels zwischen den gelösten Körpern.* Zusammenfassende Darst. der Ergebnisse früherer Arbeiten. (Roczniki Chemji **4**. 106—16. 1924.) Schönfeld.

W. Świętosławski, *Über die graphische Interpretation des Gesetzes von Doroszewski.* Nach dem Gesetz von Doroszewski (vgl. vorst. Ref.) kann eine beliebige physik.-chem. Eigenschaft eines fl. Gemisches, bestehend aus dem Lösungsm. *C* u. den Komponenten *A* u. *B* ziemlich genau berechnet werden; das Gesetz besagt, daß das Gemisch aus 2 voneinander unabhängigen Lsgg. besteht, u. zwar 1. aus der Lsg. I, enthaltend n_1 Mol *A* u. $\frac{N n_1}{n_1 + n_2}$ Mol *C* u. 2. aus der Lsg. II, enthaltend n_2 Mol *B* u. $\frac{N n_2}{n_1 + n_2}$ Mol *C*. (Vgl. Błaszkowska, nachst. Ref.). Dieses Gesetz wird vom Vf. graph. dargestellt. (Roczniki Chemji **4**. 117—19. 1924. Warschau, Polyt.) Schönfeld.

H. Błaszkowska, *Das Gesetz von Doroszewski und seine Anwendung für die spezifische Wärme von Gemischen wässeriger Lösungen.* Für die Best. der spezif. Wärme verwendete Vf. die von Świętosławski modifizierte Methode von Pfaundler (vgl. vorst. Ref.). Nach dem im Original näher beschriebenen Verf. wurden die *DD. u. spezif. Wärmen wss. Lsgg. von NaCl u. Saccharose* in den Konzz. 200, 100, 50 u. 25 Mole W. für 1 Mol gel. Körpers bestimmt. Ferner wurden die DD. u. spezif. Wärmen der Gemische der beiden Lsgg. bestimmt, so die Konzz. wählend, daß sie den Bedingungen $n_1 + n_2 = 1$ u. $N = 200$, 100, 50 u. 25 entsprechen, worin n_1 u. n_2 = Anzahl Mole NaCl u. Zucker, N = Anzahl Mole H_2O (Lösungsm.) ist. Die Genauigkeit der Bestst. der spezif. Wärme betrug $\pm 0{,}06\%$. Es wurde vollkommene Übereinstimmung festgestellt zwischen den gefundenen u. den nach dem Gesetz von Doroszewski ber. Werten. Laut diesem Gesetz verteilt sich das Lösungsm. unter die gel. Körper ent-

sprechend der Anzahl g-Mol. der gel. Körper. Die Abweichungen betragen für die spezif. Wärme nicht mehr als $\pm 0,12\%$. (Roczniki Chemji **4**. 120—48. 1924. Warschau, Physik.-chem. Lab. Polyt.) SCHÖNFELD.

John P. Mc Hutchison, *Die Temperatur der maximalen Dichte von Alkohol-Wassergemischen.* Die Temp. T der maximalen D. der Gemische von $W.$ mit verschiedenen Mengen von *Methylalkohol, A., n-Propylalkohol, Isopropylalkohol* u. *n-Butylalkohol* werden mit dem App. von WRIGHT (Journ. Chem. Soc. London **115**. 119; C. **1919**. III. 308) bestimmt. Erniedrigung von T ist in keinem Fall der Alkoholkonz. proportional (Despretzsches Gesetz); A. u. n-Propylalkohol erhöhen F. Für reines W. wurde $T = 4,00^0$ gefunden. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1898—99. Glasgow, Univ.) KRÜGER.

Leslie James Burrage, *Gleichgewichtsstudien in Systemen vom Typus Bleihalogenid-Kaliumhalogenid-Wasser.* Vf. untersucht die Gleichgewichte *$PbCl_2$-KCl-W.*, *$PbBr_2$-KBr-W.* u. *PbJ_2-KJ-W.* bei 25^0. Im System $PbCl_2$-KCl-W. werden die Angaben von DEMASSIEUX (Ann. de Chimie **20**. 233; C. **1924**. I. 1496) bestätigt; es existieren die Verbb. $KCl \cdot 2\,PbCl_2$, weiße, durchscheinende Nadeln u. $KCl \cdot PbCl_2 \cdot {}^1/_3\,H_2O$, glänzende, prismat. Krystalle, die bei 200^0 ihr Krystallwasser abgeben. — Im System $PbBr_2$-KBr-W. treten die Doppelsalze $KBr \cdot 2\,PbBr_2$ u. $KBr \cdot PbBr_2 \cdot {}^1/_3\,H_2O$ auf. Die von WELLS)Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **3**. 195 [1893]) beschriebenen Verbb. $PbBr_2 \cdot 2\,KBr \cdot H_2O$ u. $PbBr_2 \cdot KBr \cdot H_2O$ sind wahrscheinlich $PbBr_2 \cdot KBr \cdot {}^1/_3\,H_2O$ mit etwas Eis bezw. KBr. $PbBr_2$ u. die Doppelbromide färben sich im Licht braungrün. — Im System PbJ_2-KJ-W. wird in Übereinstimmung mit DEMASSIEUX (C. r. d. l,Acad. des sciences **177**. 51; C. **1924**. I. 878) nur die Verb. $PbJ_2 \cdot KJ \cdot 2\,H_2O$, lange, hellgelbe Nadeln, gefunden. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1703—09. London, Univ.) KR.

Leslie James Burrage, *Die Löslichkeit von Bleijodid in Natriumchloridlösungen bei 25⁰.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. bestimmt die Löslichkeit von PbJ_2 in wss. *NaCl*-Lsgg. verschiedener Konz. Bis zu Lsgg. mit 29,80 g NaCl in 100 g Lsg. — die Löslichkeit des PbJ_2 beträgt hier 1,79 g in 100 g Lsg. — ist die feste Phase PbJ_2, bei höheren NaCl-Konzz. ist sie Cl-haltig. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1896. London, Univ.) KRÜGER.

F. Bourion und **E. Rouyer**, *Bestimmung der Gleichgewichtskonstante der Komplexbildung aus Quecksilbercyanid auf ebullioskopischem Wege.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1171; C. **1924**. II. 607.) Vff. versuchten, das Gleichgewicht zwischen $Hg(CN)_2$ einerseits u. *KBr* bezw. *KCl* andererseits durch ebullioskop. Messungen in W. zu bestimmen. Die Messungen sind nicht genau genug für eine mathemat. Behandlung. Es ließ sich aber feststellen, daß in einer molaren Lsg. bei 100^0 60% des Komplexes $Hg(CN)_2 + KBr$ u. 70% des Komplexes $Hg(CN)_2 + KCl$ in die Einzelsalze zerfallen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 390—92.) BIKERMAN.

M. W. Porter, *Ein Beitrag zum Studium der optischen Eigenschaften von Mischkrystallen.* (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 557—67. — C. **1925**. II. 2124.) HAASE.

Thomas Edward Green und **Cyril Norman Hinshelwood**, *Die katalytische Zersetzung von Stickoxyd an einer Platinoberfläche.* Vff. untersuchen die katalyt. Zers. von *NO* an erhitztem Pt-Draht bei 1000—1500⁰. Die Rk. ist unimolekular in bezug auf NO, wird durch O_2 verzögert u. durch N_2 nicht beeinflußt. Für die „scheinbare Aktivierungswärme" $E = R\,T^2 \cdot d\,(\log k)/d\,T$ wird ca. 14 000 cal. gefunden. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1709—13. Oxford, Balliol Coll. u. Trinity Coll.) KRÜGER.

Eugen Chirnoaga, *Die katalytische Zersetzung von Natriumhypochloritlösungen durch feinverteilte Metalloxyde.* Die katalyt. Zers. von *NaClO*-Lsgg. durch *Co-* bezw. *Ni-Peroxyd* erfolgt nach der Gleichung: $-\,d\,c/d\,t = k_1 \cdot c^{1/n}$; k_1 ist in einem weiten Bereich der Katalysatoroberfläche proportional, mit steigender NaOCl-Konz. fällt es erst u. wird dann konstant. — Bei den Verss. mit (nicht ganz alkalifreien) CO-Peroxyd war 1/n. = 0,9, d. h. es gilt annähernd die unimolekulare Geschwindigkeitsgleichung,

die Rührgeschwindigkeit war in weiten Grenzen ohne Einfluß ,der Temperaturkoeffizient zwischen 40 u. 30° betrug. 2,40. Vollkommen alkalifreier Katalysator zeigte höhere Aktivität, 1/n. war dabei von 1 erheblich verschieden. *Al_2O_3* ist unwirksam, in Gemischen mit Co-Peroxyd (gleichzeitig gefällt) steigert es die katalyt. Aktivität bis zu einem Optimum bei ca. 26—39% Al_2O_3. — Zusatz von NaCl ist ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit der Zers. durch Ni_2O_3, NaOH verringert sie. Der Temperaturkoeffizient zwischen 25 u. 50° ist im Mittel 2,36; $1/n = 0,4—0,5$. Kleiner Gehalt (bis ca. 10%) des Ni_2O_3 an Al_2O_3 erhöht, größerer Gehalt erniedrigt die Aktivität. Gemische von Co- u. Ni-Peroxyd sind bessere Katalysatoren als die einzelnen Peroxyde; Optimum bei ca. 30% Ni_2O_3. Hydrat. *CuO, Fe_2O_3, MnO_2, HgO* sind viel weniger wirksam; die Zersetzungsgeschwindigkeit des NaOCl unter sonst gleichen Bedingungen nimmt in der Reihenfolge Ni > Co > Cu > Fe > Mn > Hg ab; in jedem einzelnen Falle spielt Herstellungsart u. Alter des Katalysators eine erhebliche Rolle. — Bei Abwesenheit von Katalysatoren erfolgte die Zers. der NaOCl-Lsg. bei Zimmertemp. in den ersten 320 Tagen nach der Gleichung $- d\,c/d\,t = k\,c$, dann nimmt k langsam zu. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1693—1703. London, Univ.) KRÜGER.

Eric Keightley Rideal und **Winifred Mary Wright**, *Oxydation an Kohleoberflächen bei niedriger Temperatur.* II. Mitt. *Das Verhalten der Kohle in Gegenwart von Beschleunigern.* (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 1347; C. **1925**. II. 903.) Durch Verkohlen von Zucker oder Benzoesäure mit Harnstoff u. $FeCl_3$ werden *N-*, *Fe-* oder gleichzeitig Fe u. N-haltige *Adsorptionskohlen* hergestellt u. ihre spezif. Oberfläche u. die katalyt. Wrkg. der gesamten akt. Oberfläche u. der mit C-C-, N-C-, Fe-C- u. Fe-N-C-Komplexen bedeckten Teile für die Oxydation von *Oxalsäure* bei niedriger Temp. (40°) bestimmt. Zu diesem Zweck wird die Adsorptionsisotherme von *CN'*, *CNS'* u. *Amylalkohol* bei Oxalsäurekonzz., die der maximalen Oxydationsgeschwindigkeit entsprechen, aufgenommen u. die Vergiftung p (%) als Funktion der von den Giften bedeckten Oberfläche σ (%) betrachtet. Für N-haltige Kohlen (N = 2,2%) ist die σ-p-Kurve bei Vergiftung mit KCN bis auf ein sehr kurzes, durch einen geringen Fe-Gehalt (< 0,02%) bedingtes Stück eine Gerade, d. h. zwischen der spezif. Aktivität u. dem Adsorptionsvermögen des C-C- u. C-N-Komplexes besteht kein Unterschied; die Vergiftung ist bei $\sigma = 52,4$ vollständig. Ggw. N-haltiger Substanzen bei der Verkohlung bewirkt jedoch eine erhebliche Vergrößerung der spezif. Oberfläche — u. damit höhere katalyt. Aktivität pro g Kohle — u. eine bessere Ausbeute bei der Aktivitätssteigerung durch langes Erhitzen. Bei Fe- u. Fe + N-haltigen Kohlen hat die Oxydationsgeschwindigkeit als Funktion der Oxalsäurekonz. wieder deutliche Maxima (in 0,015-m. Lsg.). Für erstere weist die σ-p-Kurve bei Vergiftung mit KCN einen Knick bei $\sigma = 0,2$ u. $p = 17$ auf; bei $\sigma = 44$ ist die Vergiftung vollständig. Unter der Annahme, daß die kleine, hochakt., gegen KCN besonders empfindliche Fläche mit Fe-C-Komplexen bedeckt ist, ergibt sich deren Aktivität ca. 50-mal größer als diejenige der übrigen akt. Oberfläche bezw. der gewöhnlichen Fe-freien akt. Zuckerkohle. Die σ-p-Kurven Fe + N-haltiger Kohlen bei Vergiftung mit KCN u. KCNS sind S-förmig; KCN u. KCNS werden zuerst an der von Fe-C-Komplexen, dann an der von Fe-C-N-Komplexen, zuletzt an der von C-C- bezw. N-C-Komplexen bedeckten Fläche adsorbiert; der 1. Kurvenknick liegt bei $\sigma =$ ca. 6, der 2. (für KCNS) bei $\sigma = 10,5$; für das Verhältnis der Aktivitäten der 3 Flächen wird 50 : 800 : 1 gefunden. Amylalkohol unterscheidet nicht zwischen den verschiedenen Komplexen, auch die Adsorption von KCNS u. KCN ist nicht vollkommen selektiv. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1813—21. Cambridge, Lab. of Physical Chemistry.) KRÜGER.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Fritz Paneth und **Kurt Peters**, *Über die Verwandlung von Wasserstoff in Helium.* Zur Durchführung des Grundgedankens der Arbeit, des Nachweises der B. von He

aus H_2 mittels Pd als Katalysator, gestalteten Vff. zunächst die spektr. Prüfung auf *He* so aus, daß die Grenze der Nachweisbarkeit jetzt bei 10^{-8} bis 10^{-9} ccm (entsprechend 10^{-12} bis 10^{-13} g) liegt. Sie entfernten die leicht kondensierbaren Gase wie üblich durch mit fl. Luft gekühlte Kohle u. vereinigten dann den Wasserstoff mit überschüssigem O_2 durch Verbrennen an einem Pt- oder Pd-Kontakt. Der Rest an O_2 wird durch fl. Kohle entfernt u. der minimale Gasrest in eine Glascapillare von 0,1 mm lichter Weite gebracht, die außen mit Drahtelektroden umwickelt ist u. bei ihrer Feinheit direkt an Stelle des Spaltes eines Elektroskops treten kann. Besonders günstig für den He-Nachweis ist, daß bei längerer elektr. Erregung in dem elektrodenlosen Glasrohr alle Gase früher verschwinden als He u. Ne. Eine Entfernung des Ne ist mit dieser Methode nicht beabsichtigt, da das Auftreten von Ne ein wichtiger Fingerzeig dafür ist, daß atmosphär. Luft eingedrungen ist. Mit dieser Best.-Methode ließ sich die *B.* von *He* aus dem *aktiven Nd. des Thoriums* zeigen. Aus einem Präparat ThB + ThC von 3 mg Ra-Äquivalent konnten 10^{-7} ccm He nachgewiesen werden. Der He-Gehalt von Eisenmeteoriten, deren Ra-Gehalt nur 5×10^{-14} g pro g Substanz betrug, wurde von **Paul Günther** bestimmt. Diese Altersbest. ergab für den *Meteoriten* Mount Joy ein Minimalalter von 600 Millionen Jahren. — Die neue He-Best.-Methode konnte von **Heinz Gehlen** an einigen ccm (statt, wie bisher nötig, an mehreren 100 ccm) *Erdgasen* durchgeführt werden. Die Unters. verschiedener deutscher Gasquellen ergab bei einer derselben 0,19% He, was dem Gehalt der kanad. Quellen (0,33%), aus denen He techn. gewonnen wird, schon nahe kommt.

Verss., die B. von He aus H_2 auf elektr. Wege zu bewerkstelligen, ließen auch mit der verfeinerten Nachweismethode keine Spur von He erkennen. — Die Entstehung von *Helium* ließ sich aber bei der Einw. von Pd auf *Wasserstoff* nachweisen. Anhaltspunkte dafür ergab schon das Durchströmen von H_2 durch heißes Pd. Eine Proportionalität zwischen Effekt u. Versuchsdauer mindestens in groben Zügen zeigte sich aber erst bei Einw. von Pd-Mohr, Pd-Schwamm u. Pd-Asbest (Vergrößerung der Oberfläche) auf H_2 bei Zimmertemp. Vff. ließen den H_2 vom Pd absorbieren u. verbrannten ihn mit O_2 am selben Pd-Präparat. Dadurch vereinfachte sich die apparative Anordnung, u. der Luftausschluß gestaltete sich viel leichter. Die Wirksamkeit der Pd-Präparate ist hierbei verschieden, u. sie sind geneigt, dieselbe langsam zu verlieren. In vielen Fällen gelang es, „inaktives" Pd durch Erhitzen in H_2 oder O_2 oder im Vakuum wieder zu aktivieren. — Es zeigte sich auch, daß längere Zeit unbenützt bei Zimmertemp. liegen gebliebene Pd-Präparate, die ja stets etwas H_2 gebunden enthalten, relativ bedeutende Mengen He enthielten, z. B. gab 1 g eines 50%ig. Pd-Asbests, der mindestens 2 Jahre gelegen hatte, 10^{-6} ccm He. Dieses besonders heliumaktive Präparat wurde mehrere Tage hindurch in der luftdichten Apparatur abwechselnd mit H_2- u. mit O_2-Beladung stehen gelassen u. vor jedem Wechsel der Beladung auf die in ihm enthaltene He-Menge untersucht. Nach 12 Stdn. in O_2 war kaum He zu finden, nach darauffolgendem 5-std. Stehen in H_2 aber die 10—100-fache Menge, welcher Vers. dreimal durchgeführt werden konnte, wonach dieser Pd-Asbest allmählich inaktiv wurde u. sich auch nicht mehr zur selben Stärke reaktivieren ließ.

Die B. von He geht in geringerem Maße an Pt u. vielleicht auch an Ni vor sich. — Vff. diskutieren am Schluß eingehend die Fehlerquellen, also ob man das Auftreten von He in der Apparatur nicht durch schon vorhandenes He erklären könne, u. gelangen zu dem Ergebnis, daß das He seine Entstehung (wohl katalyt.) der Einw. des Pd auf H_2 verdankt. Die bei der B. von He höchstwahrscheinlich frei werdenden Energiemengen lassen sich bei den geringen hier auftretenden He-Mengen nicht als Wärme nachweisen. Es verliefen auch die Verss. negativ, eine vielleicht als Strahlung frei werdende Energie festzustellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 2039—48. Berlin, Univ., Chem. Inst.) BEHRLE.

J. E. Lennard-Jones und **W. R. Cook**, *Die Molekularfelder von Wasserstoff, Stickstoff und Neon.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. **109**. 584; C. **1926**. I. 1364.) Vff. geben Berechnungen der Konstanten der abstoßenden Kräfte u. der entsprechenden Durchmesser für *He, Ne, Ar, Kr, Xe,* H_2 u. N_2. Die einzelnen Berechnungen gehen von der Zustandsgleichung, der Viscosität oder von Krystalldaten aus. Für H_2 u. He genügen die Berechnungen aus der Viscosität u. Zustandsgleichung zur Festlegung des Molekelmodells, für Ne die Viscositäts- u. Krystalldaten. Bei Ar u. N_2 führt die Berechnung aus den Eigenschaften der Moll. im gasförmigen Zustand nicht zu übereinstimmenden Resultaten. Eine Klärung gibt die Berechnung der Konstanten der anziehenden Kräfte aus der Zustandsgleichung. Diese sind für die Gase, die zu übereinstimmenden Resultaten führten, am kleinsten, so daß der Grund für die Diskrepanz bei Ar u. N_2 in der Ungültigkeit der Viscositätsformeln bei hohen, anziehenden Feldern zu liegen scheint. Eine prakt. Anwendung geben Vff. in der Berechnung der Kpp. aus den Kraftkonstanten. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **112**. 214—29. Bristol, Univ.) Leszynski.

J. E. Lennard-Jones und **Beryl M. Dent**, *Die Kräfte zwischen Atomen und Ionen.* II. (I. vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. **109**. 584; C. **1926**. I. 1364.) Eine Erweiterung der früheren Arbeit führt zur Aufstellung einer Tabelle, die die Kraftkonstanten zwischen folgenden Atomen u. Ionen gibt: O^{--}, F^-, *Ne*, Na^+, Mg^{++}, S^{--}, Cl^-, *Ar*, K^+, Ca^{++}, Se^{--}, Br^-, *Kr*, Rb^+, Sr^{++}, Te^{--}, J^-, *X*, Cs^+, Ba^{++}. Das Maß der Konstanten ist so gewählt, daß ein Einsetzen der Abstände in Å zu der Kraft in Dynen führt. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **112**. 230—34. Bristol, Univ.) Leszynski.

J. Leonhardt, *Über den Einfluß von Divergenz und Konvergenz des Primärstrahls auf Form und Größe der Beugungsflecken im Lauephotogramm.* Die Verzerrungserscheinungen, die an Lauephotogrammen beobachtet werden konnten, die selbst von absolut undeformierten Krystallen hergestellt wurden, u. die bereits von Bragg als die Folgeerscheinung der Verwendung von divergentem Primärlicht gedeutet wurde, hat Vf. erneut untersucht, um die geometr. Beziehungen an einzelnen ausgezeichneten Fällen zu fixieren. Nach der Definierung der für die nachfolgende Betrachtung notwendigen Faktoren, wie kon. Divergenz u. Konvergenz, fächerförmige Divergenz u. Konvergenz u. ferner Belichtungsfleck werden die 6 möglichen Kombinationen diskutiert. Diese 6 Abbildungsmöglichkeiten werden mathem. formuliert u. an Hand von für diese Fälle charakterist., konstruierten Aufnahmebildern erläutert. Man erkennt, daß der Satz: „Großes Korn gibt große u. kleines Korn kleine Flecken" nur bedingt richtig ist; man kann also erst nach Klärung der Di- u. Konvergenzverhältnisse Schlüsse auf die Korngröße ziehen. Die meisten Verss. wurden an W-Einkrystallen oder Blechen ausgeführt, zur Demonstrierung eines speziellen Falles, nämlich der strichförmigen Abbildung, wurde die Aufnahme eines Glimmerplättchens herangezogen. An einigen extremen Fällen wird gezeigt, wie groß der Einfluß des Primärstrahles auf die Abbildung sein kann u. wie wichtig es ist, Aufnahmen mit absichtlich geänderten Bedingungen des Primärstrahles zu machen, da es von vornherein nicht immer möglich ist, divergenz- u. konvergenzfreie Primärstrahlen zur Aufnahme zu benutzen. — Im folgenden wird die durch solche verzerrte Aufnahmeweise entstandene Symmetrie, vom Vf. Pseudosymmetrie genannt, u. der wirkliche Ordnungseffekt in Photogrammen von kleinkrystallinen Aggregaten untersucht. Diese letztere Erscheinung wurde an einem W-Blech, das bei 1600° rekrystallisiert worden war, eingehend experimentell u. theoret. betrachtet. Die mutmaßliche Erklärung dafür liegt für den Vf. in der Anhäufung gleichgerichteter Krystalle bei der Rekrystallisation. (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 478—95. Greifswald, Univ.) Haase.

Ralph W. G. Wyckoff, *Kriterien für hexagonale Raumgruppen und die Krystallstruktur von β-Quarz.* Da bisher keine Struktur der Atomanordnung für den *β-Quarz* angegeben worden ist, unternahm es der Vf., dieses nachzuholen, wozu er zahlreiche Aufnahmen sowohl an β- wie α-Quarz vornahm. Es wurden sowohl Pulver wie-Drehkrystallaufnahmen u. Laueaufnahmen gemacht. Der Elementarkörper von α-Quarz enthält 3 Moll. SiO_2 u. hat die Größe $a_0 = 4{,}90$ Å, $c_0 = 5{,}393$ Å. Der Elementarkörper des β-Quarzes ist von diesem nicht wesentlich verschieden, so daß das leichte Übergehen der einen Modifikation in die andere verständlich ist. Die Laueaufnahmen, die 30° u. mehr unter dem Umwandlungspunkte, der bei 575° liegt, gemacht wurden, zeigten, daß bereits bei diesen Tempp. ein Beginnen des Überganges festgestellt werden konnte. Die Pulveraufnahmen an β-Quarz wurden bis zu Tempp. von 750° fortgesetzt. Die Ausmessungen der Photogramme ergaben für die Kantenlängen der β-Quarzzelle die Werte $a_0 = 5{,}01$ Å, $c_0 = 5{,}47$ Å. Im Anschluß an diese Unterss. wurden Auswahlkriterien der hexagonalen Raumgruppen für die allgemeinen u. speziellen Atomlagen in Tabellen angegeben. (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 507—37. Washington, Geophys. Lab.) HAASE.

L. Merle Kirkpatrick und **Linus Pauling**, *Über die Krystallstruktur der kubischen Tellursäure.* Nach Angabe der Darst. des verwendeten Materials wird der Aufnahmevers., der mit weniger als 0,3 mm großen Krystallen, die eine gute Spiegelung zeigten, nach der Drehkrystallmethode unter Anwendung von Mo-K-Strahlung ausgeführt wurde, beschrieben. Aus den Ergebnissen der Laueaufnahmen wird gefolgert, daß der Elementarkörper der kub. *Tellursäure* 32 $Te(OH)_6$-Moll. enthält, was zu einer D. von 3,26 g-cm führt; die Kantenlänge des Elementarwürfels ist $d_{100} = 15{,}48$ Å. Ferner wird durch Auswertung der Reflektionen geschlossen, daß die Krystalle der Raumgruppe 0_h^8 zugeteilt werden müssen. Zum Schluß wird noch die gegenseitige Anordnung der Krystalle im Raumgitter angegeben. (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 502—06. Pasadena.) HAASE.

W. L. Bragg und **G. B. Brown**, *Die Struktur des Olivins.* Zur Unters. der Struktur des *Olivins* benutzten Vff. nicht als Vergleichsmaterial ein Mineral der Olivingruppe, sondern eins, daß dieser sehr nahe steht, den *Chrysoberyll.* Es zeigte sich, daß die Vermutung der Vff., daß der Olivin u. der Chrysoberyll, die beide zu der Raumgruppe V_h^{16} gehören, auch in der Struktur sehr ähnlich sind, sich bestätigt hat. Die Intensitätsunterschiede der beiden Aufnahmen konnten durch die Tatsache erklärt werden, daß das leichte Be-Atom keine oder nur schwache Reflexe zu geben imstande ist, während das Si-Atom sehr gut reflektiert. Die Einheitszelle des Olivins enthält 4 Moll. Die Achsenlängen sind $a = 4{,}755$ Å, $b = 10{,}21$ Å, $c = 5{,}985$ Å. Die Lagen der Mg, Si u. O-Atome werden festgelegt, sowie die Größe der einzelnen Bereiche ermittelt. Ferner werden die berechneten u. die gefundenen Intensitäten miteinander verglichen. In einer Figur wird die Struktur schemat. dargestellt u. an Hand dieses Bildes die Struktur erläutert u. diskutiert. (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 538—56. Manchester.) HAASE.

W. F. de Jong, *Die Struktur des Tiemannit und Koloradoit. Tiemannit* u. *Koloradoit* haben Sphaleritstruktur (T_d^2) u. zwar ist a bei ersterem 6,04 Å. Der Elementarkörper enthält 4 Mol. HgSe. Die theoret. D. beträgt 8,41. Koloradoit hat die Kantenlänge $a = 6{,}43$ u. die D. 8,20. Die Entfernung Hg-Se beträgt 2,62 Å u. Hg-Te 2,78 Å, was einen Atomwirkungsradius für Se von 1,17, für Te von 1,33 u. für Hg von 1,50 Å ergibt. (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 466—72.) ENSZLIN.

R. O. Herzog, *Der krystalline Aufbau von Acetyl- und Nitrocellulose.* Röntgenspektrographische Analysenergebnisse von NIKL (vgl. Diss. Techn. Hochsch. Prag 1925) von Acetylcellulose (Triacetat) u. Nitrocellulose. (Helv. chim. Acta **9**. 631—32. Berlin-Dahlem, K. W. I.) BRAUNS.

E. Ott, *Bemerkung zur Arbeit von R. O. Herzog über Acetyl- und Nitrocellulose.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hat in seiner Arbeit (S. 532) neu gezeigt, daß die Acetylcellulose

sich bei Röntgenaufnahmen ganz allgemein als krystallisiert erweist. (Helv. chim. Acta **9**. 633. Zürich, Techn. Hochsch.) Brauns.

Lord Rayleigh, *Weitere spektroskopische Untersuchungen des leuchtenden, von Metallbögen fortdestillierten Dampfes.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A **108**. 262; C. **1925**. II. 884.) Vf. untersucht das Nachleuchten des von Metallbögen fortdestillierten Dampfes in einer Anordnung, die das Spektrum eines leuchtenden Dampfstrahls frei von gestreutem Bogenlicht aufzunehmen gestattet. Das Auftreten der im Bogenspektrum nicht vorhandenen, höheren Serienglieder kommt dadurch zustande, daß diese Linien im Dampfstrahl schmaler sind als im Bogen, wo sie sich gegenseitig überdecken. Die Intensität der Resonanzlinie $1\,S - 1\,p_2$ des *Hg* bleibt, ebenso wie die der entsprechenden *Ca*-Linie, relativ länger erhalten als die der anderen Hg- u. Ca-Linien. Vf. untersucht ferner die Anregung eines zum leuchtenden Dampfstrahl zugesetzten Dampfes eines anderen Metalls, u. zwar die Anregung von *Na*, *Mg*, *Ca*, *Zn*, *Cd* u. *Hg* durch *Na*, *Mg*, *Zn* oder *Hg*. In der Regel, aber nicht ohne Ausnahmen, tritt Anregung nur ein, wenn das Ionisationspotential des primären Metalls größer ist, als das Anregungspotential der betreffenden Linie. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **112**. 14—29.) Leszynski.

F. H. Newman, *Der Natriumbogen im Vakuum.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **50**. 796; C. **1926**. I. 2432.) Vf. untersucht den Vakuumbogen des *Na* unter Benutzung einer Lampe mit einer Anode aus Fe u. einer Kathode aus metall. Na. Besondere Heizung ist nicht erforderlich, der Na-Dampf wird durch den Bogen selbst erzeugt. Bei Beginn des Vers. ist der Na-Dampfdruck noch sehr gering, die emittierte blaßrote Strahlung besteht hauptsächlich aus N-, O- u. H-Linien. Die Entfernung des Wasserstoffs erweist sich als äußerst schwierig. Wenn die Luft vollständig entfernt ist, werden außer den Na-Linien 5890 u. 5896 vom Wasserstoff die Balmerserien, das sekundäre Spektrum u. die Fulcherlinien im Rot gefunden. Wenn genügend Na verdampft ist, wird das Na-Spektrum vorherrschend u. auf den letzten Aufnahmen sind nur die Haupt- u. die zwei Nebenserien des Na vorhanden. Kombinationslinien werden nicht beobachtet. Vom Bogen in andere Teile der Apparatur fortdestillierter Dampf leuchtet weiter; hierbei wird wohl die *D*-Resonanzstrahlung vom Bogenlicht angeregt. (Philos. Magazine [7] **1**. 940—44.) Leszynski.

Meghnad Saha und **Ramani Kanta Sur**, *Über den Einfluß der Strahlung auf das Ionisationsgleichgewicht.* (Vgl. Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **2**. 49; C. **1926**. I. 305.) Aus den theoret. Formeln für den Einfluß der Strahlung auf Ionisationsgleichgewichte folgt nicht in jedem Falle die endliche Breite der Absorptionsbanden. Diese Formeln sind daher nur als Näherung zu betrachten, was nicht verwunderlich ist, da die Anwendung der thermodynam. Methoden auf den Prozeß der Lichtabsorption nicht einwandsfrei erscheint. (Philos. Magazine [7] **1**. 1025—34. Allahabad, Univ.) Leszynski.

J. S. Mc Petrie, *Die Verweilzeit von Wasserstoffatomen.* Vf. untersucht die Lichtemission von Kanalstrahlen in einer Anordnung, die die Best. der Verweilzeit getrennt von der Best. der Abklingungszeit gestattet. Die geladenen Atome werden durch ein Magnetfeld abgelenkt, u. die Einw. dieser Ablenkung auf die Emission der H_β-Linie der Balmerserie des Wasserstoffs, die ungeladenen H-Atomen zuzuschreiben ist, wird beobachtet. Die Verweilzeit ist im Gegensatz zu der bisher üblichen Annahme von der gleichen Größenordnung wie die Abklingungszeit. Vf. findet für sie den Wert 10^{-8} sec. Eine etwas veränderte Vers.-Anordnung ergibt für Verweil- u. Abklingungszeit bezw. die Werte $2 \cdot 10^{-8}$ u. $7{,}5 \cdot 10^{-9}$ sec. Der in diesem Falle etwas zu hohe Wert läßt sich aus der Vers.-Anordnung erklären. (Philos. Magazine [7] **1**. 1082—94. Teddington, Nat. Physik. Lab.) Leszynski.

H. Robinson, *Röntgenstrahlen — innere Absorption und „Funkenlinien“.* Vf. untersucht den Vorgang der „inneren“ Absorption eines Röntgenstrahls durch das

Atom, in dem er angeregt ist. Sekundäre Kathodenstrahlen werden durch ein magnet. Feld zerlegt u. ihre Energien gemessen. Die Korpuskularspektren weisen viele Linien auf, die von der inneren Absorption der Röntgenfluorescenzstrahlen herrühren. Diese Linien nennt Vf. kurz Fluorescenzlinien (Photoelektronen zweiter Art) zum Unterschied von den „normalen" Linien, die von der äußeren Absorption des primären Röntgenstrahles herrühren. Die Photoelektronen stammen aus bereits ionisierten Atomen. Nach WENTZEL erzeugen mehrfach ionisierte sogenannte „Funkenlinien". Vf. schreibt diese der inneren Absorption von Röntgenstrahlen zu. (Nature **118**. 224. Edinburgh, Univ.) JOSEPHY.

Arthur Edward Ruark, *Die Feinstruktur und der Zeemaneffekt komplexer Quecksilberlinien.* (Vgl. RUARK u. CHENAULT, Philos. Magazine [6] **50**. 937; C. **1926**. I. 2170.) Die früheren Arbeiten werden durch Diskussion der Feinstruktur der *Hg*-Linien, sowie des Zeemaneffekts an komplexen Hg-, *Cd*- u. *Th*-Linien ergänzt. (Philos. Magazine [7] **1**. 977—95.) LESZYNSKI.

J. C. Mc Lennan, **A. B. Mc Lay** und **H. Grayson Smith**, *Atomzustände und Spektralterme.* Vff. geben eine Tabelle, die für sämtliche Elemente die Besetzung der äußeren Elektronenschalen sowie die entsprechenden niedrigsten Spektralterme enthält. Die Rechnungen nach PAULI, HEISENBERG u. HUND werden als Beispiele an *C, N, O, Ne, Ti, Ni, Zr, Hf, Th, Nd, U* u. *W* durchgeführt. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **112**. 76—94. Toronto, Univ.) LESZYNSKI.

J. C. Mc Lennan und **A. B. Mc Lay**, *Über die Struktur des Bogenspektrums von Gold.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. geben eine Analyse des *Au*-Bogenspektrums auf Grund der Theorie von PAULI, HEISENBERG u. HUND. Fast alle bekannten Linien können eingeordnet werden. Die wesentlichsten der nicht mit Sicherheit zu klassifizierenden Linien wurden in Absorptionsmessungen nach der Methode des Unterwasserbogens beobachtet. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **112**. 95—110.) LESZYNSKI.

J. C. Mc Lennan und **H. Grayson Smith**, *Über die Serienspektren des Palladiums.* (Vgl. vorvorst. Ref.) Einige schwache Linien des *Pd*-Bogenspektrums im Gebiet kürzerer Wellenlängen können nicht zum n. Bogenspektrum gehören. Sie werden einem sekundären Seriensystem zugeordnet, dessen Terme in einer Anordnung vom Typ $(4_3)\ {}^85_1\ n_k$ ihren Ursprung haben. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **112**. 110—28. Toronto, Univ.) LESZYNSKI.

N. Schoorl, *Die Geschichte der spezifischen Refraktion.* Krit. Zusammenstellung der Formeln für die spezif. Refraktion, ab 1805—1895. Die Formel von EYKMAN, wie die von HIBBERT kann nicht für alle Fll. richtig sein. Vf. zeigt dieses an den Temperaturkoeffizienten der spezif. Refraktion der Glieder der homologen Reihen der Paraffin-KW-stoffe, der n. primären Alkohole u. der n. gesätt. Fettsäuren. (Chem. Weekblad **23**. 282—83. Utrecht.) K. WOLF.

J. Liquier, *Änderung des Drehungsvermögens von Lösungen der Chininsalze in Abhängigkeit von ihrer Wasserstoffionenkonzentration. Drehungsvermögen des Asparagins und Salzwirkung.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1917; C. **1925**. II. 1132.) Die Drehung des *Chininsulfats* wurde für 0,578, 0,546 u. 0,436 μ bei $p_H = 2{,}27$ bis 8,29 gemessen. Bei $p_H = 2{,}27$ war $[\alpha] = -229{,}74, -261{,}53, -598{,}97^0$, bei $p_H = 4{,}72$ war $[\alpha] = -161{,}02, -187{,}69, -378{,}46^0$ bei $p_H = 8{,}29$ $-123{,}07, -143{,}58, -269{,}74^0$. Die Kurve läßt die Existenz des bas. u. des neutralen Chininsulfats erkennen; die betreffenden Dissoziationskonstanten errechnen sich zu $2 \cdot 10^{-6}$ bezw. $1{,}8 \cdot 10^{-10}$. — Es wurde das Drehungsvermögen des *Asparagins* u. die EK. der H-Elektrode bei 3 verschiedenen p_H u. in Ggw. von *Na-Borat, Na-Acetat, NaCl, KCl, NaJ*, $CaCl_2$ u. K_2SO_4 untersucht. Im Original ist nur die Tabelle für die KCl-Wrkg. angeführt. Vf. versucht, die Neutralsalzwrkg. auf die Drehung durch die Änderung der DE. beim Auflösen der Salze zu erklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 195—98.) BKM.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

J. A. V. Butler, *Das Gleichgewicht in heterogenen Systemen, die Elektrolyte enthalten.* I. Mitt. *Fundamentalgleichungen und Phasenregel.* Die Methode von GIBBS wird auf heterogene Systeme, die Elektrolyte enthalten, angewandt, wobei als neue Variable das elektr. Potential eingeführt wird. Die auf diesem Wege erhaltene modifizierte Phasenregel wird auf das System Ag | $AgNO_3$ | $Zn(NO_3)_2$ | Zn angewandt. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **112**. 129—36. Swansea, Univ. College.) LESZ.

Thomas Alty, *Der Ursprung der elektrischen Ladung kleiner Teilchen in Wasser.* Vf. verfolgt nach der früher (Proc. Royal Soc. London Serie A. **106**. 315; C. **1924**. II. 1881) angegebenen Methode die elektr. Oberflächenladung kleiner Luftbläschen in W. von einem Zeitpunkt kurz nach dem Eintreten der Bläschen in die Fl. an. Die Ladung steigt erst bis zu einem Maximum, fällt weiterhin bis auf ca. ein Drittel dieses Wertes u. bleibt dann konstant. Wenn dieser Gleichgewichtszustand erreicht ist, ist die Gesamtladung für Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 2,0 u. 0,2 mm unabhängig von der Größe des Durchmessers. Die Beweglichkeit der Teilchen ist stets proportional dem angelegten Wechselfeld. Vf. versucht, die Ergebnisse durch eine Adsorptionshypothese zu deuten u. schlägt eine neue Methode zur Messung der Potentialdifferenz zwischen Oberfläche u. Innerem einer Fl. vor. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **112**. 235—51. Saskatchewan, Univ.) LESZYNSKI.

Ernest Sydney Hedges, *Eine Wechselstromzelle.* (Vgl. HEDGES u. MYERS, Journ. Chem. Soc. London **127**. 1013; C. **1925**. II. 892.) Eine Zelle mit 2 Elektroden aus k. gewalztem *Cu* (Red. der Dicke um mindestens 50%) in einer Lsg. von 25 ccm HNO_3 (D. 1,42), 10 ccm HCl (D. 1,16) u. 70 ccm W. liefert Wechselstrom von ca. 1 Periode pro Min.; maximale Differenz der EK. = 0,14 V. Die Periodizität beginnt, besonders bei geringem Überschuß an HNO_3, bisweilen erst nach einiger Zeit. Mit einer Elektrode aus k. gewalztem u. einer aus geglühtem Cu wurde period. zwischen 0 u. 30 Milliamp. schwankender Gleichstrom erhalten. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1892—93. London, Univ.) KRÜGER.

A. J. Allmand und **H. C. Cocks**, *Die Einwirkung eines überlagerten Wechselstroms auf die polarisierbare Primärzelle: Zink—Schwefelsäure—Kohle.* II. *Hochfrequenzstrom.* (I. vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. **107**. 126; C. **1925**. I. 1051.) Während die Depolarisation durch überlagerte Niederfrequenzströme (20—400 sec^{-1}) in der Hauptsache auf einer Einw. auf die Kohleelektrode beruht, wirken Hochfrequenzströme (12 000 sec^{-1}) depolarisierend durch Einw. auf die *Zn*-Elektrode. Es kann angenommen werden, daß die Wechselströme in einer so langsam verlaufenden Rk. auf die Wasserstoff-Ladung der Kohleelektroden einwirken, daß diese Wrkg. bei den hohen Frequenzen nicht zur Geltung kommt. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **112**. 252—58.) LESZYNSKI.

A. J. Allmand und **H. C. Cocks**, *Die Polarisation von Zinkelektroden in neutralen und sauren Zink-Salz-Lösungen durch Gleich- und Wechselströme.* I. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Polarisation von amalgamierten *Zn*-Elektroden in sauren u. neutralen $ZnSO_4$-Lsgg. u. von reinen Zn-Elektroden in neutraler Lsg. durch Gleichströme, Wechselströme u. Gleichströme mit überlagerten Wechselströmen. Das umfangreiche Material läßt sich noch nicht völlig eindeutig erklären. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **112**. 259—79.) LESZYNSKI.

J. H. van Vleck, *Magnetische Susceptibilitäten und Dielektrizitätskonstanten in der neuen Quantenmechanik.* Vf. zeigt, daß in der neuen Quantenmechanik von BORN, HEISENBERG u. JORDAN u. von DIRAC die räumliche Quantelung relativ zum angelegten Feld keinen direkten Einfluß auf die magnet. Susceptibilität oder die DE. hat, u. berechnet die DE. eines zweiatomigen Gases nach der neuen Quantenmechanik. (Nature **118**. 226—27. Univ. of Minnesota.) JOSEPHY.

B. Wwedensky und **J. Simanow**, *Über den Parallelismus zwischen den Erscheinungen der Magnetostriktion und der magnetischen Hysteresis in Nickel.* Die Magnetostriktion von reinem Ni-Draht bei verschiedenen Feldstärken u. seine Hysteresis werden in ihrer Abhängigkeit von der Zugspannung untersucht. Das Verhältnis der Größe der Magnetostriktion zu der Größe der Ummagnetisierungsarbeit ist bei einer gegebenen Feldstärke von der Zugspannung unabhängig, es wächst weniger stark als proportional der Feldstärke. Der Parallelismus erstreckt sich nicht auf remanente oder maximale Magnetisierung oder auf die Koerzitivkraft. (Ztschr. f. Physik **38**. 202—14. Moskau, Univ.) Cassel.

W. Sucksmith und **H. H. Potter**, *Über die spezifische Wärme ferromagnetischer Stoffe.* (Vgl. Sucksmith, S. 1248.) Vf. mißt die spezif. Wärmen der beiden ferromagnet. Substanzen *Ni* u. *Heuslerlegierung* (63⁰/₀ Cu, 25⁰/₀ Mn u. 12⁰/₀ Al) bis zu Tempp. über den krit. Punkten. Vff. benutzen die Methode von Nernst u. Eucken, die bis zu einer Temp. von 410° ausgedehnt wurde. In den Werten für die spezif. Wärmen wurden keinerlei Diskontinuitäten gefunden. Durch gleichzeitig ausgeführte magnet. Messungen wurden Beziehungen zwischen den beiden Eigenschaften gesucht. Erhitzung der Heuslerlegierung hat eine Herabsetzung der Sättigungsintensität der Magnetisierung zur Folge, ohne eine gleichzeitige Verkleinerung der spezif. Wärme. Verunreinigungen oder ungleichmäßige Temp. kann hierfür nicht der Grund sein, so daß die Resultate nicht in Übereinstimmung mit der Weissschen Theorie der spezif. Wärmen ferromagnet. Substanzen stehen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **112**. 157—76. Bristol, Univ.) Leszynski.

Franz Simon und **Fritz Lange**, *Zur Frage der Entropie amorpher Substanzen.* Die spezif. Wärmen von *Quarz* u. von *Glycerin* werden zwischen 10° u. 13° abs. neu gemessen. Bei krystallisiertem Glycerin wird das Gebiet des T^3-Gesetzes mit Sicherheit erreicht, bei Quarzglas annähernd. Die spezif. Wärme des amorphen Glycerins ist bei 10° noch 80⁰/₀ höher als die des krystallisierten, so daß die Extrapolation zum abs. Nullpunkt weitgehend willkürlich bleibt. Die Entropieunterschiede beim abs. Nullpunkt zwischen der unterkühlten u. der krystallisierten Phase werden für Quarz zu $0{,}9 \pm 0{,}3$, für Glycerin zu $4{,}6 \pm 0{,}3$ cal/grad pro Mol. angegeben. (Ztschr. f. Physik **38**. 227—36. Berlin, Univ.) Cassel.

E. O. Salant, *Die Wärmekapazität fester aliphatischer Krystalle.* II. (I. vgl. S. 1381.) Der Vf. beschränkt seine in der ersten Mitt. angegebene Formel zur Berechnung der mol. Wärmekapazität auf aliphat. Verb. aus C, H u. O unter der Annahme, daß in jedem Falle ein C-Atom zentral gelagert ist. Damit kommt er zu einer Formel, die die mittleren molekularen Schwingungen, die Schwingungen der C-, H- u. O-Atome quer zu den Bindungen u. die Schwingungen der letzteren selbst enthält u. demnach deren Kenntnis voraussetzt. Beim Versuch, die Quantengleichungen der Wärmekapazität fester Körper auf aliphat. Verbb. anzuwenden fand der Vf. es notwendig, die mittleren Atomschwingungen in allen Richtungen zu benutzen u. diese aus der Koref-Lindemannschen Schmelzpunktsformel zu entnehmen. Immerhin sieht er in der Notwendigkeit, mangels anderer Möglichkeiten die Atomschwingungen quer zu den Bindungen aus dieser Formel berechnen zu müssen, die Hauptquelle für die Irrtümer in seinen Berechnungen. Die mittlere Mol.-Frequenz v_m läßt sich mangels Messungen der elast. Konstanten bezw. der Wärmekapazität bei so tiefen Tempp. (20° K), daß die Einsteinfunktionen zu vernachlässigen sind, für organ. Verbb. nur aus der Schmelzpunktsformel (Nernst, Theorie des festen Zustandes, § 12) entnehmen, die der Vf. durch die Vereinfachung $D = 1$ in $v_m = 3{,}1 \cdot 10^{12}\, T_s^{1/2}\, M^{-5/6}$ (T_s = absol. F., M = Mol.-Gew.) abwandelt. Dadurch wird die Debyeformel für alle diejenigen organ. Verbb. verwertbar, deren Mol.-Gew. u. F. bekannt ist. Für die Berechnungen sind die charakterist. Frequenzen von C-H, C-C, C-O u. O-H erforderlich. Sie werden, unter Benutzung der in der Literatur veröffentlichten Werte

für die Absorptionsbanden der einzelnen Bindungen berechnet. Die $h\,v/k$-Werte dieser Bindungen sind für C-H: 2115, C-C: 521, C-O: 503, O-H: 4863. Als fundamentale C-O-Bande sieht Vf. 29 μ an, zu denen die Banden 13,32—15,20 μ bezw. 14,7 μ bezw. 14,7 u. 15,05 μ bezw. 9,1—9,8 μ u. 5,8 μ in Beziehung stehen u. so CO_2, Carbonate, Ketone, Äther, Alkohole, Säuren u. Ester miteinander verknüpfen. Zu bemerken ist, daß ein Anteil der O-H-Bindung an der Wärmekapazität erst oberhalb 347° K merkbar wird. Für das Carboxyl-(OH) in Ameisen- u. Oxalsäure sind die mittleren Schwingungen des H-Atoms in allen Richtungen nach der Koref-Lindemannschen Formel berechnet. Die mittlere Atomwärme bei konstantem Vol. berechnet Vf. aus seinen Gleichungen, dem F., Mol.-Gew. u. den charakterist. Bindungsfrequenzen; für die Berechnung bei konstantem Druck ($\bar{c}_p$) wurde nach der Nernst-Lindemann-Formel $c_p - c_v = c_p^2 \cdot T \cdot A_0/T_s$ ($A_0 = 0{,}0214$) (NERNST u. LINDEMANN, Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 817 [1911]) gearbeitet. Die Tabellen mit den beobachteten u. berechneten Werten für $\bar{c}_p$ für *Glycerin, Glucose, Methyl-, Äthyl-* u. *n-Butylalkohol, Aceton, Ameisen-* u. *Oxalsäure* zeigen, besonders bei den niedrigsten Tempp., bedeutend bessere Übereinstimmung als in der ersten Mitt., jedoch für Glycerin, Glucose u. Oxalsäure bei höheren Tempp. schlechtere. Läßt man jedoch die Annahme einer besonderen C-Schwingung fallen, so ist die jetzige Formulierung auch für diese Tempp. günstiger. (Proc. National Acad. Sc. Washington **12**. 370—74.) HARMS.

Georg Weissenberger, **Richard Henke** und **Fanny Kawenoki**, *Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische.* XXII. *Systeme mit Nitrobenzol und den Oxynitrobenzolen.* (XXI. vgl. S. 1612.) Dampfdruckmessungen u. Best. der Mischungswärmen wurden bei 20° vorgenommen für die Systeme *Nitrobenzol* + *Bzl., CS_2, Chlf., CH_3OH, Ä., Aceton* oder *Äthylacetat*; *o-Nitrophenol* + Bzl., CS_2, Chlf., Ä., Aceton oder Äthylacetat; *m-Nitrophenol* + CH_3OH, Ä., Aceton oder Äthylacetat; *p-Nitrophenol* + Ä., Aceton oder Äthylacetat. Mischungen der Oxynitrobenzole mit den übrigen unter Nitrobenzol genannten Fll. ließen sich wegen zu geringer Löslichkeit nicht erzielen, wie auch mit den angeführten Lösungsmm. durchaus nicht alle Konzz. zu erreichen waren. Die für die Systeme mit Nitrobenzol als Komponente u. für o-Nitrophenol + Bzl. berechneten van Laarschen Dampfdruckkurven zeigten von den linearen Werten ganz geringe Abweichungen. Mischungswärme u. Dampfdruckdifferenzen verlaufen antibat. Der Wärmeverbrauch ist zweifellos einer in der Lsg. geleisteten Abstoßungsarbeit, der Wärmezuwachs einem Arbeitsgewinn durch Molekülattraktion zuzuschreiben. Aus einer Tabelle der Dampfdruckkurven der binären Systeme ist zu ersehen, daß der NO_2-Gruppe eine eigene spezif. Wirksamkeit zukommt. Ferner führt die quantitative Prüfung der Bindungen zu dem Ergebnis, daß diese Wrkg. nicht auf Verstärkung oder Abschwächung bestehender Restfelder am Benzolkern, sondern auf ein selbständiges Restfeld der Nitrogruppe zurückzuführen ist, indem die Intensität der Bindung am Phenolhydroxyl stark verringert wird. Das NO_2-Restfeld hat aber ganz andere Eigenschaften als dasjenige der Phenolhydroxylgruppe. Es reagiert nur mehr mit dem Sauerstoff der Ketone u. des Carboxylrestes. Jedoch tritt es, ähnlich wie die Phenoläther, in Beziehung zum Chlf. In den Nitrophenolen konkurrieren beide Restfelder. Im o-Nitrophenol überwiegt der Einfluß der NO_2-Gruppe (Ä.-Kurve +, Chlf.-Kurve —). Wegen der räumlich größeren Entfernung der beiden Gruppen im m- u. p-Nitrophenol zeigen diese Verbb. Doppelcharakter. Die Dampfdruckerniedrigungen steigen von der o- über die p- zur m-Verb., da durch letztere Substitution das Gleichgewicht des Benzolkerns am wenigsten gestört wird. Das Valenzzentrum der NO_2-Gruppe liegt wahrscheinlich in den beiden Sauerstoffatomen, doch könnte auch am N ein Kraftfeld bestehen. — In den Verbb. von Nitrobenzol u. o-Nitrophenol mit Essigester überwiegt die letztere Komponente stark. Ein Mol. Nitrokörper kann durchschnittlich 3 Moll. des Esters festhalten; dagegen vermag Aceton wegen seines starken Restfeldes bis zu 3 Moll. Nitrobenzol anzulagern. Bei

Chlf. ist das Verhältnis 1 : 1. Aus der nur anfänglich positiven Dampfdruckkurve Nitrobenzol-Essigsäureäthylester ist zu schließen, daß zuerst Dissoziationseinflüsse überwiegen, doch ist aus der durchweg positiven Kurve der Mischungswärme ersichtlich, daß bereits in diesem Gebiete Verbb. entstehen. Aus der Kurve der Mischungswärme Nitrobenzol-Ä. ist ebenfalls auf geringe Andeutungen einer Mol.-Attraktion zu schließen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 171—79.) Harms.

Georg Weissenberger und **Fritz Schuster**, *Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische.* XXIII. *Betrachtungen über den Dampfdruck.* (XXII. vgl. vorst. Ref.) Da die Kremann-Dolezaleksche Methode der Ermittlung des Dissoziationsgrades von Verbb. im Schmelzfluß, auf binäre Fl.-Gemische übertragen, nicht befriedigt, stellen die Vff. folgende Überlegungen an. Unmittelbar nach der Mischung, aber vor Eintritt einer eventuellen Rk., sei in 1 Mol. des binären Fl.-Gemisches die Mol.-Konz. der Komponenten $x_A + x_B = 1$. Die nach der Rk. $A + B \rightleftharpoons (A, B)$ sich einstellenden Molkonzz. seien a, b, y. Dann ist $a + b + y = 1$. Es gelte nun $p_A = P_A \cdot a$ u. $p_B = P_B \cdot b$. Folglich, nach Substitution aus obigen Gleichungen, $y = \Delta_A / P_A + \Delta_B / P_B$. Die Molkonz. der Verb. wäre also der Summe der reduzierten Differenzen gleichzusetzen. Die Werte für y müssen beim Molverhältnis der Zus. der Verb. am größten sein, aber unabhängig davon, wo das Maximum der Abweichungen für die einzelnen Komponenten liegt. Diese Forderung wird in dem System Chlf.-Aceton auch tatsächlich erfüllt. Leichte Asymmetrien der Kurve werden aus der Assoziation des Acetons erklärt. Auf die von den Vff. untersuchten binären Systeme läßt sich die Formel, wegen des sehr kleinen Dampfdrucks der einen Komponente, jedoch nicht anwenden. Für die allgemeine Berechnung von y ist der Totaldruck maßgebend, dessen Zerlegung in Partialtensionen von anderen Gesetzen beherrscht wird, als Dolezalek annahm. Die von den Vff. untersuchten Systeme stellen Grenzfälle der allgemeinen Gleichungen dar, da sich Partial- u. Totaldampfdruck identifizieren u. die Gesetzmäßigkeiten aus dem Partialdruck berechnet werden können. — Andererseits ist mit einer Mol.-Assoziation eine Steigerung des Binnendrucks verbunden, der bei normalem Verh. normaler Komponenten sich in bezug auf die Molbrüche additiv verhalten soll. Überträgt man die Methode der Berechnung des Binnendrucks auf Gemische, so muß man, da der krit. Druck ein Totaldruck ist, auch den Dampfdruck, ohne Rücksicht auf Partialtensionen, als Totaldruck einsetzen. Die stärkste Assoziation, die dann zu erwarten ist, wenn die Zus. des Gemisches derjenigen der Mol.-Verb. entspricht, wird den am meisten den theoret. Wert übersteigenden Binnendruck ergeben u. damit die stärkste Erniedrigung des Totaldampfdruckes. Hat nun eine Komponente einen sehr kleinen Dampfdruck, so fallen Partial- u. Totaldampfdruck prakt. zusammen, so daß aus der Lage der stärksten Totaldampfdruckerniedrigung auf die Zus. der Verb. zu schließen ist. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **113**. 180—84. Wien, Univ.) Harms.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

P. P. von Weimarn, *Über die Thomas Grahamsche Charakteristik des Kolloidzustandes.* Vf. belegt durch Zitate aus Grahams Werken, daß dieser den Kolloidzustand zwar als einen besonderen, aber doch sehr allgemein verbreiteten Zustand der Materie angesehen hat. (Kolloid-Ztschr. **39**. 172—73.) Wurster.

P. P. von Weimarn, *Studien über dispersoide Synthese des Goldes.* III. (II. vgl. Kolloid-Ztschr. **36**. 1; C. **1925**. I. 2152.) Dispersoide *Au-Lsgg.* in *Glycerin* als Dispersionsmedium lassen sich infolge der weiten Temperaturgrenzen von +290° bis —200°, in denen man mit Glycerin arbeiten kann, in besonders großer Varietät der Färbungen u. Nuancen herstellen. Die nach der Citrat- u. Tartratmethode hergestellten Lsgg. sind sehr stabil u. werden im Gegensatz zu den nach der Phosphormethode hergestellten von Pilzen nicht zerstört. — Gemischter Mundspeichel eines Menschen

liefert mit stark verd. Au-Salzlsgg. ebenfalls sehr stabile rote dispersoide Systeme; diese geben beim Verdunsten ringförmige dispergierbare Ndd. von roter Farbe (Abb. im Original). Die „Liesegangschen Ringe beim Verdunsten" stehen also den „Liesegangschen Ringen bei chem. Rkk. in Gallerten" nicht nach. Bei längerem Stehen scheiden sich aus den vermittels Speichel erhaltenen Lsgg. voluminöse Flocken ab, doch bleibt die Farbe der Lsg. rot. (Kolloid-Ztschr. **39**. 166—72. Osaka, Univ., Kyoto, Techn. Forschungsinst.) WURSTER.

A. Steigmann, *Zur Kenntnis des kolloidalen Goldoxyduls. Beobachtungen bei der Goldtonung photographischer Entwicklungspapiere.* Vf. erhielt durch Lösen einer schwerl. Au-Ag-Legierung in Königswasser u. Neutralisieren mit Na_2CO_3 eine intensiv blaue Lsg. Aus ihrem Verh. vermutet Vf., daß es sich um kolloides *Goldoxydul* handelt. (Chem.-Ztg. **50**. 595.) JUNG.

A. Boutaric und **G. Perreau**, *Über die Existenz zweier instabiler Zonen bei der Flockung einiger Suspensionen durch Elektrolyte mit zwei- und dreiwertigen Kationen.* (Vgl. S. 173.) Vff. untersuchen die Ausflockung von *Gummigutt*-Solen durch $AlCl_3$. Die Kurve für die Abhängigkeit der Flockungszeit eines 0,0435% Sols von der [$AlCl_3$] zeigt nur zwei voneinander getrennte Gebiete, in denen die Flockung eintritt. Diese beiden Gebiete nähern sich für stärker konz. Sole mehr u. mehr, bis sie ineinander übergehen. Sie verengern sich für gleiche Gummigutt-Konzz. mit wachsender Teilchengröße. Durch Zusatz von H_2SO_4, HCl, KCl, $BaCl_2$ u. KOH verschieben sich die beiden Zonen in verschiedener, im Original angegebener Weise. Die Flockung von Gummigutt-Solen durch *Ce*-, Cr^{III}-, Fe^{III}- u. *Th*-Salze, sowie die Flockung von *Mastix*solen durch dieselben Salze ergibt ein analoges Bild. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 205 bis 207.) LESZYNSKI.

T. Moran, *Das Gefrieren von Gelatine-Gel.* Vf. untersucht das Verh. von 12 bis 40% *Gelatine*-Gelen beim Frieren u. Auftauen. Aus mkr. Beobachtungen folgt, daß bei —3° das Frieren nur von der Oberfläche ausgeht, bei stärkerer Unterkühlung dagegen auch von Zentren im Innern. Vf. mißt dilatometr. (Paraffin als verdrängte Fl.) die reversible Volumenänderung beim Frieren u. Auftauen u. bestimmt die Menge des frei werdenden Eises. Die Verss. bei —3° führen zur Best. des Phasengleichgewichts zwischen Eis u. Gel. Aus der p_H-Abhängigkeit folgt, daß der Betrag des freien W. am isoelektr. Punkt am größten ist. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **112**. 30—46. Cambridge.) LESZYNSKI.

Sir William B. Hardy, *Eine mikroskopische Untersuchung des Frierens von Gelen.* Im Anschluß an die vorstehende Arbeit gibt Vf. eine eingehendere mkr. Unters. des Verh. von *Gelatine*-Gelen beim Einfrieren. Es sind drei Typen des Einfrierens zu unterscheiden: 1. schalenförmig, 2. strahlenförmig u. 3. das Auftreten zahlreicher, über das ganze Gel zerstreuter, kleiner Krystalle. Der letzte Fall tritt stets auf bei Gelen unter 2% Gelatinegehalt u. bei —19° bei 15—40% Gelen. Hierbei bestehen die Krystalle aus reinem Eis. Bei 2—40% Gelen tritt zwischen —6 u. —13,5° intermittierendes Einfrieren der 1. oder 2. Art auf. Es entsteht dabei eine feste Lsg. von Eis u. Gelatine, die von ca. 0,5 μ dicken Membranen aus konz. Gel durchsetzt ist. Die nach dem Auftauen beobachtete schwammige Struktur wird nicht durch Eiskrystalle, sondern durch die Entmischung der beim Frieren gebildeten festen Lsg. hervorgerufen. Beim Schmelzen von reinen Eiskrystallen wird das W. sogleich vom umgebenden Gel wieder absorbiert. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **112**. 47—61. Cambridge.) LESZYNSKI.

Sir William Hardy und **Millicent Nottage**, *Adhäsionsstudien.* I. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. mißt die notwendige Kraft zur momentanen Hebung eines Zylinders von einer Platte desselben oder eines anderen Materials, die mit einer der nachfolgenden Fll. bedeckt ist: *Octan, Äthyl-, Butyl-, Undecyl-* u. *Octylalkohol, Heptyl-* u. *Caprylsäure, Cyclohexan, Undecan, Nonadecan, Tetrakosan, Methyläthylketon, p-Cymol,*

Acetophenon, Cyclohexanon, (1,3)-Methylcyclohexanon, (1,4)-Methylcyclohexanon, Benzylalkohol, (1,2)-Methylcyclohexanol, m-Kresol, Carvacrol, Cyclohexanol, Glykol u. *Glycerin.* Als Material für Zylinder u. Platte wurden Stahl, Kupfer u. Glas verwandt. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurde die Messung erst dann vorgenommen, wenn der Druck zwischen Zylinder u. Platte im Gleichgewicht mit dem Lesliedruck stand. Die zur Erreichung dieses Gleichgewichts notwendige Zeit kann durch Hebung bezw. Senkung des Zylinders in der Fl. oder durch Orientierung der Fl.-Moll. bedingt erklärt werden. Die erhaltenen Werte sind eine Funktion der chem. Zus. der Fl. u. der festen Körper, des Drucks zwischen Zylinder u. Platte u. der Temp. Für die Reihe der n. Alkohole u. für die der n. Paraffine steigen die Werte linear mit dem Mol.-Gew. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **112**. 62—75.) LESZYNSKI.

Sam Lenher, *Die Adsorption von Wasserdampf auf einer ebenen Oberfläche von geschmolzenem Quarz. Die isosteren Adsorptionswärmen von Wasser an Quarz und Platin.* (Vgl. LENHER u. MC HAFFIE, Journ. Chem. Soc. London **127**. 1559; C. **1926**. I. 330.) Vf. bestimmt die Adsorption von *W.-Dampf* an einer sorgfältig gereinigten Oberfläche von geschmolzenem *Quarz* nahe beim Sättigungsdruck bei Tempp. von 290,8—313° absol. nach der früher beschriebenen Methode u. berechnete die die Adsorption begleitende Abnahme der freien Energie. Die Adsorption wird erst nahe beim Sättigungsdruck erheblich, sie steigt, wenn Druck u. Temp. gleichzeitig wachsen. Wird für gleiche Tempp. die Dicke ϑ der adsorbierten Schicht gegen den Druck p aufgetragen, so schneiden die Kurven die p-Achse; d. h. für jede Temp. existiert ein bestimmter Druck, unter dem diese Art der Adsorption nicht mehr eintritt. Vf. nimmt an, daß auf einer vollkommen W.-freien Oberfläche bei sehr geringem Druck mit wachsendem p erst eine unimolekulare „Gasschicht" entsteht, die sich bei einem bestimmten p-Wert verflüssigt — ϑ wächst dann bei konstantem p —; nach Beendigung dieses Vorganges erfolgt das in der vorliegenden Mitt. gemessene Steigen von ϑ mit p. Die nach der Gleichung $L_\vartheta = R\,T^2\,d \log p_\vartheta / d\,T$ (p_ϑ = Gleichgewichtsdruck bei T^0 für ϑ adsorbierte Molekelschichten) für verschiedene Werte von ϑ u. T berechnete isostere molekulare Adsorptionswärme L_ϑ von W.-Dampf bei konstantem Druck ergibt sich an Quarz u. an Pt (vgl. LENHER u. MC HAFFIE, l. c.) = 9000 bis 11000 cal pro Mol., d. h. nahe der Kondensationswärme, entsprechend dem hohen Gleichgewichtsdruck der multimolekularen W.-Filme; die Adsorptionswärme der unimolekularen primären Schicht ist wahrscheinlich bedeutend größer. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1785—92. London, Univ.) KRÜGER.

André Charriou, *Experimentaluntersuchungen über die Adsorption gelöster Körper.* I. Mitt. *Untersuchung einiger Adsorptionserscheinungen.* Deckt sich zum Teil inhaltlich mit früheren Mitteilungen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 679. **179**. 206; C. **1923**. II. 1098. **1924**. II. 1505). Nachzutragen ist die Vorschrift zur Fällung von Sesquioxyden bei Ggw. von Ca- oder Mg-Salzen: Man fällt *Fe* u. *Al* aus salpetersaurer Lsg. in Ggw. von NH_4NO_3 durch möglichst wenig NH_3, trocknet den Nd. bei 150° u. wäscht mit sd. W. aus. (Journ. de Chim. physique **23**. 621—47.) BIKERMAN.

Albert Sprague Coolidge, *Die Deutung von Adsorptionsisothermen und -isosteren.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 596; C. **1924**. I. 2674.) Bei Adsorptionen wird die Sättigung immer ganz plötzlich erreicht, so daß man daraus auf das Erscheinen einer neuen Phase schließen kann. Diese Deutung weicht indessen von den meisten Adsorptionstheorien ab. Vf. findet, daß die Theorie der „Capillarkondensation" den Beobachtungen nicht gerecht wird, im besonderen sind die nach ihr zu erwartenden Temperaturkoeffizienten viel größer als die beobachteten. Es muß daher angenommen werden, daß alle adsorbierten Moll. direkt vom Adsorbens angezogen werden. Die in den Adsorptionsisothermen bei der Sättigung auftretenden Brüche werden dadurch erklärt, daß die Kräfte, welche stetige Funktionen der Entfernung sind, trotzdem Potentiale erzeugen, die unstetige Funktionen des Vol. sind, das vom adsorbierten Gas ein-

genommen wird. Ferner wird die thermodynam. Beziehung zwischen Adsorptionswärme u. der Neigung der Isosteren diskutiert. Die gegen die Gleichung von CLAUSIUS u. CLAPEYRON erhobenen Einwände erweisen sich nach experimenteller Prüfung als ungültig. Die Gleichung gilt innerhalb weniger %. Die gefundenen Abweichungen werden durch den Einfluß der Ggw. von Luft bei den Wärmemessungen erklärt. Nach Ansicht des Vf. ist die frühere Auffassung der Adsorptionswärme als Kompressionswärme (vgl. LAMB u. COOLIDGE, Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 1146; C. **1920**. III. 682) im allgemeinen doch nicht richtig; sie kann nur für ein gesätt. System gültig sein. Für ein ungesätt. System stellt die Verdampfungswärme im wesentlichen die Arbeit, die durch die Anziehung des Adsorbens geleistet wird, plus der gewöhnlichen latenten Kondensationswärme dar. — Für eine adsorbierte Fl. muß man annehmen, daß sich ihr Zustand fundamental geändert hat wie im Fall der gewöhnlichen Lsgg. Es werden die Vorteile bei der Behandlung der Adsorption als spezielle Art von Lsg. behandelt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 1795—1814. Cambridge [Mass.], Harvard Coll.) JOSEPHY.

S. Liepatoff, *Zur Lehre der Adsorption.* IV. *Sorptionserscheinungen und chemische Vorgänge.* (III. vgl. S. 363.) Verss. des Vf. mit 3 Sorbenten, *Stärke*, *Nitroalizarin* u. MnO_2 gegenüber Säuren (HCl, H_2SO_4, CH_3COOH), Basen (NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$) u. Salzen ($Cu[CH_3COO]_2$, $CuCl_2$, KCl, $BaCl_2$) führen zu einer rein chem., nicht mechan. Erklärung der Sorptionserscheinungen u. ihrer Gesetzmäßigkeiten. Je nach ihrer Natur verhalten sich die Sorbenten verschieden zu Elektrolytlsgg: so sorbiert MnO_2-Gel freie Basen u. Basen aus Salzen mit organ. oder anorgan. Anion, während die Säuren mit ihm Verbb. von konstanter Zus. geben. NO_2-Alizarin sorbiert nur Basen aus Salzen mit organ. Anion, aber keine Säuren u. Salze stärker anorgan. Säuren, während Basen Verbb. mit ihm bilden. Stärke sorbiert nur Laugen, keine Säuren u. Salze. Die Sorptionsgeschwindigkeit ist vom Lösungsm., der Verteilung des Adsorbenten u. von der Temp. abhängig. Erhöhtes Dispergieren des Sorbenten vergrößert die Sorption, ebenso Temp.-Erhöhung. Die Sorptionsgeschwindigkeit ist eine Diffusionsgeschwindigkeit u. es ist demnach die Sorptionskinetik mit der Diffusionstheorie von NERNST zu erklären. Die Basensorption aus Salzen ist als eine Basenverteilung zwischen 2 Säuren, nämlich dem Sorbenten u. der in Lsg. bleibenden Säure anzusehen. Vf. leitet eine Sorptionsgleichung $W K = \frac{1}{c_0} \ln \frac{M}{M - W c_2}$ ab, deren Richtigkeit durch die beschriebenen Verss. u. durch Vergleich mit Experimenten anderer Forscher geprüft u. bewiesen wird. (Kolloid-Ztschr. **39**. 127—40. Moskau, Fabrik vorm. E. ZÜNDEL.) WURSTER.

J. Huebner und **K. Venkataraman**, *Das Verhalten von verschiedenen Stärken gegenüber Farbstoffen und Jod.* I. Vff. untersuchen *Mais-*, *Reis-*, *Kartoffel-*, *Sago-*, *Tapioka-* u. *Weizenstärke* auf ihr Verh. gegen Farbstoffe. Eine Prüfung auf Eiweiß ergibt, daß Mais- u. Reisstärke mit MILLONs Reagens deutlich Eiweiß zeigen, Kartoffel-, Sago- u. Weizenstärke nur Spuren, während Tapioka kein Eiweiß enthalten. Sie bestimmen ferner den Feuchtigkeits- u. Aschengehalt u. den Alkalitätsgrad der letzteren. Dieser ist besonders bei der Mais- u. Reisstärke hoch (2,43 u. 4,99%). Zur Best. des Farbstoffs wurde für die verdünnten Lsgg. die colorimetr. Methode, für die stärkeren (1 g im Liter) die Titanchlorid-, für *Indigocarmin* die Permanganattitrationsmethode benutzt. Bei den Verss. wurde eine bestimmte Menge Stärke mit 200—250 ccm einer 0,02%ig. Farbstofflsg. geschüttelt, 24 Stdn. absitzen gelassen u. der Farbstoffgehalt der überstehenden Lsg. bestimmt. Ferner wurde die Echtheit der gefärbten Stärken u. das Maximum der Absorption von bas. u. sauren Farbstoffen bestimmt. Es wurde weiter das Verh. des *Methylenblaus* zu den verschiedenen Stärken, der Einfluß von Salzen u. die Absorption aus Gemischen von W. u. A. untersucht. Aus den Verss. geht hervor, daß die untersuchten Stärken größere Mengen bas. Farb-

stoff als saure u. substantive Farbstoffe absorbieren. Der Verlauf der Absorption ist aus zahlreichen Kurven ersichtlich. Zum Schluß besprechen Vff. noch Verss. über die Absorption von anorgan. Salzen u. Tannin durch Stärke u. über das Verh. von Inulin zu Farbstoffen. (Journ. Soc. Dyers Colourists **42**. 110—21.) BRAUNS.

A. Fodor, *Die Auflösung der Silbermicellen durch Wasserstoffperoxyd. Ein Beitrag zur Kenntnis der adsorptiven Bindungen der astöchiometrischen Verbindungen bei Silbersolen und Niederschlägen.* Vf. hat bei seinen Verss. gefunden, daß nicht nur *Silbersole* sich durch Peroxyd auflösen lassen, sondern auch grobdisperses, z. B. nach der Methode von CAREY-LEA mit Seignettesalz u. $FeSO_4$ gewonnenes Ag. Bei einem nach der Dextrinmethode gewonnenen Sol lösen sich die weniger grobdispersen Teilchen auf Zusatz von mit $BaCO_3$ entsäuertem H_2O_2 auf, während sich die gröberen Teilchen erst auf Zusatz von Ammoniak oder Säuren, z. B. Leucin auflösen. Die Erklärung findet Vf. in der primären Oxydation der Silbermicellen zu AgOH, das sich dann sekundär in Säure auflöst. Diese kann nach 3 Möglichkeiten dargeboten werden: 1. die Säure ist adsorptiv an der Oberfläche der Ag-Teilchen gebunden. Wenn z. B. nach der Dextrinmethode gewonnenes dialysiertes Ag-Sol mit saurem H_2O_2 versetzt wird, so hellt es sich unter O_2-Entwicklung auf. Beim Eindampfen erhält man ein hochlichtempfindliches Silbersalz. Das Sol ist negativ geladen, was Vf. dem Anion einer „*Dextrinsäure*", die bei der Darst. des Sols aus dem Dextrin gebildet wurde, zuschreibt. Diese bringt das intermediär gebildete AgOH in Lösung. Bei einem Seignettesalz-$FeSO_4$-Sol löst sich die feindisperse Fraktion auf Zusatz von entsäuertem H_2O_2, die grobdisperse erst auf Zusatz von Säure auf. Vf. nimmt an, daß die feine Fraktion reicher an adsorbierter Säure ist als die gröbere. Infolge der größeren Adsorptionsaffinität des $H^{\cdot}$-Ions einer Säure gegenüber der ihres Anions muß eine solche Suspension kathod. wandern, was auch zutrifft. — 2. Die Säure befindet sich auf der Oberfläche eines zweiten Kolloids, dessen Lsg. dem Ag-Sol zugesetzt wird. Fügt man zu einem Ag-Sol, das mit H_2O_2 sich nicht aufhellt, Eisenhydroxydsol, so tritt Aufhellung ein unter B. eines Fe u. Ag enthaltenden Nd. ein. Die Rolle der fremdadsorbierten Säure ist in diesem Fall noch nicht erklärbar. — 3. Die Säure wird der Lsg. zugesetzt. Es genügen schon sehr schwache Säuren, z. B. Benzaldehyd mit Spuren Benzoesäure, um Aufhellung hervorzurufen. Der Unterschied im Verh. der fein- u. grobdispersen Partikel liegt also in der Menge der adsorbierten Säuremenge, die nur bei den feinen Teilchen zur Auflösung ausreichen. Da der Ag-Gehalt dieser ca. 95% beträgt, muß die adsorbierte Säure ein niederes Mol.-Gew. haben, wofür nur die bei der Entsäuerung des H_2O_2 von der Lsg. absorbierte CO_2 in Frage kommt. Vf. zieht aus seinen Verss. den Schluß, daß das dialysierte Ag-Sol keine freie adsorbierte Säure, sondern nur das Salz einer solchen enthält, die dann durch Zusatz fremder Säure in Freiheit gesetzt wird u. eine das Ag-Salz der organ. Säure enthaltende Lsg. liefert. (Kolloid-Ztschr. **39**. 173—78. Jerusalem, Hebr. Univ.) WURSTER.

B. Anorganische Chemie.

Eric John Baxter Willey und **Eric Keightley Rideal**, *Über aktiven Stickstoff. I. Mitt. Seine Natur und Bildungswärme.* Vff. stellen durch Einw. starker elektr. Entladungen akt. *Stickstoff* her u. bestimmen seinen Energieinhalt nach 2 Methoden. 1. Akt. Stickstoff u. NO werden zusammen in ein Calorimeter u. dann in ein mit Glaswolle gefülltes, von fl. Luft umgebenes U-Rohr geleitet u. die an das Calorimeter abgegebene Wärme sowie die gleichzeitig im U-Rohr gebildete Menge NO_2 bestimmt. Die Rk. verläuft wahrscheinlich in folgenden Stufen (**I**) N_2 (akt.) + NO $\longrightarrow$ NO (akt.) + N_2, (**II**) NO (akt.) + NO $\longrightarrow N_2 + O_2 + E +$ 43120 cal (E = Aktivierungswärme des N_2); (**III**) $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$; (**I**) u. (**II**) verlaufen im Calorimeter, (**III**) erst im U-Rohr. Es ergibt sich $E = 43800$ cal pro Mol. 2. Der akt. Stickstoff wird im Calorimeter

statt mit NO mit Luft zusammengebracht. Dann ist $\Delta\,\vartheta_1/\Delta\,\vartheta_2 = (E + 43120)/E$ (ϑ_1 = Temperaturerhöhung beim Übergang des akt. Stickstoffs in die äquivalente Menge NO_2; ϑ_2 = Temperaturerhöhung beim katalyt. Zerfall in Ggw. von O_2). Vff. finden $E = 41200$ cal pro Mol. — Vff. schließen, daß akt. Stickstoff aus metastabilen Moll., die auf ca. 2 V. angeregt sind, besteht. Das Auftreten einiger Banden mit Köpfen bei höheren Energieniveaus im Spektrum des akt. Stickstoffs wird auf bi- u. multimolekulare Zusammenstöße zwischen angeregten Moll. zurückgeführt. Der Zerfall des akt. Stickstoffs erfolgt wahrscheinlich nach dem Schema

$$2N_2\,(\text{akt.}) + N_2 \longrightarrow 3N_2.$$

Die Annahme, daß der Energieinhalt des akt. Stickstoffs zwischen 40000 u. 90000 cal pro Mol liegt, wird durch Zusammenstellung der Aktivierungsenergien von Stoffen (NH_3, O_2, J_2, NO, H_2), die seine Fluorescenz auslöschen, aber sich nicht mit ihm zu merklich exothermen Verbb. vereinigen, gestützt. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1804—12. Cambridge, Lab. of Physical Chemistry.) Krüger.

E. Briner, **Ch. Meiner** und **A. Rothen**, *Versuche über die thermische Zersetzung des N_2O und des NO.* (Journ. de Chim. physique **23**. 609—20. — C. **1926**. I. 1625. II. 368.) Enszlin.

Alfons Klemenc und **Alfred Nagel**, *Zur Kenntnis der Salpetersäure.* III. *Die Partialdrucke wäßriger Salpetersäurelösungen bei 12,5 und 30°. — Einige Tensionen der Salzsäure bei 12,5°.* (II. vgl. S. 1377.) Mit Verwendung der Messungsergebnisse von **F. Molisch**, **R. Stroschneider** u. **R. Fischmann**. Vff. messen die Tensionen nach der dynam. Methode, indem sie eine gemessene Menge N_2 durch die wss. Lsg. hindurchleiten. Die mitgeführte *Salpetersäure* wurde in Lauge absorbiert, u. die Totalgewichtszunahme des Absorptionsgefäßes ergab in einfacher Weise dann die Wassertension. Der App. ist im Original eingehend beschrieben u. gezeichnet. Die Konz. der HNO_3-Lsg. wurde zwischen 1,52-n. u. 16,35-n. variiert. Die Ergebnisse sind tabellar. angegeben. Eine 1,00-n. HNO_3 zeigte bei 12,5° prakt. auch nach dem Durchsenden von mehr als 80 l N_2 keine p_{HNO_3}-Tension. Die Wassertension $p_{H_2O} = 10,44\ (\pm\ 0,04)$ mm. Bei 30° zeigte eine 1,00-n. HNO_3 nach Durchleiten von 40 l N_2 keine Säuretension. $p_{H_2O} = 30,72$ mm. Zum Vergleich bestimmen Vff. auch die Tensionen von 1,95 bis 6,34-n. *HCl* bei 12,5°. Die Salzsäure, die bei höheren Konzz. einen viel größeren Säurepartialdruck besitzt als die Salpetersäure gleicher Normalität, verhält sich in verdünnterer Lsg. entgegengesetzt. HCl erreicht früher den „Nullwert" der p_{HCl}-Tension als die HNO_3 den der p_{HNO_3}-Tension. Aus diesem Verh. wird geschlossen, daß von 4,8-n. abwärts in wss. Lsg. bei 12,5° HCl löslicher ist als HNO_3, oberhalb 4,8-n. ist HNO_3 löslicher. In 4,8-n. Lsg. haben bei 12,5° HNO_3 u. HCl numer. den gleichen Säurepartialdruck von $2,10\ (\pm\ 0,3)\cdot 10^{-2}$ mm Hg. Dieser Unterschied im Verh. beider Säuren wird auf die B. der Hydrate der Salpetersäure zurückgeführt. Von den Hydraten wird durch die Dampfdruckkurve nur das 2-Hydrat bei etwa 14-n. durch ein rapides Ansteigen angezeigt. Bei 18-n. ist das Monohydrat kaum noch deutlich bemerkbar. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **155**. 257—68. Wien, Univ.) Josephy.

Alexander Smith Russell, **Derek Curtis Evans** und **Sydney William Rowell**, *Die Reihenfolge der Entfernung von Mangan, Chrom, Eisen, Kobalt und Nickel aus Amalgamen.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 2221; C. **1926**. I. 1459.) Vff. stellen 1%ig. Amalgame von *Zn, Cd, Tl, Sn, Pb, Bi, Mn, Cr, Fe, Co, Ni* u. *Cu* her u. bestimmen die Reihenfolge, in der die Metalle durch Oxydationsmittel aus dem Amalgam entfernt werden, indem sie Mischungen je zweier Amalgame mit einer oxyd. Lsg. ($^1/_{10}$-n. $KMnO_4$, $^1/_{10}$-n. $Fe_2(SO_4)_3$ bezw. $^1/_{10}$-n. $UO_2(NO_3)_2$ in 2-n. H_2SO_4) schütteln u. die erhaltene Lsg. auf die beiden Metalle qualitativ prüfen. Mn wurde bei 24-std. Elektrolyse (Hg-Kathode) einer $MnCl_2$-Lsg. (125 ccm), zu der 6 Tropfen konz. HCl u. 5 ccm A. zugesetzt worden waren, quantitativ als Amalgam erhalten; Spuren von Zn verhindern die Oxydation von Mn- u. Cr-Amalgam durch Luft. Die Reihenfolge, in

der die Metalle durch die $KMnO_4$-Lsg. entfernt werden, ist: Zn, Cd, Mn, Tl, Sn, Pb, Cu, Cr, Fe, Bi, Co, Hg u. Ni; bei der $Fe_2(SO_4)_3$-Lsg. erscheinen Sn u. Pb gleichzeitig; im übrigen ist die Reihenfolge bei allen Oxydationsmitteln dieselbe. Verss. mit den Amalgamen von Zn, Cd, Mn, Tl, Sn, Pb, Cu, Fe u. Bi u. $^1/_{10}$-n. Lsgg. von Cr^{VI}, V^{V}, Cu^{II}, Ti^{IV}, Sn^{II} bei Ggw. von 2-n. H_2SO_4 bestätigen, daß keine Anomalien auftreten; kein Amalgam reduziert ein im allgemeinen schwerer reduzierbares Ion vor einem leichter reduzierbaren. Vergleich der beobachteten Reihenfolge mit der Reihe der Normalpotentiale zeigt, daß in Hg Mn, Cr, Fe, Co u. Ni, d. h. die Metalle, die im freien Zustand Passivitätserscheinungen geben, nach der edlen Seite verschoben sind; ihre Stellung zueinander ist dieselbe. Vff. nehmen an, daß die Passivität eine fundamentale, durch die Elektronenstruktur bedingte Eigenschaft des Atoms ist u. die B. von Oxydfilmen u. dgl. höchstens sekundär eine Rolle spielt. Passivem Mn, Cr, Fe, Co, Ni wird die Elektronenverteilung 2, 8, x—11,1 (x = Atomnummer) in den 1-, 2-, 3- u. 4-Quantenringen zugeschrieben, gegenüber der Verteilung 2, 8, x—12,2 bei den akt. Metallen. Die Tatsache, daß die Differenz der Normalpotentiale im akt. u. passiven Zustand von derselben Größenordnung ist — scheinbar regelmäßiges Ansteigen von den unedleren zu den edleren Metallen — läßt schlieäen, daß die zur Umwandlung in den akt. Zustand, d. h. zur Überführung eines Elektrons aus dem 3- inden 4-Quantenring erforderliche Arbeit annähernd dieselbe ist. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1872—81. Oxford, Christ Church, Dr. LEEs Lab.) KR.

Alexander Smith Russell und **Sydney William Rowell**, *Die Stellung von Wolfram und Molybdän in der Normalpotentialreihe.* (Vgl. vorst. Ref.) Beim Schütteln einer wss. Lsg. von 10 mg Natriumwolframat (78%₀ WO_3) mit 200 g 1%ig. Zn-Amalgam u. 50 ccm 2-n. H_2SO_4 werden geringe Mengen *W* auf dem Amalgam abgeschieden; die Ggw. des W gibt sich durch Beschleunigung der H_2-Entw. zu erkennen. Diese Rk. — 30 Sek. langes Schütteln einer W-haltigen, an H_2SO_4 2-n. Lsg. mit 1%ig. Zn-Amalgam, Ausgießen in eine Schale u. nach 1 Min. Vergleich der Menge der Gasblasen an der Amalgamoberfläche mit derjenigen bei einem Kontrollvers. ohne W — kann zum qualitativen Nachweis von W dienen; Empfindlichkeit 10^{-4} g W in 200 ccm; Mo, Au u. die Platinmetalle stören. Durch Elektrolyse nach der von SMITH (Electroanalysis **1919**. 172) für Mo angegebenen Methode, werden unwägbare, aber an der katalyt. Wrkg. festzustellende Mengen W abgeschieden. Vff. untersuchen die katalyt. Wrkg. von in 1%ig. *Zn*-Amalgam gel. *Cu, Fe, Co, Mn, Pd, Cr, Pt, Mo,* W auf die Rk. 2H $\longrightarrow$ H_2 in verschiedenen Säuren, indem sie die minimale Säurekonz. ermitteln, bei der 30 Sek. nach Aufgießen auf das Amalgam Gasblasen sichtbar sind; Cr, Pt, Mo u. W sind am wirksamsten u. untereinander fast gleich. Die Löslichkeit von Cr, Mn, Co in Hg bei 15° beträgt 1—5 g auf 10^5 g *Hg*, diejenige von Mo u. W ist noch viel geringer. Mo kann ähnlich wie W auf Zn-Amalgam abgeschieden werden (Schütteln einer Lsg. von 10 mg Natriummolybdat mit 200 g 1%ig. Zn-Amalgam u. 50 ccm 2-n. H_2SO_4), ferner elektrolyt. aus saurer Lsg. mit Hg-Kathode. Die Stellung von W u. Mo in der Potentialreihe wird nach 2 Verff. bestimmt. 1. Durch Best. des am wenigsten reaktionsfähigen Metalles, auf dem W bezw. Mo abgeschieden werden kann, wenn ein Amalgam des Metalls mit der Lsg. einer W- bezw. Mo-Verb. geschüttelt wird; 2. durch Best. der Reihenfolge in bezug auf Metalle von bekanntem Normalpotential, in der W bezw. Mo durch Oxydationsmittel aus ihren Amalgamen entfernt werden. Es ergibt sich: W zwischen Bi u. Hg, Mo etwas edler als Hg. Dieser edle Zustand beider Metalle als Elemente u. als Ionen ist der n. Zahlreiche Gründe sprechen dafür, daß W u. Mo als Elemente u. vielleicht auch als Ionen auch in einer aktiveren Form auftreten können. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1881—92. Oxford, Christ Church, Dr. LEEs Lab.) KRÜGER.

Heinz Müller und **Albert James Bradley**, *Kupferhydrid und seine Krystallstruktur.* Vff. stellen ziemlich reines *Kupferhydrid, CuH* (Cu : H = 1 : 0,97) nach

folgendem Verf. her: 3 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ werden in 100 ccm O_2-freiem W. gel., 6 g 30%ig. H_3PO_2 zugesetzt, in einer H_2-Atmosphäre langsam auf 50—55° erhitzt u. nach der B. des braunen Hydrids mit Eiswasser gekühlt; Abfiltrieren, Waschen (mit W., A. u. Ä.) u. Trocknen in H_2-Atmosphäre; Ausbeute schlecht. Das CuH zers. sich an der Luft u. im evakuierten Exsiccator spontan. Röntgenograph. Unters. nach der Debyeschen Methode ergab bei den reinsten Präparaten nur ein der Atomanordnung des Hydrids entsprechendes Spektrum, während nach Wurtz (C. r. d. l'Acad. des sciences **18**. 702 [1844]) hergestellte Prodd. (% H = 1,0—1,3) außerdem die Cu-Linien lieferten. Das Gitter des Cu im CuH kann als dasjenige hexagonal dicht gepackter Kugeln angesehen werden, die um 2,2% in der Richtung der *c*-Achse komprimiert sind; Achsenverhältnis 1,59—1,60; Seitenlänge des Elementarrhombus 2,89Å.; D. 6,38; der von einem H-Atom eingenommene Raum beträgt 5,1 $Å^3$. Bei der Elektrolyse von $^1/_{20}$—$^1/_{100}$-n. $CuSO_4$-Lsgg. u. Pt-Kathode wurden ca. 25% CuH erhalten; die hydridreichsten Prodd. sind schwarz; schon schwache Oxydationsmittel, z. B. NH_4NO_3, verhindern die elektrolyt. B. von CuH. — Das von Bartlett u. Merrill (Journ. Americ. Chem. Soc. **17**. 185 [1895]) beschriebene CuH_2 ist wahrscheinlich ein Gemisch von feinverteiltem Cu u. Cu_2O; röntgenograph. Unterss. der nach ihren Angaben durch Red. von CuO u. $CuSO_4$ mit H_3PO_2 bezw. von CuO mit H_2 gewonnenen Präparate ergaben die Cuprit- u. die Cu-Linien bezw. nur letztere. Durch vorsichtige Red. von CuO mit H_3PO_2 bei 50—70° läßt sich reines Cu_2O herstellen. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1669—73. Manchester, Univ.) Krüger.

George Fowles, *Untersuchung der basischen Kupfersulfate.* Vf. untersucht die aus $CuSO_4$-Lsgg. durch Hydrolyse oder Einw. von Basen gebildeten bas. Cu-Sulfate u. weist die Existenz folgender definierter Verbb. nach: $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$ (Antlerit), $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ (Brochantit), $5CuSO_4 \cdot 9Cu(OH)_2 \cdot 2H_2O$, $2CuSO_4 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 4H_2O$, $2CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$. — Durch kurzes Sieden von $CuSO_4$-Lsgg. wird das Salz, $5CuSO_4 \cdot 9Cu(OH)_2 \cdot 2H_2O$, erhalten; hell blaugrün, mikrokrystallin; unl. u. beständig in W. Bei Entfernung der hydrolyt. abgespaltenen Säure aus der $CuSO_4$-Lsg. durch Zusatz von $NaNO_2$ oder Chinolin entsteht das Salz in reichlicher Menge; seine Zus. ist von der $CuSO_4$-Konz. in weiten Grenzen unabhängig u. wird durch Extraktion mit $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 nicht verändert; durch längeres Kochen mit starker $CuSO_4$-Lsg. geht es in die Verb. $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$ über. — $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$ ist das Endprod. der Hydrolyse ungesätt. $CuSO_4$-Lsgg.; hell blaugrün, mikrokrystallin; unl. u. beständig in W., beständig in h. starker $CuSO_4$-Lsg. Es bildet sich ferner bei längerem Erhitzen von CuO in starken $CuSO_4$-Lsgg. auf 50° oder durch sehr lange Einw. von starker $CuSO_4$-Lsg. auf CuO in der Kälte, sowie stets bei der Rk. zwischen $CuSO_4$ u. l. Basen, wenn ersteres im Überschuß, d. h. die Lsg. sauer ist. Nachrechnen der Daten von Young u. Stern (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1947; C. **1917**. I. 166) u. Wiederholung ihrer Verss. bei 50° zeigt, daß bei ihnen die feste Phase stets $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$ war. — Bei der Hydrolyse von gesätt. sd. $CuSO_4$-Lsgg. (104°) in Ggw. von festem $CuSO_4$ fällt das noch nicht beschriebene, nur in einem kleinen Bereich von Temp. u. Konz. beständige Salz, $2CuSO_4 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 4H_2O$, aus; grüne rhomb. Tafeln; durch ein k. Gemisch von Glycerin u. Methylalkohol nicht verändert, durch k. W. (bis 40°) im Sinne der Gleichung $3[2CuSO_4 \cdot Cu(OH)_2] = CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 + 5CuSO_4$ zers.; mit h. W. (95°) entstehen weniger bas. Prodd. — Der durch $Cu(OH)_2$ aus überschüssiger $CuSO_4$-Lsg. abgeschiedene Nd. ist ein Gemisch von $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ mit etwas $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$. Die verschiedenen Ergebnisse mit CuO u. $Cu(OH)_2$ sind auf deren verschiedene Löslichkeit zurückzuführen. $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ ist metastabil u. tritt in verschiedenen Formen auf; die durch Fällung in der Hitze erhaltene, hellgrüne, mikrokrystalline Form ist außerordentlich beständig, kann aber durch 24-std. Kochen mit starker $CuSO_4$-Lsg. vollständig in $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$ übergeführt werden. Bei Zusatz von $Cu(OH)_2$ zu $CuSO_4$-Lsg. verlaufen wahrscheinlich folgende Rkk. nebeneinander: Neutralisation

der hydrolyt. abgespaltenen Säure unter Fällung von $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$; direkte Vereinigung zu $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$; Umwandlung beider Salze in weniger l. u. weniger reaktionsfähige Formen; Übergang von $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ in $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$ unter Wrkg. des $CuSO_4$. Die B. von $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ wird durch niedrige $CuSO_4$-Konzz. u. niedrige Temp., diejenige von $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$ durch hohe Konz. u. hohe Temp. begünstigt. Durch Behandlung von $Cu(OH)_2$ mit k. gesätt. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. erhielt Vf. ausschließlich blaugrünes, hydrat. $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$, das nach Erhitzen auf 160° grün, frei von Krystallwasser u. mit dem Mineral *Brochantit* ident. ist. Die Behauptung von BRITTON (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2796; C. **1926**. I. 2425) u. BELL u. MURPHY (S. 1004), daß $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ das einzige bei ihren Bedingungen beständige Salz ist, beruht darauf, daß das Gleichgewicht nicht erreicht u. die Existenz von $2CuSO_4 \cdot Cu(OH)_2$ nicht beachtet wurde. — Wird zu überschüssiger, k. gesätt. $CuSO_4$-Lsg. $NaNO_2$ u. Harnstoff zugesetzt, so entsteht nach einigen Tagen bei gewöhnlicher Temp. oder nach einigen Stdn. bei 30° SEBATIERs Salz (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 101 [1897]), $2CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$; hellblau, in k. starker $CuSO_4$-Lsg. beständig; fast unl. in einem Gemisch gleicher Teile von Glycerin u. Methylalkohol; durch W. in $CuSO_4$, $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$ u. $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ zers. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 1845 bis 58. Hammersmith, Latymer Upper School.) KRÜGER.

W. Ipatjew und **A. Andrejewski**, *Verdrängung des Platins durch Wasserstoff unter hohem Druck.* (Vgl. IPATIEW, S. 1624.) Wss. *$PtCl_4$*-Lsgg. werden durch H_2 unter Druck zum Pt-Metall reduziert. Die reduzierte Menge nimmt zu mit steigender Verd. (30—3% $PtCl_4$), mit Druckerhöhung (3—50 at.), mit wachsender Temp. (20—100°), mit der Zeit (3—40 Stdn.). 100%ig. Ausbeuten an Pt werden erhalten z. B. in 5%ig. $PtCl_4$-Lsg. bei 20°, 30 at. in 24 Stdn., in 15%ig. $PtCl_4$-Lsg. bei 30°, 40 at., in 40 Stdn. Die Ggw. von HCl, H_2SO_4, $FeCl_3$ beeinflußt den Verdrängungsvorgang nur wenig. Bei Red. verdünnterer $PtCl_4$-Lsgg. (0,01—1,0%) spielen die Zusätze eine größere Rolle. Sie ($FeCl_3$, HCl, $NiCl_2$, HNO_3, H_2SO_4) erschweren die Verdrängung u. zwar um so stärker, je verdünnter die Lsg. ist. Die Fe-haltigen Lsgg. sind, falls Pt-Ausscheidung stattgefunden hat, farblos, falls keine Red. erfolgt ist, gefärbt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 51—53.) BIKERMAN.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Felix Machatschki, *Mineralogische Notizen.* Die *Berylle* u. ihre Zersetzungsprodd., eine grüne, erdige M., welche hauptsächlich aus Beryll, Muskovit, Quarz, Feldspat u. Bertrandit besteht, sowie die *Feldspate* des Piseker Pegmatits, primärer *Muskovit* zweiter Generation aus dem Turmalinpegmatit von Horaštovic u. *Andalusit* von Rosenberg in Böhmen wurden untersucht. (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 457—65. Graz, Mineralog. Inst. der Univ.) ENSZLIN.

L. Tokody, *Krystallographische Monographie der ungarischen Cerussite.* Die Formen u. ihre Häufigkeit bei den Cerussiten werden untersucht u. beschrieben. (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 385—456. Budapest, Mineralog. Inst. d. Techn. Hochschule.) ENSZLIN.

W. M. Myers, *Die Mineralogie einiger Handelsgranate.* Die physikal. Eigenschaften u. die chem. Zus. einiger zu Schmuckwaren verwendbarer Granate werden veröffentlicht. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] **12**. 115—18. New Brunswick, Bureau of Mines.) ENSZLIN.

P. Tosa, *Die Entstehung der Schwefellagerstätten von Sizilien nach W. Hunt.* Auseinandersetzung über die sedimentäre B. der Schwefellagerstätten von Sizilien mit W. HUNT. Die reduzierenden KW-stoffe wirken auf den vorhandenen Gips ein, wodurch die Schwefellagerstätten, wie dies auch der Fall ist, gangartige Form annehmen. Ein Zeichen für den nahen Zusammenhang der Lagerstätten mit KW-stoffemanationen

bilden die heute noch in größeren Tiefen auftretenden schlagenden Wetter. (Boll. del R. Comitato-Geol. d'Italia **1916**. 283—90. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. B. **1926**. I. 221 bis 22. Ref. K. Willmann.) Enszlin.

Percy A. Wagner, *Die Mutue Fides Stavoren Zinnfelder.* Die Zinnfelder sind an Granite, Granophyre u. Quarzite gebunden. Die ersteren sind die reichsten. Sie enthalten bis 80% Zinnerze. Daneben treten noch Pyrit, Arsenkies, Kupferkies, Molybdänglanz, Zinkblende, Wolframit u. Bleiglanz auf. Topas u. Turmalin fehlen ganz. Die B. bei den höchsten Tempp. finden sich im Granit, die bei den niedrigsten in dem vom Granit entfernten Schiefer. Die Zinnerze haben sich während der pneumatolit. Phase gebildet. (Union of South Africa. Geol. Survey Mem. Nr. **16**. 1921. 192p. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. B. **1926**. I. 225. Ref. A. Cissarz.) Enszlin.

A. Stella, *Über eine Chromitlagerstätte im Argentieratal bei Ziona (Oberes Varatal).* Der Chromit ist eine magmat. Ausscheidung u. kommt in der Serpentinrandzone in Form von Nestern u. Schwärmen vor. Die Aufbereitung des Erzes ist nicht schwierig. (Boll. soc. Geol. It. **43**. 182—88. 1924. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. B. **1926**. I. 223—24. Ref. K. Willmann.) Enszlin.

Fr. Ahlfeld, *Zinnerzführende Pegmatite in der Cordillera Real, Bolivien.* Metall u. Erz **23**. 420—24. Oruro [Bolivien].) Lüder.

W. A. Tarr, *Ist die Kreide ein chemisches Sediment?* Vf. ist der Ansicht, daß die Kreide Englands chem. Ursprungs ist. Ihre B. ist durch Nd. des $Ca(HCO_3)_2$ unter Entweichen von CO_2 durch Verdunstung unter wahrscheinlicher Mitwrkg. von Bakterien geschehen. (Geol. Mag. **62**. 252—64. 1925. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. B. **1926**. I. 263. Ref. Joh. Böhm.) Enszlin.

L. H. Adams und **R. E. Gibson**, *Die Kompressibilität von Dunit und Basaltglas und ihr Einfluß auf die Zusammensetzung der Erde.* Die Kompressibilität des Dunits beträgt bei 2000 Megabar (1 Megabar = 1,02 atm.) $0,84 \cdot 10^{-6}$ bei 10000 Megabar $0,79 \cdot 10^{-6}$ pro Megabar. Die Kompressibilität des Basaltglases ist größer. Sie beträgt $1,45 \cdot 10^{-6}$ pro Megabar. Die Geschwindigkeit, mit der sich Erdbebenwellen im Dunit bei 2000 Megabar fortpflanzen, berechnet sich zu 7,9 km/sec. u. 8,4 km/sec. bei 17000 Megabar. Für Gabbro betragen dieselben Werte 6,9 u. 7,3 km/sec. In einer Tiefe von 60 km ändert sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit longitudinaler Wellen plötzlich von 6 auf 8 km/sec., woraus der Schluß gezogen wird, daß dort bas. dunitartige Gesteine beginnen. (Proc. National Acad. Sc. Washington **12**. 275—83. Washington, Carnegie-Inst.) Enszlin.

S. Goy und **W. Rudolph**, *Über das Vorkommen von Arsen in ostpreußischen Gewässern.* Zur Aufklärung über das Wesen der Haffkrankheit wurden die ostpreuß. Gewässer einer Unters. auf ihren Gehalt an As unterzogen. Es enthielten an As als As_2O_3 berechnet das Ostseewasser zwischen Kolberg u. Pillau 1—2, Wasser des frischen Haff 5—10, Wasser des kur. Haff 1,1—3 Millionstel g pro Liter. Wesentlich höher ist der Gehalt an As der Sedimente. 1 kg Schlamm enthielt an As_2O_3 auf Trockensubstanz berechnet im frischen Haff 5,1—30, in den Zuflüssen desselben 2,1—6,3, im kur. Haff 5,6—14,5 u. in den Zuflüssen des letzteren 3,3—9,3 Tausendstel g. AsH_3 als Anzeichen für die Selbstreinigung des Schlammes konnte in den Schlammgasen nicht nachgewiesen werden. („Agrikulturchemie u. Landwirtschaft", Denkschrift zum 50-jährigen Bestehen der landw. Versuchsstation u. des Nahrungsmitteluntersuchungsamts der Landwirtschaftskammer für die Provinz Ostpreußen in Königsberg in Pr. **1925**. 74—80. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. B. **1926**. I. 232. Ref. K. Andree.) Enszlin.

Pouget und **Chouchack**, *Radioaktivität und chemische Zusammensetzung der Mineralwässer von Hammam des Ouled Ali.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 921; C. **1926**. I. 1790.) Zwei Quellen (Source captée u. Source du Moulin) werden untersucht. Es handelt sich um CO_2-haltige, heiße Sulfatquellen mit einem Salzgehalt (180°) von 1,264 bezw. 1,220 g im Liter. Die Tempp. betragen 44,5° bezw. 52,0°.

Die Radioaktivität entspricht 28,2 bezw. 5,4 Millimikrocurie Ra. Der Salzgehalt besteht zum größten Teil aus SO_4, Ca, CO_3 usw. Die freie CO_2 beträgt 0,103 bezw. 0,174 g/Liter. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1480—81.) ENSZLIN.

Charles Moureu und **Adolphe Lepape**, *Gehalt der atmosphärischen Luft an Krypton und Xenon.* Vff. bestimmen spektrophotometr. den Gehalt des Rohargons u. damit den Gehalt der Luft an *Kr* u. *X*. Die Methode führt zu genaueren Werten als die Trennungsmethode von RAMSAY. Vff. finden $1,0 \cdot 10^{-6}$ Vol.-$^0/_0$ Kr u. $9 \cdot 10^{-8}$ Vol.-$^0/_0$ X in der atmosphär. Luft, also ca. das 20-fache der bisher angenommenen Werte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 171—75.) LESZYNSKI.

C. Palache, *Bemerkungen über neue oder unvollständig beschriebene Meteorite aus dem mineralogischen Museum der Harvard-Universität.* Ein rotbrauner *Pallasit* von Ollague, Provinz Polosi, Bolivia, besteht zu 35$^0/_0$ aus Olivin u. zu 65$^0/_0$ aus Fe. Die Olivinkrystalle sind bis 2 ccm groß. Ein *Eisenmeteorit* von Sierra Sandon, Taltal, Chile ist durch langes Liegen in der Wüste stark verwittert. Sein Gewicht beträgt noch 6,326 kg. Ein *Eisenmeteorit* von Cumpas, Sonora, Mexiko ist mit einer braunen Limonitkruste überzogen. Es ist ein Oktaedrit, dessen Fe ll. in HNO_3 ist u. der unregelmäßige Widmanstättsche Figuren zeigt. Er enthält Kamazit Troilitknollen u. wenig Taenit. Schreibersit fehlt. Er besteht aus 93,837$^0/_0$ Fe; 6,001$^0/_0$ Ni, 0,093$^0/_0$ Co, 0,010$^0/_0$ Cu, 0,014$^0/_0$ S u. 0,148$^0/_0$ P. Ein *Meteorit* von Mount Ouray, Chaffee Co, Col., ist ebenfalls ein Oktaedrit mit der Zus. 0,05 Unl., 90,78 Fe, 7,97 Ni, 0,11 Co, 0,02 Cu, 0,02 S u. 0,38 P. Ein neuer *Eisenmeteorit* von Gun Creek, Gila Co, Arizona ist ebenfalls ein Oktaedrit mit gut ausgebildeten Widmanstättenschen Figuren. Er hat die Zus. 0,02 Unl., 92,13 Fe, 6,50 Ni, 0,04 Co, 0,005 Cu, 0,01 S u. 0,47 P. Dann werden noch der bereits beschriebene *Colorado River Meteorit* u. der Anderson oder *prähistor. Pallasit* besprochen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] **12**. 136—50. Cambridge, Mass., Harvard Univ. ENSZLIN.

D. Organische Chemie.

Max H. Hey, *Krystallographische Untersuchungen einiger Derivate der Diphenylessigsäure und des Diphenyläthers.* Die Angaben für *Diphenylessigsäure* sind: F. 146°; $Kp._{25}$ 195°; $D.^{15}_{15}$ 1,258, triklin zentrosymmetr. (holoedr.) ausgesprochen pseudoquadrat. Habitus, positive Doppelbrechung. *Diphenylessigsäureäthylester*, F. 59°; $Kp._{25}$ 195°; D. 1,186; Symmetrieklasse orthorhomb.-pyramidal (rhomb.-hemimorph). Die einzelnen Achsenwinkel sind für rotes, gelbes, grünes u. blaues Licht angegeben. — *Diphenylessigsäuremethylester*, F. 59°; D. 1,204. Monokline Tafeln, selten Zwillinge. Die Krystalle zeigen gute Spaltbarkeit, die erste Mittellinie bildet mit der *c*-Achse einen Winkel von 20°; horizontale Dispersion schwach, Doppelbrechung sehr stark. — *Diphenyläther*, $(C_6H_5)_2O$, F. 28°; Kp. 557°; $D.^{19}_{15}$ 1,187; orthorhomb. Krystalle aus Lg., meist Tafeln, oft auch Prismen. Doppelbrechung mittelgroß. — Weniger genau sind die Daten von *Diphenylessigsäureanilid*, monokline, kleine Krystalle, u. *Diphenylessigsäureamid*, sechsseitige Platten, wahrscheinlich monoklin, häufig Zwillingserscheinungen. (Ztschr. f. Krystallogr. **63**. 496—501. Oxford, Univ.) HAASE.

C. N. Cameron, *Die Wirkung von Anilin auf Glykose in essigsaurer Lösung.* I. Werden 1,5 g *Glykose* in 50 ccm A. mit 0,775 g frisch destilliertem *Anilin* u. 0,5 g *Essigsäure* versetzt, so wird die Lsg. bei 24—25° in 2 Tagen leicht gelb, in 12 Tagen orange, in 18 Tagen rot u. in 34 Tagen braun. Eine Vergleichslsg., die nur Glykose u. Anilin enthält, wird in 32 Tagen leicht gelb u. in 112 Tagen braun. Die Ggw. der Säure beeinflußt die Rk. katalytisch. In den sauren Lsgg. bleibt die braune Farbe bestehen, u. nach 90 Tagen reduzieren sie Fehlingsche Lsg. nicht mehr, so daß also weder Glykose noch *Glykoseanilid* als solche zugegen sind. Wird die alkoh. Lsg. hierauf mit 400 ccm W. verdünnt, so scheidet sich ein gefärbtes Material (0,35 g) ab, das nach dem Trocknen im Vakuum bei 85° sinterte, bei ca. 116° schwarz u. glasig wurde u. sich

bei 141° zersetzte. IRVINE u. GILMOUR (Journ. Chem. Soc. London **93**. 1429. [1908]) fanden bei der polarimetr. Unters. von alkoh. Glykoselsgg., die einen Überschuß an Anilin enthielten, daß die anfängliche Rechtsdrehung der Lsgg. zunächst anwächst u. dann allmählich sinkt, um konstant zu werden, wenn eine bestimmte Linksdrehung erreicht ist. Das anfängliche Anwachsen der Rechtsdrehung ist auf die B. des rechtsdrehenden *α-Glykoseanilids* zurückzuführen, das Absinken der Drehung auf die B. des *β-Isomeren.* Diese Autoren fanden ferner, daß α-Glykoseanilid durch Spuren von Säure in das β-Isomere übergeführt wird. Die B. des β-Glykoseanilids mußte demnach in saurer Lsg. beschleunigt werden, was der Vf. durch polarimetr. Messungen bestätigen konnte. Daß Glykoseanilid in saurer Lsg. gebildet wird, wurde durch Ausfällen mit einem Gemisch von Ä. + Bzl. sichergestellt. Das gereinigte Prod. hatte F. 146° u. $[\alpha]_D^{23} = -51,6^0$ in 3%ig. methylalkohol. Lsg. Daß das Glykoseanilid für die Färbung der sauren Lsgg. von Glykose u. Anilin verantwortlich ist, geht daraus hervor, daß sich die Verb. in A. färbt, u. daß Essigsäure diesen Vorgang beschleunigt. Beim Verdünnen solcher gefärbten Lsgg. des Glykoseanilids mit W. wurde ein ähnlich gefärbtes Prod. wie aus den sauren Glykoseanilinlsgg. erhalten. Schließlich studierte der Vf. noch die Wrkg. einer Änderung der Konzentration des Anilins u. der Essigsäure auf die Rk. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2233—38. Saskatoon, Saskatchewan, Univ.) KINDSCHER.

Józef Hawliczek, *Neue Methoden zur Oxydation von Ferrocyaniden zu Ferricyaniden.* In Anbetracht der Schwierigkeiten bei der Darst. von reinen Ferricyaniden untersuchte Vf., ob diese nicht auf dem Wege über die Ammonsalze der Ferrocyanwasserstoffsäure behoben werden können. Vf. untersuchte das Verh. von $(NH_4)_4 \cdot Fe(CN)_6$, fest u. in Lsg., gegen Oxydationsmittel, u. ob bei der Oxydation von $NH_4 \cdot K_3Fe(CN)_6$ u. $(NH_4)_2K_2(CN)_6$ reine Ferricyanidlsgg. zu erhalten sind. — $(NH_4)_4Fe \cdot (CN)_6$ wurde erhalten durch Zers. von Pariserblau mit NH_3 bei 80° oder aus $K_4Fe(CN)_6$ u. $(NH_4)_2SO_4$ u. Fällen mit A. Gelbes Pulver, verliert an der Luft u. am Lichte langsam NH_3. Aus dem Vergleich des Verh. der Substanz in Luft u. indifferenten Gasen folgt, daß die Tension des NH_3 bei höherer Temp. klein ist, u. daß durch bloße Temperaturerhöhung eine Zers. der Verb. in NH_3 u. $(NH_4)_3HFe(CN)_6$ usw. schwierig zu erreichen wäre. Das Gleichgew. $(NH_4)_4Fe(CN)_6 \rightleftharpoons (NH_4)_3HFe(CN)_6 + NH_3$ ist bei 100° nach links verschoben, bei noch höherer Temp. erfolgt Zers. u. Abspaltung von HCN. O führte dagegen $(NH_4)_3HFe(CN)_6$ sofort in *Ferricyanid* über u. verwandelte so das gesamte $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ in das Ferricyanid. Die Konz. des NH_3 in dem Streichgas übt auf die Geschwindigkeit der NH_3-Entw. einen großen (verlangsamenden) Einfluß aus. Eine Erhöhung der O-Konz. ist ohne Einfluß auf die Rk. Wasserdampf verlangsamt die Oxydation des $(NH_4)_3HFe(CN)_6$. — Vf. untersuchte die Rkk.:

1. $CaK_2Fe(CN)_6 + (NH_4)_2CO_3 = K_2(NH_4)_2Fe(CN)_6 + CaCO_3$ u.
2. $2\,NH_4K_3Fe(CN)_6 + O = 2\,K_3Fe(CN)_6 + 2\,NH_3 + H_2O$.

Die Rk. 1 verläuft leichter in verd. Lsgg.; ein Überschuß an CO_2 ist schädlich. Die Rk. 2 wurde sowohl mit Luft-O, wie mit PbO_2 als Oxydationsmittel durchgeführt. Zum Ziele führten nur die Verss. mit PbO_2, also mit atomarem O; es wurden reine Krystalle von $K_3Fe(CN)_6$ erhalten mit fast theoret. Ausbeute. (Przemysl Chemiczny **10**. 1—17.) SCHÖNFELD.

E. C. Gilbert, *Der Schmelzpunkt des 4-Chlor-2,6-dibromanilins.* Die Verb. wurde durch Bromieren von reinem *p-Chloranilin* (F. 71—72°) in wss. Lsg. u. in Eg. erhalten u. aus verd. A., absol. A. u. Eg. umkrystallisiert. Der F. wurde zu 92,9°, korr. gefunden u. wurde durch viermaliges Umkrystallisieren nicht verändert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2242. Corvallis, Oregon, Agric. Coll.). KINDSCHER.

H. G. Tanner und **Percy A. Lasselle**, *Darstellung und Eigenschaften von o-Toluidin.* Vff. stellten vom p-Isomeren freies o-Toluidin folgendermaßen her: *Phthalsäureanhydrid* wurde mit NH_3 in *Phthalimid* u. dieses nach REISSERT (Ber. Dtsch.

Chem. Ges. **46**. 1484 [1913]) in *Phthalid* übergeführt. Letzteres lieferte mit HJ *o-Toluylsäure* u. diese bei 120° mit PCl_5 das Säurechlorid (Ausbeute ca. 75%). Das *o-Toluylsäurechlorid* wurde mit NH_4-Carbonat in *o-Toluylamid* (F. 140° aus h. W.) übergeführt (Ausbeute 50%). Die Umwandlung des Säureamids in *o-Toluidin* erfolgte nach dem Verf. von HOFMANN mit NaOBr. Das über das Hydrochlorid gereinigte *o*-Toluidin vom $Kp._{754,6}$ 200,5—200,7° ($D.^{20}{}_{20}$ 1,0053, $n_D{}^{20} = 1,5688$) gab bei der Behandlung mit K-Dichromat einen schwarzgrünen Nd. u. beim Abfiltrieren desselben ein bläulichrotes Filtrat, dessen Farbe prakt. ident. mit derjenigen war, die *p*-Toluidin bei der gleichen Behandlung liefert. Die von SCHOEN (Chem.-Ztg. **12**. 494) vorgeschlagene Methode zur colorimetr. Best. von *p*-Toluidin im *o*-Isomeren kann daher nur angenäherte Werte liefern, die mit zuehmender Reinheit des *o*-Toluidins immer ungenauer werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2163—66. Eugene, Oregon, Univ.) KINDSCHER.

André Job und **Antoine Cassal**, *Darstellung eines Chromcarbonyls mit Hilfe einer Organomagnesiumverbindung.* (Vgl. S. 1410.) Man läßt in CO-Atmosphäre eine äth. Lsg. von C_6H_5MgBr in eine benzol-äth. Suspension von Chromichlorid eintropfen, wobei die Temp. unterhalb 10° bleiben muß, hydrolysiert das Reaktionsprod. u. dest. den Ä. im Vakuum ab: An den Gefäßwänden erscheinen weiße rhomb. Krystalle des Chromcarbonyls. Ihre Zus. entspricht der Formel $Cr(CO)_6$; die Verb. hat also 18 Elektronen in der Außenschale, wie Krypton. Sie ist l. in Chlf., CCl_4, swl. in A., Ä., Eg., Bzn. Sublimiert bereits bei Zimmertemp. Zers. sich auf dem Maquenneschen Block bei 210°. Brennt mit heller Flamme. Ist gegen Alkalien, Br, HCl u. H_2SO_4 beständig. Wird durch rauchende HNO_3 sofort oxydiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 392—94.) BIKERMAN.

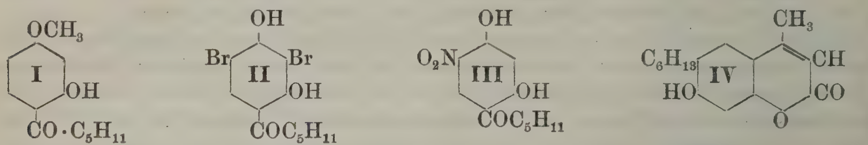
Charles A. Kraus und **Ralph H. Bullard**, *Über Alkylzinnverbindungen.* I. *Einige Stannoäthane.* II. *Trimethylbenzylstannan.* Die Elemente der 4. Gruppe des period. Systems bilden, außer Ti, Verbb. vom Typus $R_3M \cdot MR_3$, in denen die Stabilität der Bindung zwischen den Atomen M des Elements von der Natur desselben u. der Art des Substituenten R abhängig ist. Allgemein ist die M-M-Bindung um so betändiger, je elektronegativer das Element ist. Im Gegensatz zu den C-Verbb. ist in den Sn-Verbb. die Sn-Sn-Bindung beständiger, wenn die Substituenten Aryl-, als wenn sie Alkylgruppen sind. Vff. stellten einige Verbb. vom Typus $R_3'Sn \cdot SnR_3''$ auf folgenden Wegen her:

1. $R_3'SnNa + BrSnR_3'' = NaBr + R_3'Sn \cdot SnR_3''$
2. $R_3''SnNa + BrSnR_3' = NaBr + R_3''Sn \cdot SnR_3'$

Im Falle der Trimethylzinn- u. Triphenylzinngruppen verläuft die eine Rk. quantitativ, die andere aber führt zu einem Gemisch von Stannoäthanen. Die Verbb. $R_3'Sn \cdot SnR''$ reagieren in Benzol bei höheren Tempp. unter B. von Verbb. vom Typus $(R_3'Sn)_2$ u. $(R_3''Sn)_2$.

Versuche. *Hexamethylstannoäthan,* $(CH_3)_3Sn \cdot Sn(CH_3)_3$. Durch Red. von *Trimethylzinnbromid* mit Na in fl. NH_3. Ausbeute 84%. Mol.-Gew. in Bzl. 327,4. — *Trimethyltriäthylstannoäthan,* $(CH_3)_3Sn \cdot Sn(C_2H_5)_3$. Herst. nach den Rkk. 1. u. 2. Daß nicht etwa ein Gemisch von Hexamethyl- mit Hexaäthylstannoäthan vorliegt, wurde durch Vergleich der Eigenschaften der erhaltenen Verb. mit denen der Mischungen der beiden Stannoäthane sichergestellt. — *Triphenyltrimethylstannoäthan,* $(C_6H_5)_3 \cdot SnSn(CH_3)_3$. Herst. nach Rk. 1. u. 2., wobei aber die Rk. *Na-Trimethylzinn* u. *Triphenylzinnbromid* nicht quantitativ verläuft. Wahrscheinlich entstehen hierbei auch *Hexamethyl-* u. *Hexaphenylstannoäthan.* F. 106°, Mol.-Gew. 511,2. Oxydiert sich im Gegensatz zu *Trimethylzinn* nicht an der Luft. — *Trimethylbenzylstannan,* $(CH_3)_3 \cdot Sn \cdot CH_2C_6H_5$. Durch Behandeln von Na-Trimethylzinn mit Benzylchlorid in fl. NH_3. Fl. vom Zers.-Punkt 215°, Mol.-Gew. 254,6. Beim Bromieren in Ä. unter Kühlen mit fl. NH_3 entsteht ein Gemisch von Trimethylzinnbromid u. Benzylbromid. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2131—36. Providence, Rhode Island.) KINDSCHER.

D. Twiss, *Die chemischen Eigenschaften des Caproylresorcins und einiger seiner Derivate.* Acylresorcine können durch Kondensation der *Fettsäureester* mit *Resorcin* erhalten werden, wobei $ZnCl_2$ als Kondensationsmittel besser wirkt als H_2SO_4, P_2O_5, $AlCl_3$ oder Mischungen von $ZnCl_2$ u. $AlCl_3$. So wurde *Caproylresorcin* aus *Äthylcaproat* u. *Resorcin* gewonnen. Verss., dieses *Resorcylamylketon* partiell zu reduzieren, um zum *Resorcylamylcarbinol* zu gelangen, führten mit verschiedenen Red.-Mitteln nicht zu positiven Ergebnissen. So versagte Al-Amalgam in saurer, alkal. u. neutraler Lsg., Zn-Staub u. alkoh. NaOH. Red. mit Na in absol. A. lieferte ein Prod. mit hohem Mol.-Gew., welches sich in NaOH mit roter Farbe löste. *Hexylresorcin* u. Caproylresorcin verhalten sich chem. ganz verschieden. Dies hat seinen Grund 1. im Unterschied in der Intensität der sterisch-hindernden Wrkg. zwischen der Hexyl- u. Caproylgruppe auf die orthoständige Hydroxylgruppe u. 2. in der stärker stabilisierenden Wrkg. der negativen Caproylgruppe auf den Bzl.-Ring. So liefert Caproylresorcin nur einen Monomethyläther, selbst wenn mit einem Überschuß von Dimethylsulfat oder Methyljodid methyliert wird, Hexylresorcin hingegen einen Mono- oder Dimethyläther. Der Monomethyläther des Ketons bildet beim Schütteln mit konz. wss. NaOH ein unl., weißes, flockiges Na-Salz, während der Monomethyläther des Red.-Prod. in NaOH l. ist. Beim Behandeln mit Acetylchlorid liefert das Keton ein Monoacetat, Hexylresorcin ein Diacetat. Die verschiedene stabilisierende Wrkg. ergibt sich aus dem verschiedenen Verh. bei der Nitrierung oder Bromierung. Caproylresorcin gibt eine krystalline Mononitroverb., Hexylresorcin wird durch HNO_3 vollständig zerstört. Bromierung des Ketons gibt ein krystallines Dibromprod., während Hexylresorcin eine ölige Dibromverb. liefert, die beim Stehen HBr abspaltet. Für die Konstitution der Caproylresorcinderivv. nimmt der Vf. folgendes an:



Wird Caproylresorcin mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat behandelt, so konnte keine Cumarinbildung beobachtet werden. Hexylresorcin liefert mit Acetessigester ein substituiertes Cumarin (IV). Sowohl Caproyl als Hexylresorcin zeigen abnormales kryoskopisches Verh. u. bilden mit Bzl. u. Nitrobenzol verschiedene Additionsprodd.

Versuche. *Caproylresorcin*, $C_{12}H_{16}O_3$. Darst. durch Kochen von *Resorcin* u. *Äthylcaproat* in Ggw. von $ZnCl_2$; Ausbeute 60%. Weiße Krystalle, F. 56—57°, $Kp._{14}$ 217—218°, Kp. 343—345°, l. in Alkali, Na_2CO_3, Borax u. den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln, unl. in PAe. Mit $FeCl_3$ Rotfärbung. — *Monomethyläther*, $C_{13}H_{18}O_3$ (I). Durch Methylieren des Ketons mit Dimethylsulfat in NaOH. Farbloses Öl, $Kp._{12-13}$ 189—192°. Gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung. Unl. in verd. NaOH; mit konz. NaOH entsteht das unl., weiße, flockige *Na-Salz*. Kryoskopisches Verhalten in Bzl. normal; Mol.-Gew. 221, 226. Neben dem Monomethyläther entstehen in sehr geringen Mengen weiße Krystalle vom F. 35—36°, die mit $FeCl_3$ keine Färbung geben u. wahrscheinlich den *Dimethyläther des Caproylresorcins* darstellen. — *Oxim*, $C_{12}H_{17}O_3N$. Aus *Caproylresorcin* u. Hydroxylaminhydrochlorid. Weiße Krystalle aus 50%ig. A., F. 190—191° unter Zers. Unl. in W. Gibt in A. mit $FeCl_3$ kräftige blauviolette Färbung. — *p-Nitrobenzoylester*, $C_{19}H_{19}O_6N$. Aus Caproylresorcin u. *p-Ni*trobenzoylchlorid. Blaßgelbe Krystalle aus A., F. 89—91°. — *Monoacetat*, $C_{14}H_{18}O_4$. Aus dem Keton u. Acetylchlorid. Farbloses Öl, $Kp._{14}$ 213—215°. Gibt in A. mit $FeCl_3$ Rotfärbung. Ein festes Oxim konnte nicht erhalten werden. — *Diacetat.* Durch Kochen des Ketons mit W.-freiem Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid in schlechter Ausbeute. Dickes gelbes Öl, $Kp._{13}$ 229—232° unter Zers. Mit alkoh. NaOH wird das Keton zurück-

erhalten. — *Mononitroverb.*, $C_{12}H_{15}O_5N$ (**III**). Durch Behandeln des Ketons mit HNO_3 (D. 1,4). Weiße, glitzernde Blättchen aus A., F. 73—74°, l. in k. A., in NaOH mit gelber Farbe; gibt mit $FeCl_3$ in A. Rotfärbung. — *Dibromverb.*, $C_{12}H_{14}O_3Br_2$ (**II**). Durch Bromieren des Ketons in Eg. Schwachgelbe Nadeln aus A., F. 102—103°. — *Hexylresorcin*, $C_{12}H_{18}O_2$. Durch Red. des Caproylresorcins mit amalgamiertem Zn u. HCl bei Siedetemp.; Ausbeute 76%. Weiße Nadeln aus Bzl., weiße Blättchen aus Lg., F. 67—68°, $Kp._{13-14}$ 198—200°, Kp. 333—335° unter Zers., l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmm., unl. in PAe., l. in Alkali, Na_2CO_3, Borax u. konz. H_2SO_4 unter Sulfonierung beim langen Stehen. Löslichkeit in W. 1 : 2000. Gibt in A. mit $FeCl_3$ Grünfärbung. — *Dimethyläther*, $C_{14}H_{22}O_2$. Durch Methylieren des Carbinols mit Dimethylsulfat u. NaOH. Farbloses Öl, $Kp._{12}$ 164—165°, Mol.-Gew. in Bzl., 216, 214. Unl. in Alkali. Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. — *Monomethyläther.* Durch Methylieren des Carbinols mit der berechneten Menge Dimethylsulfat. — *Diacetat*, $C_{16}H_{22}O_4$. Aus Hexylresorcin u. Acetylchlorid. Farbloses Öl, $Kp._{15}$ 198—199°. — *Cumarin*, $C_{16}H_{20}O_3$ (**IV**). Aus Hexylresorcin, Acetessigester u. H_2SO_4. F. 165°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2206—12. Baltimore, Maryland, Univ.) KINDSCHER.

H. O. Nicholas und **J. L. E. Erickson**, *Substituierte Amide.* I. *Darstellung von substituierten Acetamiden und der entsprechenden primären Amine.* Bei der Behandlung von *Acetamid* mit *Benzylchlorid* entstehen neben kleinen Mengen *Benzylacetamid* große Mengen Ammoniumchlorid. Nach Verss. der Vff. scheinen Alkylhalide mit Acetamid folgendermaßen zu reagieren:

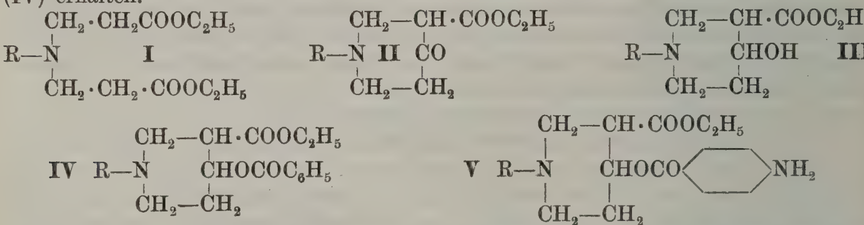
$$CH_3CONH_2 + RBr = CH_3CONHR + HBr$$
$$2\,CH_3CONH_2 + HBr = CH_3CONHCOCH_3 + NH_4Br.$$

Versuche. *Benzylacetamid*, $C_9H_{11}ON$. Aus *Benzylbromid* u. W.-freiem *Acetamid* bei 3- bis 6-std. Erhitzen auf 200—220° im Ölbad; Ausbeute 80%. $Kp._2$ 157°. — *β-Phenyläthylacetamid*, $C_{10}H_{13}ON$. Aus *β-Phenyläthylbromid* u. Acetamid bei 200—220°; Ausbeute 40%. $Kp._2$ 154°. — *Äthylacetamid*, C_4H_9ON. Durch 20- bis 30-stündiges Erhitzen von *Äthylbromid* mit Acetamid auf 220° im geschlossenen Rohr; Ausbeute 66%. Kp. 206°. — *n-Propylacetamid*, $C_5H_{11}ON$. Darst. entsprechend der Äthylverb., Ausbeute 70%. Kp. 225°. — *n-Butylacetamid*, $C_6H_{13}ON$. Darst. entsprechend der Äthylverb.; Ausbeute 66%. Kp. 229°. — *Isoamylacetamid*, $C_7H_{15}ON$. Darst. entsprechend der Äthylverb.; Ausbeute 42%. Kp. 232. — Aus diesen substituierten Acetamiden wurden durch Hydrolyse mit konz. HCl die entsprechenden primären Amine mit einer Ausbeute von 80—90% erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2174—76. Houston, Texas, Rice Institute.) KINDSCHER.

Elmer B. Vliet und **Roger Adams**, *Beziehungen zwischen der Wasserstoffionenkonzentration und der chemischen Konstitution bei bestimmten Lokalanästheticis.* GROS (Arch. f. exp. Path. Pharmakol. **63**. 80. **67**. 127. 130) fand, daß die Wirksamkeit der Lokalanästhetica mit fallender [$H^{\cdot}$] deutlich anwächst. Vff. bestimmten die [$H^{\cdot}$] äquimolekularer Lsgg. der Hydrochloride von *p*-Aminobenzoesäureestern vom Typus (p) $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COO(CH_2)x \cdot N \cdot R \cdot R'$ in 0,02-n. wss. Lsgg., bezogen auf die zugrundeliegende Base, mittels der H- u. Kalomelelektrode. Aus den Ergebnissen wurde die Basizitätskonstante nach CLARK berechnet. Es ergab sich eine erstaunliche Gleichmäßigkeit in der Beziehung zwischen der [$H^{\cdot}$] u. der Struktur. Die Basizität fällt mit zunehmender Größe von R u. R'. Hierbei nehmen die Dimethylaminoverbb., die etwas weniger basisch als die Diäthylaminoverbb. sind, eine Ausnahmestellung ein. Während die Diisopropylaminoverbb. etwas basischer als die Di-n-propylaminoverbb. sind u. die Basizität von Di-n- u. Diisoamylaminoverbb. nahezu gleich ist, macht sich ein deutlicher Abfall in der Basizität der Diisobutylaminoverbb. gegenüber ihren n- u. sek. Butylisomeren bemerkbar. Die Basizität der Piperidyl- u. der *n*-Butylallylaminoverbb. fällt zwischen die der Di-n-propylamino- u. Di-n-butylaminoderivv. Ein Anwachsen der Zahl der C-Atome zwischen O u. N hat die ent-

gegengesetzte Wirkung als die wachsende Größe der R- u. R'-Gruppen, solange es sich um normale Ketten handelt. Ist die C-Kette hingegen verzweigt, so fällt die Basizität wieder. Sitzt der Cyclohexanring zwischen O u. N, so wirkt dies in der Weise, als wenn O u. N durch zwei unverzweigte C-Ketten miteinander verbunden wären, wobei die kürzere Kette die Basizität bestimmt. Die Salze schwächerer Säuren (Acetate, Borate) des *β-Diäthylaminoäthyl-* u. *γ-Diäthylaminopropyl-p-aminobenzoats* sind in Lsg. beständig u. zeigen höhere p_H-Werte als die Hydrochloride. Die Borate von *γ-Di-n-butylaminopropyl-* u. *β-n-Butylallylaminoäthyl-p-aminobenzoat* sind in Lsg. nicht beständig, sondern hydrolysieren schnell unter Abscheidung der freien Base. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2158—62. Urbana [Ill.], Univ.) Kindscher.

S. M. Mc Elvan, *Piperidinderivate.* II. u. III. Mitt. II. *1-Alkyl-3-carbäthoxy-4-piperidylbenzoate.* (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 1721; C. **1924**. II. 1197.) Die 1-Alkyl-3-carbäthoxy-4-piperidylbenzoate wurden auf folgendem Wege hergestellt: *β,β'-Dicarbäthoxydiäthylalkylamine* (I) wurden mit Na in *1-Alkyl-3-carbäthoxy-4-piperidone* (II) übergeführt, die bei der katalyt. Red. die entsprechenden 4-Oxypiperidine (III) lieferten. Durch Benzoylierung letzterer Verbb. wurden die Benzoate (IV) erhalten.



V e r s u c h e. *β,β'-Dicarbäthoxydiäthylalkylamine* (I) wurden aus den primären Alkylaminen u. *Äthyl-β-brompropionat* in Ggw. von Ag_2O gewonnen. Ausbeute 65 bis 75%. Folgende Verbb. wurden hergestellt u. analysiert:

Alkylgruppe (R)	Formel	$Kp._2$	d^{20}_{20}	n^{20}_D
Äthyl	$C_{12}H_{23}O_4N$	126—128°	1,0058	1,4385
n-Propyl	$C_{13}H_{25}O_4N$	132—134°	0,9951	1,4393
Isopropyl	$C_{13}H_{25}O_4N$	128—130°	0,9960	1,4388
n-Butyl	$C_{14}H_{27}O_4N$	154—156°	0,9804	1,4400
Isobutyl	$C_{14}H_{27}O_4N$	153—156°	0,9766	1,4384
sek. Butyl	$C_{14}H_{27}O_4N$	145—148°	0,9861	1,4415
n-Amyl	$C_{15}H_{29}O_4N$	164—168°	0,9669	1,4375
Isoamyl	$C_{15}H_{29}O_4N$	160—164°	0,9689	1,4370

1-Alkyl-3-carbäthoxy-4-piperidonhydrochloride (II). Durch Erwärmen von I in Xylol mit gepulvertem Na u. Überführen der erhaltenen Prodd. in die Hydrochloride. Es wurden analysiert die Verbb. mit R = *Äthyl*, $C_{10}H_{18}O_3NCl$, F. 143—145°; *n-Propyl*, $C_{11}H_{20}O_3NCl$, F. 138—140°; *Isopropyl*, $C_{11}H_{20}O_3NCl$, F. 144—146°; *n-Butyl*, $C_{12}H_{22}\cdot O_3NCl$, F. 127—129°; *Isobutyl*, $C_{12}H_{22}O_3NCl$, F. 124—126°; *sek. Butyl*, $C_{12}H_{22}O_3NCl$, nicht krystallin.; *n-Amyl*, $C_{13}H_{24}O_3NCl$, F. 141—143°; *Isoamyl*, $C_{13}H_{24}O_3NCl$, F. 153 bis 155°. — *1-Alkyl-3-carbäthoxy-4-oxypiperidine* (III). Aus II durch katalyt. Red. in A. Da die Hydrochloride nicht krystallisierten, wurde die freien Basen isoliert. Ausbeute ca. 70%. Näher wurden untersucht folgende Verbb.

Alkylgruppe (R)	Formel	$Kp._2$	d^{20}_{20}	n^{20}_D
Äthyl	$C_{10}H_{19}O_3N$	130—132°	1,0754	1,4712
n-Propyl	$C_{11}H_{21}O_3N$	132—133°	1,0502	1,4680
Isopropyl	$C_{11}H_{21}O_3N$	128—130°	1,0522	1,4695

Salze der 1-Alkyl-3-carbäthoxy-4-piperidylbenzoate (**IV**). Durch Erhitzen der Hydrochloride von **III** mit Benzoylchlorid auf 160—170°. Die erhaltenen Hydrochloride wurden aus A.-Ä.-Gemisch umkrystallisiert. Da die Hydrochloride der sek. Butyl- u. Isopropylverb. nicht krystallisierten, wurden die Hydrobromide dargestellt. Untersucht wurden die Verbb. mit R = *Äthyl, Hydrochlorid,* $C_{17}H_{24}O_4NCl$, F. 214 bis 216°; *n-Propyl, Hydrochlorid,* $C_{18}H_{26}O_4NCl$, F. 208—210°; *Isopropyl, Hydrobromid,* $C_{18}H_{26}O_4NBr$, F. 161—162°; *n-Butyl, Hydrobromid,* $C_{19}H_{28}O_4NBr$, F. 194—196°; *n-Butyl, Hydrochlorid,* $C_{19}H_{28}O_4NCl$, F. 175—177°; *Isobutyl, Hydrochlorid,* $C_{19}H_{28}O_4NCl$, F. 197—199°; *sek. Butyl, Hydrobromid,* $C_{19}H_{28}O_4NCl$, F. 162—164°; *n-Amyl, Hydrochlorid,* $C_{20}H_{30}O_4NCl$, F. 164—166°; *Isoamyl, Hydrochlorid,* $C_{20}H_{30}O_4NCl$, F. 179—181°. — Die anästhet. Wirksamkeit dieser Salze der 1-Alkyl-3-carbäthoxy-4-piperidylbenzoate wurde unter Verwendung einer 2%ig. Lsg. nach dem Verf. von SCHMITZ u. LOEVENHART (Journn. Pharm. and Exp. Therapeutics **24**. 159; C. **1924**. II. 2410) an der Kaninchenhornhaut geprüft. Die Toxizität wurde durch subcutane Injektion nahe der Schwanzwurzel weißer Mäuse bestimmt. Die Symptome ähnelten den durch *Cocain* hervorgebrachten. Exophthalmus wurde in der Mehrzahl der Fälle beobachtet. Es ergab sich, daß die Toxizität der Isopropylverb. beträchtlich höher als die des *n*-Propylderivats ist, u. daß die sek. Butylverb. viel giftiger als die anderen Butylderivate ist. Dies wird teilweise dadurch erklärt, daß Hydrobromide verwendet wurden; denn beim *n*-Butylderivat ergab es sich, daß diese Salze eine höhere Toxizität als die entsprechenden Hydrochloride zeigten. Bemerkenswert ist das Fallen der Toxizität mit zunehmender Größe der an das N-Atom gebundenen Alkylgruppe. Die Amylderivv. zeigen ca. $^1/_5$ der Toxizität des *Procains* oder $^1/_{30}$ der Toxizität des Cocains. Dabei ist die anästhetische Wrkg. beträchtlich größer als beim Cocain. Die Lsgg. der Salze reagieren gegen Lackmus sauer, beim Neutralisieren fällt die freie Base aus. Diese saure Rk. bewirkte Hyperämie u. deutliche Reizung u. führte möglicherweise zu einer Verkürzung der Anästhesie wegen der übermäßigen Tränenbildung.

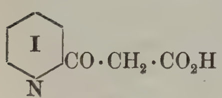
III. *1-Alkyl-3-carbäthoxy-4-piperidyl-p-aminobenzoat.* Die *1-Alkyl-3-carbäthoxy-4-piperidylbenzoate* zeigten die unangenehme Eigenschaft, daß ihre halogenwasserstoffsauren Salze in wss. Lsg. gegen Lackmus sauer reagieren. Da anzunehmen war, daß die *1-Alkyl-3-carbäthoxy-4-piperidyl-p-aminobenzoate* in Form ihrer Monohydrochloride diese Eigenschaft nicht zeigen würden, so wurde eine Reihe Verbb. vom Typus (**V**) durch Acylierung des *1-Alkyl-3-carbäthoxy-4-oxypiperidins* mit *p-Nitrobenzoylchlorid* u. Red. der Nitroverb. hergestellt. Die Red. wurde erst mit Fe u. HCl bewirkt; da dieses Verf. aber schlechte Ausbeuten lieferte, so wurde später zur katalyt. Red. mit ADAMS Platinoxyd-Platinschwarzkatalysator übergegangen. Folgende Verbb. wurden hergestellt u. analysiert.

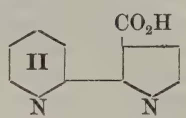
Alkylgruppe (R)	F. des Hydrochlorids	F. d. Dihydrochlorids	Alkylgruppe (R)	F. des Hydrochlorids	F. d. Dihydrochlorids
Methyl . .	193—195°	190—192°	*n-Butyl* . .	192—194°	228—230°
Äthyl . . .	214—216°	204—206°	*Isobutyl* . .	204—206°	230—232°
n-Propyl .	206—208°	221—223°	*Isoamyl* . .	167—169°	213—215°
Isopropyl .	203—205°	196—198°			

Die pharmakolog. Prüfung der Monohydrochloride ergab, daß in der Reihe dieselben Änderungen der physiolog. Wrkg. auftreten, wie sie bei den 1-Methyl-3-carbäthoxy-4-piperidylbenzoaten beobachtet wurden. In beiden Fällen verursacht ein Anwachsen in der Größe der an N gebundenen Alkylgruppe ein Anwachsen der Dauer der Anästhesie u. ein Fallen der Toxizität. Die Glieder der *p*-Aminobenzoatreihe zeigen aber eine entschieden größere Dauer der Anästhesie u. höhere Toxizität, als die entsprechenden Benzoate. Das Anwachsen der Anästhesie wird wahrscheinlich teilweise durch die Tatsache erklärt, daß die Lsgg. der Monohydrochloride der *p*-Amino-

benzoate gegen Lackmus neutral reagieren u. keine Reizung oder Hyperämie der Kaninchenhornhaut verursachen. Über die Gründe des Anwachsens der Toxizität besteht noch Unklarheit. *1-Isoamyl-3-carbäthoxy-4-piperidyl-p-aminobenzoat* zeigt eine $2^1/_2$-mal so große anästhesierende Wrkg. u. etwa $^1/_4$ der Toxizität des Cocains. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2179—85. 2239—42. Madison, Wisconsin Univ.) Kindscher.

J. P. Wibaut, *Über die Struktur der beiden C-[α-Pyridyl]-pyrrole und der von ihnen abgeleiteten α-Nicotyrine.* Vf. klärt die Konst. der C-[α-Pyridyl]-pyrrole von Wibaut u. Dingemanse (Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**. 1033; C. **1924**. I. 1032) durch Synthese eines der beiden auf. Aus der Na-Verb. des Äthylesters der Picoloylessigsäure (I) (Darst. nach Pinner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 4235 [1902]) erhält er mit NH_3 u. β,β'-Dichloräthyläther bezw. Chloracetaldehyd(hydrat) u. Verseifen des Rk.-Prod. mit alkoh. KOH die *α-[α'-Pyridyl]-pyrrol-β-carbonsäure*, $C_{10}H_8O_2N_2$ (**II**), weiße Nadeln erst aus A., dann aus Eg. F. 247—248° (Gasentw.). Da die Ausbeute gering war, wurden größere Mengen erzielt, wenn das Rk.-Prod. aus I, NH_3 u. Dichloräther in Ä. aufgenommen u. Pikrinsäure zugefügt wurde, unter B. des *Pikrats des α-[α'-Pyridyl]-pyrrol-β-carbonsäureäthylesters*, $C_{18}H_{15}O_9N_5$, gelbe Nadeln aus A., beginnen bei 197 bis 200° zu schmelzen, die Hauptmenge hat den F. 203—205°. Als Nebenprod. konnte einmal ein Prod. von der Zus. des *Pikrats des α-[α'-Pyridyl]-furan-β-carbonsäureäthylesters*, $C_{12}H_{11}O_3N,C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, F. 87—89°, erhalten werden. Die B. eines Goldsalzes $C_{12}H_{11}O_3N,HAuCl_4$, aus h. W., F. 144—145°, macht die Konst. als Furanderiv. weiterhin wahrscheinlich. — Aus seinem Pikrat wurde gewonnen der *α-[α'-Pyridyl]-pyrrol-β-carbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, der aus Lg. mit dem F. 40—41° krystallisiert. Daneben wurde eine zweite Modifikation vom F. ca. 50°, aber nur im Gemisch mit der niedriger schm. Form, erhalten. — Aus dem auf schwache Rotglut erhitzten Ca-Salz von II entstand *α-[α'-Pyridyl]-pyrrol*, aus Lg. F. 87,5—88°, ident. mit dem C-[α-Pyridyl]-pyrrol vom F. 90° (l. c.). Dadurch ist das Isomere vom F. 132° als *β-[α'-Pyridyl]-pyrrol*, das α-Nicotyrin vom Kp. 273° als *1-Methyl-2-[2'-pyridyl]-pyrrol* u. das isomere α-Nicotyrin vom F. 43,5—44,5° als *1-Methyl-3-[2'-pyridyl]-pyrrol* festgestellt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 552—60. Amsterdam, Univ.) Behrle.





Hanns John, *Betrifft die Bemerkungen des Hrn. Cl. Zöllner zur Abhandlung*: Hanns John: *Chinolinderivate, II: Synthese des [β-(2-Phenyl-4-chinolyl)-äthyl]-amins und des [β-(2-Phenyl-6-methoxy-4-chinolyl)-äthyl]-amins.* Der für diese Synthesen herangezogene Weg ist in der seit 2/6. 1924 vorliegenden Dissertation (Prag, Dtsch. Techn. Hochsch.) von Fr. Noziczka beschrieben. Die von Zöllner (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 509; C. **1926**. I. 2587) beanstandete Abhandlung ist Auszug einer seit 1/9. 1925 vorliegenden Dissertation von V. Groszmann, bei der Redaktion der „Berichte" eingegangen 4/11. 1925, während von dem am 5/11. 1925 erteilten D. R .P. 421 087 Vf. erst im Februar 1926 Kenntnis erhielt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 1141. Prag, Dtsch. Hyg. Inst.) Spiegel.

Pariselle, *Über die Tartrate des Pyridins und des Chinolins.* Das Drehungsvermögen u. die Rotationsdispersion der *d-Weinsäure* ändert sich beim Alkalizusatz durchaus stetig, bis die Zus. des neutralen Tartrats erreicht ist, so daß auf die Nichtexistenz von sauren Tartraten in Lsg. geschlossen werden darf. Ebenso wird das molekulare Drehungsvermögen der d-Weinsäure in W. durch Pyridinzusatz allmählich auf 6,7° (gelbe Hg-Linie) erhöht, wenn auf 1 Mol. Säure 2 Moll. Base entfallen. Bei weiterem Pyridinzusatz ist die Steigerung von [*M*] viel langsamer; das Maximum (7,3°) wird bei 57% Pyridin erreicht. In Pyridin beträgt [*M*] 3,5°. Die Dispersion

erfährt ein flaches Maximum bei mittleren Pyridinkonzz. u. nimmt mit steigendem Pyridingehalt nur oberhalb 65% ab; in reinem Pyridin ist sie 1,17 (blaue u. gelbe Hg-Linien). Das neutrale Pyridintartrat konnte in festem Zustande nicht gewonnen werden, weil stets das in der Lsg. nicht existenzfähige *saure Pyridintartrat* ausfiel, Krystalle, F. ca. 150°. Sein [*M*] in W.: 4,6—5,1°, Rotationsdispersion 1,67. In Kresol beträgt sein [*M*] 7,5°, die Dispersion 1,8. — Die Änderung der Drehung beim Chinolinzusatz weist auf das Vorhandensein eines neutralen Chinolintartrats in der Lsg., das aber nicht vollkommen dissoziiert ist, weil seine Drehung die der anderen Salze nicht erreicht. In Chinolinlsg. dreht die d-Weinsäure nach links (—1,7°). Im festen Zustande konnte wieder nur das *saure Chinolintartrat* isoliert werden, Krystalle, F. ca. 122°, wl. in W. Seine Drehung in W. ist 3,9°, im Kresol 9,7°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 210—11.) BIKERMAN.

E. Biochemie.

Hugo Kaho, *Das Verhalten der Pflanzenzelle gegen Salze.* Die Kationen haben eine entquellende Wrkg. u. setzen daher die Permeabilität, u. zwar in der Reihe K < Na < Li < Mg < Ba < Ca herab; die Anionen wirken quellend u. steigern die Permeabilität in der Reihe J > Br > NO_3 > Cl > Tartrat > SO_4, Citrat. Die Gesamtwrkg. eines Salzes oder Salzgemisches ist dann durch die algebraische Summe der einzelnen Faktoren gegeben. (Ergebn. d. Biol. **1**. 380—406; Ber. ges. Physiol. **36**. 45—46. Ref. ARNBECK.) OPPENHEIMER.

J. Runnström, *Über den Einfluß des Kaliummangels auf das Seeigelei. Experimentelle Beiträge zur Kenntnis des Plasmabaues, der Teilung und der Determination des Eies.* K-Mangel führt zur Entquellung der Plasmakolloide u. infolgedessen zu entsprechenden mkr. Veränderungen der Zellstruktur. H-, Ca-, Li- oder Mg-Ionenvermehrung vermindert die Schädlichkeit des K-Mangels, aber nur bis zu einer gewissen Konz. Durch radioaktive Stoffe läßt sich K nicht ersetzen. (Pubbl. d. staz. zool. di Napoli **6**. 1—200 u. I—IX. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 603—04. Stockholm, Univ. Zool. Inst. Ref. RUNNSTRÖM.) OPPENHEIMER.

E_2. Pflanzenchemie.

O. A. Beath, *Das natürliche Vorkommen von Aconitsäure und ihren Isomeren.* (Vgl. S. 265.) Als Ausgangsmaterial dienten dem Vf. 6 Delphiniumarten (Geyeri, Barbeyi, cuculatum, Nelsonii, bicolor, glaucescens), 2 Sorten Aconitum u. ein als Aconitsäure bezeichnetes Handelsprod. Das lufttrockene Material wurde in jedem Falle einen Tag mit W. kalt ausgezogen, u. der Extrakt mit bas. Pb-Acetat behandelt. Das Pb wurde dann mit H_2S entfernt u. die Behandlung mit Pb nochmals wiederholt. Die nunmehr farblose Lösung wurde vorsichtig konzentriert u. mit W.-freiem Ä. geschüttelt. Der Ä.-Rückstand wurde mit möglichst wenig heißem Aceton aufgenommen u. mit einem Überschuß von W.-freiem Chlf. versetzt. Beim Kühlen scheidet sich die Säure in warzenartigen Gebilden ab. Sie wird durch Umkrystallisieren aus absol. A. gereinigt. Alle Ausgangsmaterialien gaben in dieser Weise die Säure vom F. 172—173°, so daß die in der Literatur beschriebenen natürlichen Aconitsäuren mit wechselndem F. (167 bis 191°) wahrscheinlich Gemische der Säure mit ihren Isomeren sind. Die erhaltene Säure scheint mit der von BLAUD u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London **101**. 1490 [1912]) hergestellten Verb. identisch zu sein. Verss. des Vf., einen Phenacylester herzustellen, wie ihn RATHER u. REID (Arkansas Exptl. Sta. Bull. **156**) aus *n*-Aconitsäure mit einem F. 90—91° erhalten hatten, schlugen fehl, so daß also eine isomere Säure vorliegen muß. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2155—58. Laramie, Wyoming, Univ.) KINDSCHER.

Charles D. Ball, jr., *Eine Untersuchung über Weizenöl.* Der Gesamtgehalt des Weizenkornes an Öl beträgt etwa 2%; die Kleie enthält etwa 5,6%, der Keim 12,5%

(Weizenöl), das innere Endosperm 0,75% (Weizenmehlöl). Diese dreierlei Öle unterscheiden sich in ihren Kennzahlen voneinander; das Kleieöl (das Öl der Aleuronzellen) ist noch wenig untersucht; gewonnen werden die Öle durch Ausziehen mit Lösungsmm., wie Ä. oder PAe. Vf. gibt zunächst einen geschichtlichen Überblick über bisherige Arbeiten über Gramineenöle (Weizen, Hafer u. a.) u. berichtet dann über seine Unterss., die den Zweck hatten, die Zus. des äth. Auszuges des Keimes u. des Mehles von Weizen zu vergleichen, u. einige der Eigenschaften der sich aus Weizenmehlöl abscheidenden Stoffe zu bestimmen. Einige der Kennzahlen von Keimöl u. von Weizenmehlöl (in Klammern) waren: $D.^{25}{}_1$ 0,92 485 ($D.^{28}{}_1$ 0,96 729—0,97 145), Refraktionsindex bei 17,5° 1,4686 (1,4714), VZ. 184,13 (160,86), Jodzahl 123,64 (105,43), Unverseifbares 3,66% (2,51%), SZ. frisches Öl 21,48, Hehnersche Zahl 93,71, Reichert-Meißlsche Zahl 0,475, Polenskesche Zahl 0,25. Das Keimöl bildete nach einigen Wochen Stehen einen kleinen Nd., das Weizenmehlöl ließ sofort einen beträchtlichen Nd. fallen; ersterer gab nach dem Umkrystallisieren F. 131,5—132,0°, sein Acetat gab F. 125,5—126° (unkorrigiert); die Rkk. wiesen auf Vorliegen eines Phytosterins hin. Der Nd. aus dem Weizenmehlöl hat F. 96—97° (unkorr.); er gibt die Sterolrkk., ist aber kein Alkohol, sondern vermutlich ein Sitosterolester. — Durch hohen Druck aus Weizenkeimen erhaltenes Öl hat eine etwas höhere Jodzahl (127,69) als das daraus durch Ausziehen mit Ä. erhaltene Öl. (Cereal Chemistry **3**. 19—39. East Lansing [Mich.].) RÜHLE.

E. Parisi und **C. Masetti-Zannini**, *Die Proteinsubstanzen der Leguminosenknöllchen.* Die Verss. wurden ausgeführt mit *Knöllchen von kleinen Pferdebohnen u. von Lupinen.* Bei Pferdebohnen ergab sich der höchste, jemals gefundene Gehalt an Gesamt-N, Lupinen enthielten bedeutend weniger. Pferdebohnen enthalten ziemliche Mengen Nichtprotein-N, Lupinen fast gar nichts. Die gefundenen Werte sind:

	Gesamt-N	Protein-N	Nichtprotein-N
Pferdebohnen . . .	7,28	6,06	1,09
Lupinen	4,17	4,10	0,07

Sowohl in den Knöllchen der Pferdebohnen wie in denen der Lupinen ist wenig in W. l. Protein (Albumin), sehr wenig in NaCl l. Protein (Globulin), reichlich in verd. KOH l. Protein. Durch Hydrolyse entsteht aus den Proteinen der Pferdebohnenknöllchen reichlich Humin-N u. NH_3. Aus den Lupinenknöllchen ließ sich aus der Alkalifraktion ein Prod. mit nur 9,20% N isolieren, l. in Alkali, fällbar mit Säure. Die Proteine sind in hohem Maße an Kohlenhydrate gebunden, deshalb reduzieren die wss. Knöllchenauszüge sehr stark Fehlingsche Lsg. Kohlenhydrate u. freie Aminosäuren scheinen großen Anteil an der Proteinsynthese in der lebenden Pflanze zu haben. (Staz. sperim. agrar. ital. **59**. 207—28. Bologna.) GRIMME.

E. Parisi und **C. Bruni**, *Das Anthocyan der „Fogarina"-Traube.* Nach den Unterss. WILLSTÄTTERs unterscheidet sich das Anthocyan der europäischen Trauben scharf von dem der amerikan. Trauben. Erstere enthalten *Oenin,* eine Verb. aus 1 Mol. Glucose u. 1 Mol. Önidin, einem Dimethylderiv. des Delphinidins, während die der Gattung Ampelopsis angehörige amerikan. Traube *Ampelopsin,* eine Verb. aus je 1 Mol. Glucose u. Ampelopsidin, einem Monomethylderiv. des Delphinidins, enthält. Die von Vitis riparia abstammende andere amerikan. Traubenart enthält ein Anthocyan, welches in Glucose u. ein spezielles *Anthocyanidin,* ein Isomeres des Ampelopsidins, spaltbar ist u. sich von letzterem durch die Stellung der Methylgruppe unterscheidet. Es soll ident. sein mit Myrtillidin. — Vff. haben aus der „Fogarina"-Traube das Anthocyan isoliert. 15 kg Traubenschalen wurden 24 Stdn. mit 20 l 0,5%ig. HCl dirigiert, 10 l Filtrat wurden gelinde erwärmt u. mit 200 g Pikrinsäure versetzt. Die Fl. wird blutrot u. trübe. Nd. nach 24 Stdn. abfiltrieren. Pikrat aus wenig W. umkrystallisiert karminrote Krystallnadeln, bei 205° sich zers. N-Gehalt 5,66%. Zur Überführung des Pikrats in das Chlorid versetzt man unter Schütteln 10 g Pikrat in 200 ccm CH_3OH mit 50 ccm 20%ig. HCl in CH_3OH. Vom Ungel. abfiltrieren, mit

der 8-fachen Menge Ä. versetzen. Braunen flockigen Nd. abfiltrieren u. mit Ä.-CH_3OH frei waschen. Zur Reinigung gel. in 15 ccm CH_3OH, zugeben von 35 ccm A. (96%) + 15 ccm 10%ig. HCl. An der Luft eindampfen. Es fällt das Chlorid als braune M. mit grüngoldenem Glanz. Kleine Krystalle, F. 178° u. Zers. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine tiefviolette Färbung, entsprechend dem Anthocyan von Vitis riparia, desgl. mit $CuSO_4$. Pb-Acetat fällt tiefblau. Diese Rk. gibt auch Önin. Nach dem Entfärben mit SO_2 ruft H_2O_2 die Farbe wieder hervor. — Hydrolyse des Anthocyanins. 1 g Chlorid gel. in 10 ccm W., zugeben von 50 ccm HCl (25%), 5 Min. erhitzen. Es fällt ein brauner Nd. = *Anthocyanidinchlorid*, während im Filtrat Glucose ist, nachgewiesen als Osazon, F. 204°. Das Chlorid l. sich in sd. W. mit brauner Farbe ohne Zers. (Önin zers. sich beim Kochen), die Lsg. wird mit $FeCl_3$ rotviolett, gibt mit $CuSO_4$ einen roten, violett schillernden Nd., mit Pb-Acetat einen blauvioletten Nd. Die Verb. stimmt im Oxymethylgehalt ziemlich gut mit dem Anthocyanidin von Vitis riparia überein. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid gibt das Chlorid ein rotes Acetylderiv., F. 202°. — Aus vorstehenden Befunden folgern die Vff., daß die „Fagorina"-Traube eine europäisch-amerikan. Kreuzung sei. Die Verss. ermuntern auf rein chem. Wege über das Anthocyan die Herkunft von Traubenrassen zu bestimmen. (Staz. sperim. agrar. ital. **59**. 130—38. Bologna.) GRIMME.

Vittorio Pettinari, *Amanita ampla Pers. und Volvaria Glaoiocephala Fr. (Syn. Dec.) vom toxikologischen Gesichtspunkt.* In den Pilzen konnte entgegen der landläufigen Meinung kein Gift nachgewiesen werden. Sie enthalten weder Muscarin noch Amanitatoxin. (Atti d. soc. ital. di scienze nat. **64**. 29—34. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 557. Pavia, Univ., Istit. di farmac. Ref. FLURY.) OPPENHEIMER.

Henry Hubac, *Betrachtungen über den Saft aus frischen Trauben. Zusammensetzung, therapeutische Eigenschaften, Darstellungsmethode, Aufbewahrung und verschiedene Anwendung.* In 1000 g Saft sind enthalten 10—18 g Eiweiß, 30—150 g Glucose, 4—6 g weinsaure Salze, 3—4 g freie Wein- u. Äpfelsäure, 0,15—0,25 g H_3PO_4, 0,05—0,09 g H_2SO_4. Empfehlung des Traubensaftes bei allen fieberhaften u. chron. Erkrankungen des Magen-Darmkanals. (Oeuvre méd. **3**. 8—12. 40—43. 70—73. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 640. Ref. HORSTERS.) OPPENHEIMER.

E_4. Tierchemie.

W. F. de Jong, *Der mineralische Bestandteil von Knochen.* Vf. untersuchte röntgenolog. *fossile Knochen* aus der Limburger Kreide, aus den Phosphatabscheidungen in Tunis, von Ursus spelaeus (Diluvium in Moravien) u. von Menschenknochen aus Gräbern in Ungarn u. Drente. Von den feinpulverisierten Knochen wurden nach der Belichtungsmethode von DEBEYE-SCHERRER Aufnahmen gemacht mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlen. Es ergibt sich, daß in Knochen ein Mineral der Apatitreihe vorkommt, sehr wahrscheinlich $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$. Das Radikal CO_3 kann hierin ersetzt sein — wie bei Fossilation öfters — durch F_2, Cl_2, SO_4; Ca durch Mg u. vielleicht Fe u. Al. Das Mineral Kollophanit (vgl. ROGERS, Journ. Americ. Chem. Soc. [5] **3**. 269; C. **1922**. III. 1219) ließ sich nicht nachweisen. Die Kryställchen enthalten einige Zehner oder Hunderter Moll.; das Röntgenbild zeigt unklare Linien. Beim Brennen der Knochen wachsen die Kryställchen, die Linien werden scharf. Letzteres ist vielleicht für Prähistoriker von Bedeutung, da frische u. die meisten fossilen Knochen verschwommene Röntgenlinien liefern. Man kann demnach an prähistor. Funden feststellen, ob sie der Einw. von Feuer ausgesetzt waren oder nicht. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 439—42. Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 445—48. Delft, Techn. Hochschule.) K. WOLF.

S. M. Neuschloß und **R. A. Trelles**, *Über Menge und Zustand des Kaliums in den quergestreiften Muskeln unter normalen und pathologischen Bedingungen.* K in 3 Formen im Muskel vorhanden. Die erste ist diffusibel, wenn der Muskel (klein gehackt) in isoton. NaCl-Lsg. gelegt wird. Menge ist variabel. Die zweite Form ist

nur nachweisbar, solange der Muskel unter dem Einfluß des Zentralnervensystems steht, sie diffundiert bei Durchströmung des Muskels mit K-freier Lsg., wird aber fix, d. h. in die dritte Form nach Nervdurchschneidung übergeführt. Form 2 u. 3 sind bzgl. Menge scheinbar für jede Muskelart charakteristisch. (Rev. de la asoc. med. argent. **37**. 93—107. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 443—44. Ref. Spiegel-Adolf.) Oppenheimer.

C. I. Parhon und **M. Kahane**, *Der Calcium- und Magnesiumgehalt der entnervten Muskeln.* Nach Nervdurchschneidung nimmt der Ca- u. Mg-Gehalt wie der W.-Gehalt der Muskeln (Meerschweinchen) zu. (C. r. soc. de biologie **95**. 425—26. Jassy, Lab. de la clin. des mal. nerv. et ment.) Oppenheimer.

V. Diamare, *Weiteres gegen den „Mythus" der Lipoide. Über ihre angebliche Unlöslichmachung durch Chromierung und durch Metallsalze.* Die Lipoide, die in histolog. Schnitten mit Müllerscher Fl. (Chromate), $AgNO_3$, $FeCl_3$, $AuCl_3$, $ZnCl_2$ behandelt wurden, sind nach wie vor in A. l. (Atti d. soc. toscana di scienze natur. **34**. 1925; Ber. ges. Physiol. **36**. 29. Ref. Schulz.) Oppenheimer.

Emile André und **Henri Canal**, *Beitrag zum Studium der Öle der Seetiere. Untersuchungen über das Öl des Tintenfisches* (*Todarus sagittatus Lk.*). Um festzustellen, ob die charakterist. Eigenschaften des Öles des Pottfisches aus seiner Nahrung stammen, werden Tintenfische, von denen ein Exemplar im Magen eines Pottfisches gefunden wurde, auf die Zus. ihrer Körperöle untersucht. Nach Ä.-Extraktion lieferten Köpfe u. Tentakel 1⁰/₀, Eingeweidesäcke u. Schwimmblasen 1,25⁰/₀, Eingeweide u. Geschlechtsdrüsen 10⁰/₀ Fett, berechnet auf Frischgewicht. D., VZ., Jod- u. Acetylzahl, Fettsäuren, unverseifbare Substanz u. Glyceringehalt werden für die einzelnen Körperteile getrennt in Tabellenform angegeben. Die unverseifbaren Substanzen bestehen ausschließlich aus Cholesterin. KW-stoffverbb. u. gesätt. oder ungesätt. aliphat. Alkohole finden sich im Fett des Tintenfisches nicht. Für die Fettsäuren der einzelnen Körperteile bewegt sich die VZ. zwischen 188 u. 190, die Jodzahl zwischen 175 u. 205, das mittlere Mol.-Gew. zwischen 294 u. 298. Der Tintenfisch speichert keine Reservefette auf, sondern wandelt die mit der Nahrung aufgenommenen Fette in Muskelsubstanz um. Die Muskelsubstanz enthält nur wenige Fette, die aus an Cholesterin gebundenen Glyceriden bestehen (Protoplasmafette). Der Pottfisch drückt seinem Reservefett selbst die charakterist. Eigenschaften auf, die es von anderen Fetten unterscheiden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 152—54.) Gesenius.

Yutaka Komori, *Über die chemische Zusammensetzung der Laiche von Hemifusus tuba Gmel.* Aus den aus 9351 Eikapseln erhaltenen 11 763 g Eisackfl. wurden 160 g Roh-*Vitellin* erhalten. Dieses lieferte bei Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 folgende Aminosäuren: *Alanin* 0,71⁰/₀, *Valin* 0,27⁰/₀, *Leucin* 10,29⁰/₀, *Prolin* 1,10⁰/₀, *Phenylalanin* 0,22⁰/₀, *Asparaginsäure* 1,60⁰/₀, *Tyrosin* 0,80⁰/₀, *Arginin* 3,73⁰/₀, *Lysin* 0,86⁰/₀, *Tryptophan* 1,49⁰/₀; nicht vorhanden sind: Glykokoll, Isoleucin, Glutaminsäure, Serin u. Histidin. Außer dem Vitellin wurde *Cholin* nachgewiesen. (Journ. Biochemistry **6**. 129—38. Nagasaki, Medizin.-chem. Inst.) Hesse.

Jules Amar, *Zellpigmente und physikalisch-chemische Einwirkungen.* Aus Verss. mit *Chlorophyll* (alkoh. u. wss. Lsgg.), auf das kleine Mengen von *Glucose, Ä.*, $Na_2S_2O_4$, *dest. W.*, $Ca(OCl)_2$, *NaCl*, *KCl*, $CaCl_2$, Na_2CO_3, K_2CO_3, *Oxalsäure, Weinsäure* einwirken, läßt sich zeigen, daß eine Entfärbung einen Oxydationsprozeß bedeutet. Eingriffe mit Dialyse u. Elektrodialyse bei Chlorophyll-Lsgg. u. bei chlorophyllhaltigen Blättern erlauben Schlüsse auf die B. u. das Verh. des Chlorophylls in den Zellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1566—68.) Oppenheimer.

E₅. Tierphysiologie.

S. Loewe und **F. Lange**, *Über weibliche Sexualhormone.* IX. *Das „Zählverfahren" zur biologischen Titration brunsthormonhaltiger Stoffe, seine Fehlerquellen und deren*

Vermeidung. Unterss. der Fehlerquellen des „Zählverfahrens“ zur Wertbest. des Follikelhormons. Eine ganze Anzahl Fehlerquellen erweist sich in ihrer Tragweite prüfbar. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 1286—89. Tartu-Dorpat [Estland], Pharmakolog. Inst.) Hückel.

B. Zondek, *Das Ovarialhormon und seine klinische Anwendung.* Vf. hat in 4 von Laqueur eingesandten Präparaten pro ccm zweimal je 2 u. zweimal je 3 Vollbrunsteinheiten bei kastrierten Mäusen gefunden. Die Präparate waren leicht getrübt u. entsprachen nephelometr. einer Trübung von 0,06 u. 0,24 mg Ca in 100, getrübt nach Rona-Kleinmann mit Na sulforhicinicum. (Klin. Wchschr. **5**. 1521—22.) Ges.

Walter Block, *Mittel zur Förderung der Milchsekretion.* Eine spezif. Wrkg. der hormonalen Stoffe (*Placentar-*, *Hypophysen-*, *Corpus-luteum*-Extrakte) sowie der Reizmittel für das vegetative Nervensystem (*Pilocarpin, Yohimbin, Eigenmilchinjektionen, Laktagol*), endlich der eiweißhaltigen Nährpräparate (*Malztropon, Ovomaltine, Sanatogen*), die neben der milchtreibenden noch eine milchbildende Aufgabe erfüllen sollen, wird von fast allen Beobachtern geleugnet. (Therapie d. Gegenwart **67**. 353—57. Berlin, Kinderkrankenhaus.) Gesenius.

John Mellanby, *Über den Mechanismus der Sekretion des Pankreas.* (Lancet **211**. 215—18. — C. **1926**. II. 1056.) Hückel.

J. Freud und **Saadi-Nazim**, *Die Wirkung von intraduodenaler Säureinjektion auf die innere Sekretion des Pankreas.* Auf die Injektion von $5^0/_{00}$ *HCl* (60—100 ccm) in das Duodenum des Hundes senkt sich der Blutzuckerspiegel. Es wird vermutet, daß der Reiz für die äußere Pankreassekretion auch ein Reiz für die Ausschüttung von Insulin ist. (C. r. soc. de biologie **95**. 571—74. Paris, Coll. de France, Lab. de M. Gley.) Oppenheimer.

T. Nishina, *Über die intravenöse Injektion von Magn. sulf. und die Gallensekretion.* Magenschleimhaut wird 1. mit $MgSO_4$ ($2^0/_0$) u. verd. H_2SO_4 2. mit $MgSO_4$ ($0,8^0/_0$), 3. NaCl (hyperton.), 4. HCl u. 5. A. extrahiert. Die Extrakte werden intravenös Versuchstieren eingespritzt. Nach 1. u. 2. starke Steigerung der Magen- später Darm- u. Gallenwegsperistaltik; nach 3., 4. u. 5. keine Beeinflussung. Im Extrakt mit $MgSO_4$ u. H_2SO_4 konnte eine dialysable, thermostabile mit Cholin (nicht dialysabel) u. Milzhormon (in A. u. HCl l.) nicht ident. Substanz nachgewiesen werden. (Nippon Naika Gakkai Zashi **13**. [1925]; Ber. ges. Physiol. **35**. 471. Ref. Take.) Oppenheimer.

F. Rosenthal, **M. v. Falkenhausen** und **H. Freund**, *Weitere Beiträge zur Physiologie und Pathologie der Gallensäurensekretion beim Menschen.* V. Mitt. *Über das Phänomen der Umkehr der Gallensäurenrelationen in der Galle von Leberkranken.* Bei Patienten mit Gallenstauung (Cholelithiasis) werden nach Operation die Gallensäuren in der aus dem Gallengange ausfließenden Galle bestimmt. Die Menge derselben nimmt sowohl absolut als auch prozentual stark zu. Bei der anfänglichen geringen Gesamtmenge ist das Verhältnis von Taurocholsäure: Glykocholsäure ca. 4:1, später bei größerer Gesamtmenge ca. 0,4:1. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **111**. 170—81. Breslau, Med. Klinik u. Poliklinik.) Meier.

P. Mahler, *Zur Wirkung der Bittermittel auf die Magensaftsekretion.* Extrakte nach Wiechowski aus Achillea millefolium u. Menyanthes trifoliatum ergaben bei peroraler Zufuhr bei 7 von 10 Fällen erhöhte Magensäuresekretion, Extrakt aus Chamomill. Romana ergab hohe Chloridwerte, keine erhöhten Säurewerte. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **51**. 267—77. Prag, Med. Univers.-Klinik.) Meier.

S. Komarow, *Zur Frage nach dem Mechanismus der Darmsekretion.* IV. Mitt. *Über die Einwirkung einiger zurzeit bekannten quaternären Ammoniumbasen des Fleischextraktes auf die Darmsekretion.* (III. vgl. Biochem. Ztschr. **151**. 467; C. **1925**. I. 250.) Cholin u. Carnitin, subcutan injiziert, regen die Magensaftsekretion u. die Dünndarmsekretion an, letztere besonders, wenn das Einfließen des Magensaftes in den Dünndarm verhindert wird. Nach Durchschneidung der Darmnerven bleibt die Wrkg.

aus, nach Atropinisierung die des Cholins, nicht die des Carnitins. (Biochem. Ztschr. **167**. 275—312. Riga, Physiolog. Inst.) Meier.

E. Lenk und **P. Liebesny**, *Über den Jodgehalt der Schilddrüsenpräparate und ein neues auf Jodgehalt standartisiertes Thyreoidinpräparat.* Die im Handel befindlichen Schilddrüsenpräparate zeigen große Unterschiede im Jodgehalt. Diese Ungleichmäßigkeit kann die Ursache von kardiovaskulären Störungen bei der betreffenden Therapie sein. Präparate von gleichem Jodgehalt können in ihrer Wrkg. verschieden sein. Es wurde ein Schilddrüsenpräparat „Thyreoidea konstant Chewesto“ mit einem konstanten Gehalt von 0,2 mg Jod pro Tablette hergestellt, welches ohne kardiovaskuläre Störungen klin. u. experimentell wirksam war. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 782—85. Wien, Physiolog. Inst.) Hückel.

Unverricht, *Insulinempfindlichkeit und Nebenniere.* Die Insulinempfindlichkeit kann durch Schädigung der Nebennieren bedeutend gesteigert werden. Mitteilung einer Beobachtung, welche die Wechselwrkg. zwischen Insulinempfindlichkeit u. Nebennierensystem demonstriert. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 1298—99. Berlin, III. Med. Univ.-Klinik.) Hückel.

P. Mauriac und **L. Servantie**, *Aktivieren die albuminoiden Substanzen die Wirkung des Insulins?* Nach Verss. mit Soluprotin (Hoffmann-Laroche [Novoprotin?]) u. mit menschlichem Serum an Kaninchen, die Insulin erhalten haben, läßt sich infolge der starken individuellen Schwankungen bei der Blutzuckerrk. auf Insulin nicht mit Sicherheit die obige Frage, wie es bereits in der Literatur geschehen ist, bejahen. (C. r. soc. de biologie **95**. 594—96.) Oppenheimer.

Paul Mahler, *Über die Anwendung von konzentrierten Lösungen von Insulin.* Die Injektion konz. Insulins (1 ccm = 100 oder 150 Einheiten) gestaltet sich für den Patienten angenehmer als zuweilen die verschiedensten Insulinfabrikate. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 1172. Prag, Med. Klin.) Hückel.

Fritz Lasch und **S. Brügel**, *Zur Frage der peroralen Resorption von Insulin durch Beigabe von Saponin.* Durch Beigabe von Saponin können peroral auch relativ kleine Mengen von Insulin zur Wrkg. gelangen. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 817—18. Wien, Pharmakolog. Inst. u. Kinderklinik.) Hückel.

Alfred Lublin, *Der Einfluß des Insulins auf die Kohlenhydratverwertung im nichtdiabetischen Organismus.* Im Respirationsvers. konnte ein Anhaltspunkt dafür gewonnen werden, daß das Insulin die Fähigkeit zu besitzen scheint, die Fettbildung aus Kohlenhydraten zu befördern. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **115**. 101—16. Klin. Wchschr. **5**. 1236—37. Breslau, Med. Klinik.) Hückel.

Paul Herszky, *Zur Insulin-Traubenzuckertherapie der Leberinsuffizienz.* Die Insulin-Traubenzuckertherapie ist nach Vf. das Mittel der Wahl bei Leberinsuffizienz. Es wurden kontinuierlich kleine Insulindosen verabreicht. (Klin. Wchschr. **5**. 1473—74. Berlin-Schöneberg, Augusta-Viktoria-Krankenhaus.) Hückel.

G. A. Harrison, *Insulinhypoglykämie bei Kindern.* Die Hypoglykämierk. der Kinder auf Insulin ist nicht so scharf abgegrenzt wie bei Erwachsenen. Der Blutzuckerspiegel ist im allgemeinen bei Kindern niedriger als bei Erwachsenen. (Brit. Medical Journal **1926**. II. 57—58. London, Hospital for sick children.) Hückel.

E. Schott, *Pankreasnekrose beim Diabetikerkoma; Insulin.* Mitteilung eines Falles von Coma diabeticum bei Pankreasnekrose, wobei mit Hilfe von Insulin das Leben noch 6 Wochen erhalten werden konnte. Die Genese des Diabetes war nicht mit Sicherheit festzustellen. (Münch. med. Wchschr. **73**. 1185—87. Köln, Med. Klin., Lindenburg.) Hückel.

Paul L. Kirk und **C. G. King**, *Calciumverteilung im Blut.* Best. des gesamten u. ultrafiltrierbaren Ca in n. u. gelbsüchtigen Fällen. Schon in der Norm bestehen für beide Werte große Divergenzen. Bei Gelbsucht liegen die Werte für das ultrafiltrable Ca meist unter dem n. Durchschnitt, aber nicht so tief, daß damit die schlechtere

Gerinnbarkeit des Blutes erklärt werden könnte. Die Benutzung von Oxalat, Citrat oder Fluorid (zur Gerinnungshemmung) ruft bemerkenswerte Veränderungen im Verhältnis des ultrafiltrablen zum Gesamt-Ca hervor. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 928—35. Pittsburgh, Univ., Dep. of Chem.) OPPENHEIMER.

Max M. Teplitz, *Orale Gaben von Calcium und Schilddrüsensubstanz und das Verhalten des Blutkalks bei Lungentuberkulose.* Die Behandlung mit Ca u. Thyreoidsubstanz (zusammen u. jedes allein) hat keinen Einfluß auf die Blut-Ca-Werte. Bei akt. u. tox. Tuberkulose deutlich erniedrigte Serum-Ca-Werte. (Amer. review of tubercul. **12**. 222—27. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 484—85. Hartford, state Tubercul. sanat. Ref. HEUBNER.) OPPENHEIMER.

Joachim Kühnau, *Über den Nachweis von Guanidinsubstanzen im Blut bei parathyreogener Tetanie, nebst Bemerkungen über gleichzeitiges Auftreten von Guanidinen im Urin.* Bei parathyreopriver Tetanie ist der Guanidingehalt des Urins ganz erheblich über die Norm gesteigert. Im Blute von Patienten mit idiopath. oder postoperativer Tetanie sowie dreier parathyreopriver Hunde gelang es, eine beträchtliche Erhöhung der normalerweise nur in Spuren auftretenden methylierten Guanidine, vor allem des Dimethylguanidins, festzustellen. Vf. erblickt in diesen Tatsachen eine weitere Stütze, daß die parathyreogene Tetanie auf einer Selbstvergiftung mit Guanidinen beruhe. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **115**. 75—87. Breslau, Med. Klinik.) HÜCKEL.

Ferdinand Donath und **Artur Perlstein**, *Über medikamentöse Beeinflussung der Blutzusammensetzung (Salvarsan, Trypaflavin, Scharlachrot).* Beim Menschen u. z. T. auch beim Kaninchen erzielt man mit Salvarsan, Trypaflavin u. Scharlachrot eine charakterist. Rk. vor allem der Monocyten, mit Trypaflavin u. Scharlachrot auch der Lymphocyten. Wo diese Rk. nicht auftritt, liegt eine Konstitutionsanomalie oder eine geänderte Reaktionsbereitschaft vor. Die Resultate ergeben eine weitere Stütze für die Beziehungen dieser Therapeutika zum retikulo-endothelialen System. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 888—890.) GESENIUS.

H. B. van Dyke, *Beitrag zum Studium der gerinnungshemmenden Neosalvarsanwirkung.* Die Gerinnung des Oxalatplasmas, das durch Ca-Zusatz wieder gerinnungsfähig gemacht wurde, ist umsomehr verzögert, je höher die dem Tier (Kaninchen) beigebrachte Neosalvarsandosis u. je kürzer die Frist zwischen Blutentnahme u. Injektion war. Nach Neosalvarsaninjektion opalesciert das Plasma häufig, gelegentlich erscheinen agglutinierende Flocken, die auch nach Neosalvarsanzusatz zu Oxalatplasma oder Fibrinogen-Lsg. in vitro auftreten. Die Gerinnungsverzögerung, die auf eine relativ feste Bindung von Neosalvarsan u. Fibrinogen zurückzuführen ist, vielleicht auch auf eine besser reversible mit Thrombin, tritt ein, wenn der Neosalvarsangehalt 0,1—0,15% beträgt. (Archives Internat. Physiologie **25**. 197—215. Brüssel, Inst. therap. de l'univ.) OPPENHEIMER.

René Fabre und **Henri Simonnet**, *Untersuchung der photosensibilisierenden Wirkung des Hämatoporphyrins.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **93**. 1152; C. **1926**. I. 1223.) Die Hämolyse des verd. u. mit Hämatoporphyrin sensibilisierten Blutes im Lichte ist für verschiedene Tierarten verschieden rasch, gleich, ob man gleiche Blutverdünnungen vergleicht oder gleiche Konzz. an roten Blutkörperchen oder gleiche Konzz. an Hämoglobin. Dagegen ist die Hämolyse bei gleichem *Cholesterin*gehalt der Lsgg. annähernd gleich; der Cholesteringehalt der Erythrozyten wurde der Literatur entnommen. — Die Verteilung der Tierarten nach steigender Empfindlichkeit gegen das Hämatoporphyrin ist von der nach steigender Empfindlichkeit gegen die hypoton. Lsgg. verschieden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 241—43.) BKM.

H. Freundlich und **W. Beck**, *Die Sensibilisierung durch Albumine und Pseudoglobuline aus normalen und Immunseren.* Sole von Fe_2O_3 werden durch Zusatz durch Elektrodialyse hergestellter Albumine u. Pseudoglobuline sensibilisiert. Unterschiede

in der Wirksamkeit zeigten sich nur bei Pseudoglobulin; solches aus Normalserum war weniger wirksam als aus Diphtherie-, Ruhr- u. Tetanusserum. Derselbe Unterschied ergab sich bei $Mo_2O_5 \cdot H_2O$-Sol, bei Goldsol dagegen nicht. (Biochem. Ztschr. **166**. 190—201. 1925. Dahlem, K.-W.-Inst. f. Physik. Chemie.) Meier.

K. Fujita, *Über die anaphylaxiehemmende Wirkung von Calcium.* $CaCl_2$ hemmt auch die auf Sensibilisierung beruhenden hämolyt. Vorgänge u. zwar scheint der Einfluß auf den bindenden Mechanismus des Komplements sich geltend zu machen. (Acta dermatol. **6**. 430. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 738. Ref. Fujita.) Oppenheimer.

Loeper, J. Olivier und **J. Tonnet**, *Die Schwankungen des Schwefelgehaltes im Serum von Melanodermiekranken.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **93**. 1350; C. **1926**. I. 1836.) Bei Pigmentanomalien auf der Basis von Leber- u. Nebennierenerkrankungen steigt der Gesamt-S. Das Verhältnis von Gesamt-S : Sulfat-S ist nicht gesetzmäßig verändert. (Prog. méd. **53**. 1279. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 686. Ref. Barkan.) Oppenh.

Alfred Nitschke, *Über das Volumen der Eiweißkörper im Serum.* Mit Hilfe der Kompensationsdialyse wird durch Cl-Verteilung am isoelektr. Punkt u. bei beliebigen p_H durch Glucoseverteilung zwischen Serum u. Salzlsg. das Lösungsvol. der Serumeiweißkörper bestimmt. Es beträgt für Cl 7,5%, für Glucose 7,1% im Mittel bei 7% Eiweiß. Eine Wasserhülle um die Eiweißteilchen ist als unwahrscheinlich anzusehen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **115**. 134—37. Altona, Städt. Krankenhaus.) Hückel.

F. Ornstein und **R. Mera**, *Über Fällungen im Insulin mit normalem Serum.* Im Wege der Immunisierung konnte weder mit Insulin allein, noch mit Insulin u. Schweineserum eine Antikörperbildung (Präzipitine, Komplementbildung) auf Insulin nachgewiesen werden. Die Präzipitation, die bei Zusammentreffen von Insulin u. Serum erfolgt, scheint eine Wrkg. des Serums als präzipitable Substanz auf das Insulin oder auf eine dem Insulin eng anhaftende kolloidale Substanz als Präzipitin zu sein. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 840—42. Wien, Serotherapeut. Institut.) Hückel.

Kurt Meyer, *Versuche über die anaphylaktogene Wirkung krystalloider Substanzen.* II. Mitt. *Über Ursolanaphylaxie.* (I. Mitt. Biochem. Ztschr. **146**. 217; C. **1924**. II. 368.) Bei Meerschweinchen konnten mit *Ursol* u. Chinondiimin keine anaphylakt. Erscheinungen hervorgerufen werden. (Biochem. Ztschr. **166**. 202—06. 1925. Berlin, Rud.-Virchow-Krankenhaus.) Meier.

H. Bechhold, *Bemerkungen zu dem Aufsatz von v. Hahn über Kolloidchemie des Harns und über das Referat von R. E. Lg. über Sichtbarmachung von Albumin-Molekularaggregaten und anderen subvisiblen Gebilden.* Hahn (Kolloid-Ztschr. **38**. 136; C. **1926**. I. 2818) fand eine Beziehung zwischen der Oberflächenaktivität u. dem spezif. Gewicht des Harns u. befürchtet durch die vom Vf. empfohlene Verd. des Harns eine Änderung des Dispersitätsgrades der Harnkolloide. Vf. hält dem entgegen, daß man auch durch orale Wasserzufuhr das spezif. Gewicht des Harns u. damit die Konz. der Harnkolloide variieren kann. Betreffend die Identität der Stalagmone im Harn mit den die Senkung der roten Blutkörperchen hervorrufenden Substanzen verweist Vf. auf seine Veröffentlichungen (Münch. med. Wchschr. **67**. 892; C. **1920**. III. 531 u. Schemensky, Münch. med. Wchschr. **67**. 1228; C. **1921**. I. 111). Vf. erwidert auf einige krit. Bemerkungen in einem Referat von R. E. Liesegang (Kolloid-Ztschr. **38**. 183 [1925]) betreffend Unterss. von Vf. u. Villa (Biochem. Ztschr. **165**. 250; C. **1926**. I. 2387) u. stellt fest, daß es bei dieser Unters. nicht in der Absicht der Vff. lag, Gewebe sichtbar zu machen, sondern nur subvisible Gebilde, wie es auch beim d'Hérelleschen Bakteriophagen u. vielleicht auch beim Pockenvirus gelungen ist (vgl. Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **105**. 101; C. **1926**. I. 2712). (Kolloid-Ztschr. **39**. 275—77. Frankfurt a. M.) Lasch.

David Campbell und **William R. Snodgrass**, *Der Jodgehalt der menschlichen Cerebrospinalflüssigkeit.* In der Norm ist der J-Gehalt so gering, daß er mit den feinsten Methoden quantitativ nicht faßbar ist. Nach einmaliger Applikation per os (2—4 g KJ)

steigt er auf 0,08 mg pro 100 ccm Fl., nach intravenöser Injektion von 10 g NaJ auf 2,03 mg. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **27**. 355—60. Glasgow, Dep. of mat. med. a Therap., Univ.) OPPENHEIMER.

Pietro Albertoni und **Pietro Tullio**, *Der Phosphor bei der Ernährung des Gesunden und des Pellagrakranken.* P der animal. Nahrungsmittel wird erheblich besser resorbiert als vegetabil. P. Einige tier. P-Verbb. sind für die n. Funktion des Organismus unentbehrlich. (Arch. di scienze biol. **6**. 310—40. 1924; Ber. ges. Physiol. **35**. 458. Bologna, Univ., Labor. di fisiol. Ref. SCHULZ.) OPPENHEIMER.

Grigorij Chomkovic, *Studien über die Funktion der im Wasser gelösten Nährsubstanzen im Stoffwechsel der Wassertiere.* VI. Mitt. *Über die Permeabilität der Haut bei Fischen für Lösungen von organischen Nährsubstanzen (Glucose, Saccharose, Pepton).* Die Haut des Schleies u. Karpfens ist von außen nach innen durchlässig für Glucose, Saccharose u. Pepton, während ein Durchtreten von innen nach außen erst nach weit längerer Zeit, vielleicht nur bei Absterben oder Schädigung der Haut eintritt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **211**. 666—81. Brünn, Zootechn. Landesforschungsinstitut.) MEIER.

A. Blanchetière und **Léon Binet**, *Der Einfluß der Diät auf den Gehalt an reduziertem Glutathion der Gewebe des Hundes.* (Vgl. S. 612.) Der Glutathiongehalt der Hundegewebe zeigt eine erstaunliche Konstanz unter verschiedenen Ernährungsbedingungen (Kohlehydrat-, oder Fett- oder eiweißreiche Diät), so daß bezweifelt wird, daß Glutathion unter n. Verhältnissen eine bedeutendere Rolle bei der Ernährung spielt. (C. r. soc. de biologie **95**. 558—59.) OPPENHEIMER.

Lévy-Solal, **Christou** und **Jean Dalsace**, *Die antirachitische Fähigkeit gealterter, bestrahlter und parenteral, speziell subcutan applizierter Pflanzenöle.* Bestätigung der Beobachtung, daß gealterte vegetabil. Öle, wenn sie mit einer Hg-Lampe bestrahlt u. intraperitoneal oder subcutan injiziert worden sind, das Auftreten rachit. Symptome bei Ratten verhindern können. Die Wirksamkeit bleibt bis zu 6 Monaten nach der Bestrahlung erhalten. Die Verss. sind mit *Arachis-* u. *Olivenöl* angestellt. (C. r. soc. de biologie **95**. 552—53.) OPPENHEIMER.

Karl Glaessner, *Chemie des Verdauungsapparates.* Zusammenfassende Darst. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 833—35.) HÜCKEL.

Otto Meyerhof, *Über die enzymatische Spaltung des Traubenzuckers und anderer Hexosen im Muskelextrakt.* Vorl. Mitt. (Vgl. Naturwissenschaften **14**. 196; C. **1926**. I. 2809.) Während Froschmuskelextrakt durch kurzes Erwärmen auf 37° die Fähigkeit, Polysaccharide zu glykolysieren, verliert, bleibt der Zerfall von Hexosediphosphorsäure in äquivalente Mengen Milchsäure u. Phosphorsäure ebenso wie nach Abtrennung des für die Spaltung der Polysaccharide unentbehrlichen Coferments unverändert bestehen. Nach den Verss. ist als Zwischenprod. der Glykolyse ein labiler Hexosephosphorsäureester (im statu nascendi) anzunehmen, der nicht die Hexosediphosphorsäure selbst ist, die als ein Stabilisierungsprod. erscheint. Die statt mit isoton. KCl-Lsg. mit dest. W. bei —1 bis —2° hergestellten Muskelextrakte (am besten aus Kaninchenmuskulatur) spalten in ganz frischem Zustande mit schnell abfallender Geschwindigkeit Glucose u. noch besser Fructose. Diese Glykolyse der Hexosen (*Glucose, Fructose, Mannose,* nicht Galaktose) durch Muskelextrakte wird auf das Mehrfache der Geschwindigkeit der Glykogenspaltung u. auf das Vielfache der spontanen Milchsäurebildung zerschnittener Muskulatur durch Zusatz eines Aktivators aus der wss. Lsg. der Ndd. von Hefeautolysaten mit 50%ig. A. erhöht. Noch schneller als die Spaltung in Milchsäure verläuft dabei die Veresterung von anorgan. Phosphat u. freiem Zucker. In dieser ersten Rk.-Phase häuft sich die stabile Hexosediphosphorsäure in der gleichen Menge an, wie der labile Ester glykolysiert. Nach dem völligen Verschwinden von freiem Phosphat oder Zucker sinkt die Glykolysegeschwindigkeit steil ab; in Abwesenheit von Zucker findet dann eine langsame Zubildung von anorgan. Phosphat in zur gleich-

zeitig gebildeten Milchsäure äquivalenter Menge statt (zweite Rk.-Phase). Dieser Rk.-Verlauf stimmt weitgehend mit dem der alkoh. Gärung im Hefeextrakt überein. Die Harden-Youngschen Gärungsgleichungen werden dahin neu formuliert, daß in der ersten Periode b e i d e Zuckermoll. phosphoryliert werden, von denen das eine in statu nascendi zerfällt, das andere sich zur Hexosediphosphorsäure stabilisiert, u. daß in der zweiten Periode der stabile Ester gespalten wird. Während im Muskelextrakt unmittelbar ein langsamer Zerfall der stabilen Hexosediphosphorsäure in Milchsäure u. Phosphorsäure stattfindet, scheint bei der alkoh. Gärung die aus der Esterhydrolyse stammende Hexose erst von neuem phosphoryliert werden zu müssen. In der intakten Hefe u. im Muskel kommt es, wahrscheinlich infolge genauer Koordination der Prozesse, nicht zu einer Anhäufung der Hexosediphosphorsäure wie in den Extrakten. (Naturwissenschaften **14**. 756—57.) Lohmann.

Otto Meyerhof und **Julius Suranyi**, *Über die Dissoziationskonstanten der Hexosediphosphorsäure.* Vorl. Mitt. *Hexosediphosphorsäure* erwies sich sowohl in ihrer 1. wie in der 2. Dissoziationskonstante als fast dreimal so stark wie *Orthophosphorsäure.* In m/15- bis m/25-Lsg. war für Hexosediphosphorsäure (dargestellt aus dem Mg-Salz über das Pb- u. Ba-Salz) bei der elektrometr. Titration $pk'1 = 1,52$, $pk'2 = 6,32$, für Phosphorsäure 1,93 bezw. 6,80. Entgegen Embden wird also im Muskel die Rk. bei der Aufspaltung des Hexosephosphats in Zucker u. freies Phosphat bei p_H 7,0 nicht saurer, sondern alkalischer, u. bei der Veresterung saurer. In Verss. mit Muskelextrakten (vgl. vorst. Ref.) stimmte die gemessene Verschiebung des p_H mit der berechneten gut überein. (Naturwissenschaften **14**. 757—58. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biol.) Lohmann.

L. Obregia und **Gabriel Padéano**, *Einfluß des Alkohols auf den Wert des Grundstoffwechsels.* A.-Zufuhr setzt bei chron. A.-Psychosen den Grundstoffwechsel konstant herab. (C. r. soc. de biologie **95**. 413—14. Bukarest, Psychat. Klin.) Oppenheimer.

O. Harnisch, *Vergleichende Studien über den Eisenstoffwechsel der Chironomidenlarven.* (Zool. Ang. Suppl. Bd. **1**. 96—104. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 621. Ref. Harnisch.) Oppenheimer.

A. P. Briggs, *Einige Stoffwechselbefunde bei der Kalktherapie.* $CaCl_2$ oder *Ca-Acetat* führt, peroral gegeben, zu einer Erhöhung der P-Ausscheidung mit dem Darm u. einer Verminderung der P-Quote im Harn. Andere Mineralstoffe bleiben unbeeinflußt. K- u. Mg-Salze lassen die P-Verteilung in Harn u. Fäces unverändert. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **23**. 137. 1925; Ber. ges. Physiol. **36**. 62. St. Louis, Univ., Dep. of med. Ref. György.) Oppenheimer.

R. Ehrmann, *Über Entstehung und Bedeutung der Milchsäure im Magen.* Als wesentlichster Faktor bei der Milchsäurebildung im Magen ist die Anwesenheit von Milchsäurebazillen bei geeignetem Milieu — Fehlen von HCl u. geeignetem Nährboden, insbesondere bei Pylorusstenose — anzusehen. Eine Milchsäurebildung durch Stoffe der Magencarcinomzellen selbst, wenigstens im ausgeheberten Mageninhalt, ist bisher nicht bewiesen. Der mkr. Nachweis von Milchsäurebazillen oder von Milchsäure durch die Farbrk. beweist, daß es sich um Stauungen oder mangelnde Entleerung im Magen mit gleichzeitigem Schwund der HCl-Rk. handelt, was meist beim Carcinom der Fall ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **115**. 45—47. Neukölln, Städt. Krankenhaus.) Hückel.

Ludwig Aschoff, *Thesen und Antithesen in der Lehre von der Gallenfarbstoffbildung.* (Klin. Wchschr. **5**. 1260—61. Freiburg, Patholog. Inst.) Hückel.

Mona Spiegel-Adolf, *Pathologische Steinbildung vom kolloidchemischen Standpunkt.* Vf. glaubt, daß die kolloidchem. Betrachtungsweise vielleicht genügt, um Entstehen, Wachstum u. Formgebung der patholog. Steinbildungen dem Verständnis näher zu bringen. (Klin. Wchschr. **5**. 1257—59. Wien, Labor. f. phys.-chem. Biologie.) Hückel.

Martin Engländer, *Zur Biochemie und Biologie des Jods.* (Österr.Chem.-Ztg. **29**. 93—98.) HÜCKEL.

Makoto Watanabe, *Über das Verhalten des Harnquotienten C:N bei der Jodwirkung.* Unter Einw. des NaJ war eine starke Senkung des Harnquotienten C:N zu verzeichnen, welche vor allem durch eine Steigerung der N-Ausfuhr zu erklären ist. (Dtschr. med. Wchschr. **52**. 1172. Berlin, Patholog. Inst.) HÜCKEL.

Géza Pauchly, *Durch essigsaures Thallium hervorgerufene Alopezie an der kindlichen Kopfhaut.* 8 mg Tl-Acetat in 25 g dest. W. pro kg Körpergewicht verursachen bei parasitären Kopfhaarerkrankungen Haarausfall. Keine schädlichen Nebenerscheinungen. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 948—49. Debreczin, Univ.) GESENIUS.

Vittorio Barbaglia, *Über die Durchlässigkeit der Meningen für Bi. Experimentelle Untersuchungen.* Bi läßt sich 1 Stde. nach Injektion von *Trepol* in allen Fällen im Liquor nachweisen. (Giorn. ital. di dermatol. e sifilol. **66**. 1540—47. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 742. Messina, Clin. dermosifilopat. Ref. STROSS.) OPPENHEIMER.

L. E. Walbum, *Metallsalztherapie.* (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 1043—44. — C. **1926**. II. 456.) HÜCKEL.

Emm. Kondoleon und **G. Joannides**, *Experimentelle Prüfung der Wirkung des flüssigen Paraffins im Darme.* Verss., die zeigen, daß das Paraffin im Darm zwar keine bakterientötende Wrkg. auszuüben scheint, sich dagegen zwischen Darminhalt u. Darmwand einlegt u. so wahrscheinlich die Aufsaugung tox. Substanzen behindert. (Münch. med. Wchschr. **73**. 1356—57. Athen, Chirurg.-propädeut. Poliklinik.) HÜ.

Arthur Compton, *Intrauterine Injektion von reinem Glycerin.* Die Behandlung von Puerperalsepsis mit intrauterinen Glycerininjektionen hat ihre Basis in der antibakteriellen Wrkg. des Glycerins bei geringer Schädigung der Leukocyten. (Lancet **211**. 326—28.) HÜCKEL.

G. Farkas und **H. Tangl**, *Die Wirkung des Cholins auf Kaulquappen. Cholin* hemmt das Wachstum der Kaulquappen, also dem Adrenalin entgegengesetzte Wrkg. (Biochem. Ztschr. **166**. 95—104. 1925. Budapest, Physiol. Inst.) MEIER.

A. Bittorf und **M. Frhr. v. Falkenhausen**, *Die Beziehungen des Rhodankaliums zur Diastasewirkung.* Künstlicher Rhodankalizusatz zu n. Speichel beschleunigt die Amylolyse erheblich. Der physiolog. Rhodangehalt des Speichels bildet also kein Wirkungsoptimum. Das Rhodankalium kann seine aktivierenden Kräfte nur bei gleichzeitiger Ggw. von Kochsalz entfalten. In diesem Falle wird aber die Amylolyse in einem die Summation der Einzelwrkgg. (Rhodankali, bezw. Kochsalz allein) erheblich übersteigenden Maße gefördert. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **115**. 9—17. Breslau, Med. Poliklinik.) HÜCKEL.

E. Frank, M. Nothmann und **A. Wagner**, *Über die Guanidinhypoglykämie.* Die Guanidinkrämpfe beim Kaninchen sind von den im Organismus zur Verfügung stehenden Kohlehydratmengen abhängig, da glykogengemästete Tiere länger leben als Hungertiere, da mit Traubenzucker behandelte Guanidintiere, 24—36 Stdn. in einem befriedigenden Zustand bleiben, sogar die Vergiftung gelegentlich überstehen, da das Leben guanidinvergifteter Tiere durch Adrenalin, welches die im Organismus verfügbaren Kohlehydrate mobilisiert, verlängert werden kann. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **115**. 55—63. Breslau, Med. Klinik.) HÜCKEL.

R. B. Wild und **Ivy Roberts**, *Die Absorption von Quecksilbermitteln aus auf die Haut applizierten Salben. Quecksilberoxyd* wurde am schnellsten absorbiert. *Quecksilbersalicylat* wird beinahe ebenso schnell, *Kalomel* wird am langsamsten absorbiert. Metall. *Quecksilber* wird langsamer absorbiert als das Oxyd. (Brit. Medical Journal **1926**. I. 1076—79. Manchester, Salford Hospital.) HÜCKEL.

Michio Fujii, *Über die pharmakologischen Wirkungen des Pseudoephedrins und deren Vergleich mit denen des Ephedrins.* (Journ. of orient. med. **3**. 1—26. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 556. Ref. FROMHERZ.) OPPENHEIMER.

Eduard Allard, *Die Wirkung des Atropins auf die alimentäre Glykämie.* Atropin hat eine stark hemmende bezw. aufhebende Wrkg. auf die alimentäre Glykämie. Eine entscheidende Deutung des Mechanismus der Versuchsresultate ist zurzeit noch nicht zu erbringen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **115**. 1—8. Hamburg, Innere Abt. des Marien-Krankenhauses.) HÜCKEL.

W. R. Hess, *Die Wirkung von Ergotamin auf das Auge.* Analyse der Pupillenvorgänge nach Instillation von *methansulfonsaurem Ergotamin* in das Katzenauge. (Ber. ges. Physiol. **35**. 752; Klin. Monatsbl. f. Augenheilk. **75**. 295—300. 1925. Zürich, Physiol. Inst. Ref. BEHR.) OPPENHEIMER.

A. Rizzolo, **A. Chauchard** und **B. Chauchard**, *Messung der Erregbarkeitsveränderungen in der Hirnrinde unter dem Einfluß von Cocain, das in das Auge appliziert wurde.* Unter dem Einfluß der Cocaineinträufelung nimmt die Chronaxie (direkte Messung) des Orbiculariszentrums ab, während das Zentrum der Pfotenmuskulatur lange Zeit unverändert bleibt. Später nimmt die Erregbarkeitsänderung beider Zentren einen eigenartigen Verlauf. Hundeverss. (C. r. soc. de biologie **95**. 559—61. Paris, Sorbonne, Labor. de physiol. gén.) OPPENHEIMER.

Paul Carnot und **R. Coquoin**, *Elektive Haftfähigkeit verschiedener fetter Ester in den Galle produzierenden Zellen.* Die Löslichkeit von *Cholesterin* in *Ölsäuremethylester, Ölsäureäthylester*, im *Propyl-, Butyl-, Isopropyl-, Isobutyl-* u. *Isoamylderiv.*, ferner *Ricinolsäuremethyl-* u. *Buttersäureäthylester* nimmt mit der Zunahme des Mol.-Gew. ab. Nach der Injektion von Ölsäuremethylester läßt sich dieser mit der Sudanfärbemethode vornehmlich in den Gallenwegen u. -zellen außerdem nur noch im Bronchialepithel nachweisen. (C. r. soc. de biologie **95**. 553—55.) OPPENH.

Arthur Mills, *Über die gegenwärtige Stellung des Chloroforms.* Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten hinsichtlich der Verwendung des Chlf., Mortalitätsstatistik, Gefahren desselben usw. (Lancet **210**. 1134—37. Dundee, Dental Hospital.) HÜCKEL.

Franz Jaeger, *Compral, ein neues Analgetikum.* Das Indikationsgebiet *des Comprals* umfaßt in erster Linie die spast. Dysmenorrhöe. (Zentralbl. f. Gynäkol. **1926**. Nr. 26. 2 Seiten. Sep.) HÜCKEL.

Friedrich Junghenn, *Über die Wirkung des Compral, eines neuen Kombinationsproduktes für die zahnärztliche Praxis.* Das Analgeticum *Compral* (I. G. Farbenindustrie A.-G.) wird für die zahnärztliche Praxis empfohlen. (Zahnärztl. Rdsch. **35**. Nr. 16. 4 Seiten. Sep.) HÜCKEL.

W. Grunke, *Über neuere Arzneimittel. Analgetica (Compral, Dormalgin).* Compral enthält 54,6% *Pyramidon* u. 45,4% *Voluntal* (*Trichloräthanolurethan*). Im Tierexperiment tritt die narkot. Wrkg. erst bei Dosen von 1,0 g pro kg Körpergewicht hervor. Compral ist analget. wirksamer, als der in ihm enthaltenen Menge Pyramidon entspricht. Nebenwrkgg. wurden bei 2—3 Gaben von 1—2 Tabletten täglich nicht beobachtet. — *Dormalgin* (RIEDEL) enthält Pyramidon-*Butylbrompropenylmalonylureid* im Verhältnis 3 : 1. Da die narkot. Komponente im Körper restlos abgebaut wird, u. da Pyramidon erst in größeren Dosen unangenehme Erscheinungen auslöst, zeichnet es sich durch Ungiftigkeit aus. Die narkot. Wrkg. reicht in schweren Fällen nicht aus. (Therapie d. Gegenwart **67**. 359—60.) GESENIUS.

Rud. Reitler, *Über die Behandlung der Malaria mit Cadmiumpräparaten.* Vorl. Mitt. Intravenös wurde eine Lsg. von *Cd-Na-Tartrat* mit 1% Cd-Gehalt, intramuskulär Cd-Subsalicylat in Ölsuspension mit 5% Cd (*Cadmiol*) erprobt. Das erste Präparat wurde wegen schwerer Nebenerscheinungen aufgegeben, das zweite erzielte Fieberfreiheit u. verminderte die Parasiten im Blute. Da an der Injektionsstelle starke Schmerzen eintreten, wäre vielleicht eine kurze Kombinationsbehandlung von Cadmiol u. *Chinin* erfolgreich. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 949—50. Prizren, Malariaambulanz.) GESENIUS.

Erwin Becher und **Gertrud May**, *Studien über die Nitratdiurese.* Die Natriumnitratdiurese kann weder durch osmot. Vorgänge erklärt werden, noch kann Änderung der Serumviscosität die Ursache derselben sein. Während der Diurese nähern sich die Konzz. der körpereigenen Substanzen in Harn u. Serum, so daß bei ihrer Ausscheidung die osmot. Leistung der Niere relativ gering ist. Nach Nephrectomie bewirkt Natriumnitrat keine Blutverwässerung; der Serumkochsalzgehalt bleibt unverändert. Der Hauptangriffspunkt des Natriumnitrates muß somit in der Niere liegen. (Klin. Wchschr. **5**. 1229—30. Halle, Med. Klinik.) HÜCKEL.

Adolf Hartwich, *Einfluß pharmakologisch wirksamer Substanzen auf die isolierte Froschniere.* II. Mitt. *Diuretika und andere Substanzen.* (I. vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **111**. 81; C. **1926**. I. 2717.) Die an der isolierten Froschniere durch *Coffein, Theophyllin, Novasurol* u. *Sublimat* erzielte Diurese ist von der Menge der durchströmenden Fl. in weitem Umfange unabhängig, während bei *Harnstoff, Cadmiumchlorid* u. *Strophanthin* Durchfluß u. Diurese parallel gehen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **111**. 206—17. Halle, Pharmakol. Inst.) MEIER.

O. Weiß, *15 Jahre Asthmolysin in der Asthmabehandlung.* Vf. berichtet über seine Erfolge mit Asthmolysin. (Ztschr. f. med. Chem. **4**. 37—39. Berlin-Südende, Asthmakurhaus.) HÜCKEL.

Paul Albrecht, *Eine Halogenlösung zur Wundbehandlung.* Eine Halogenlsg., $p_H = 6{,}0$, erhältlich bei der A l p i n. c h e m. A.-G. W i e n wird zur Wundbehandlung empfohlen. Die genaue Zus. wird nicht mitgeteilt. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 779 bis 782. Wien, Kaiserin-Elisabeth-Spital.) HÜCKEL.

Galewsky, *Zehn Jahre Cignolin und seine therapeutische Verwendung in der Dermatologie.* Vf. berichtet über gute Erfolge mit Cignolin aus 10 jähriger Erfahrung. (Dermatol. Wchschr. **82**. Nr. 26. 5 Seiten. Sep.) HÜCKEL.

Konrad Ziegler, *Über die Wirksamkeit des Methylenblausilbers bei intravenöser Anwendung.* Dem Argochrom kann in der Veterinärmedizin nicht wie in der Humanmedizin eine besondere Heilwrkg. zugeschrieben werden. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **34**. 527—28. Hannover, Med. Klin. d. tierärztl. Hochschule.) HÜCKEL.

K. Ullmann, *Targesin, ein neues nützliches, kolloidales Silberpräparat zur Gonorrhöebehandlung.* Das Targesin bietet die Möglichkeit, ganz frische gonorrh. Prozesse abortiv zu kupieren. Es zeichnet sich durch Mangel an Reizwrkgg. aus. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 843—46.) HÜCKEL.

Rudolf Fritz Weiss, *Über Isacen, ein neues, synthetisches Abführmittel.* Aus Isacen = *Diacetylbisoxyphenylisatin* wird durch den alkal. Darmsaft die wirksame Substanz, das *Bisoxyphenylisatin*, in Freiheit gesetzt. Es kommt erst unterhalb der Bauhinschen Klappe zur Wrkg., was sein Anwendungsgebiet einschränkt. Der peristaltikfördernde Einfluß des Isacens beruht wahrscheinlich auf Erregung der sensiblen Nervenendigungen der Darmwand. Die Wrkg. tritt nach 8—12 Stdn. ein. Keine Gewöhnung, keine schädlichen Nebenwrkgg. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 1343 bis 1344. Sanatorium Woltersdorfer Schleuse.) GESENIUS.

M. Oppenheim, *Die Indikationen des Stovarsols* (*Spirocid*) *bei der Behandlung der Lues.* Die Hauptindicationen für das Spirocid sind: 1. prophylakt. bei Gefahr einer luet. Infektion, 2. kongenitale Säuglingslues, 3. Gummen der Mundhöhle, des Pharynx u. Larynx, 4. Fälle, bei denen das Salvarsan kontraindiciert ist. (Wien. med. Wchschr. **76**. 918—19. Wien, Wilhelmsspital.) HÜCKEL.

Paul Saxl, *Über perorale Novasuroltherapie.* Mitteilung von 4 Fällen schwerer Herzinsuffizienz, bei denen die wöchentliche Novasurol*injektion* durch Jahre lebenserhaltend wirkte. Die *perorale* Darreichung der Novasurolkapsel ermöglichte ein Aussetzen der Injektionstherapie, führte sogar zum Teil eine noch bessere Entwässerung herbei. Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß bei Herzkranken, die durch Novasurol-(Salyrgan-) Injektionen oder durch andere Maßnahmen völlig oder fast völlig ent-

wässert sind, die perorale Novasuroldarreichung die Wiederkehr von Ödem- u. Hydropsbildung verhindert. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 816—17. Wien, I. med. Univers.-Klinik.) HÜCKEL.

Raimund Wimmer, *Jodheraxin bei Spätlues. Jodheraxin* stellt ein gut verträgliches, wirksames Jodpräparat dar, das den Vorzug einer oralen u. intravenösen Verabreichungsmöglichkeit bietet. (Wien. med. Wchschr. **76**. 834—35. Wien, Allgemein. Krankenhaus.) HÜCKEL.

C. Levaditi, S. Nicolau, R. Schoen, A. Girard und **Y. Manin**, *Resorptionsweise und Wirkungsmechanismus des Wismuts bei der experimentellen Syphilis.* I. Mitt. *Resorptionsweise intramuskulär applizierten Wismuts.* Die Resorptionsgröße intramuskulär applizierten Wismuts ist von dessen Löslichkeit abhängig. Die plötzliche Ausscheidung löslicher Wismutderivv. kann Nierenschädigungen setzen, die bei unlöslichen Wismutsalzen vollständig ausbleiben. Die unlöslichen Verbb. werden nur resorbiert, nachdem sie durch Kontakt mit den Geweben l. gemacht worden sind. Dieser Vorgang scheint durch die leukocytäre Proteolyse erleichtert zu werden. (Ann. Inst. Pasteur **40**. 541—73.) HÜCKEL.

Mönch, *Über die endolumbale Anwendung des Afenils in der endolumbalen Salvarsanbehandlung nach Gennerich bei Paralyse.* Die endolumbale Anwendung des Afenils bei Paralytikern mit Salvarsan wird gut vertragen u. wirkt besser als eine doppelte Dosis in intravenöser Applikation. (Münch. med. Wchschr. **73**. 1160—61. Wehnen [Oldenburg], Heil- u. Pflegeanstalt.) HÜCKEL.

Ferdinand Lehr, *Zur therapeutischen Verwendung der Scillapräparate (Scillikardin, Scillaren, Summascil).* In auffallend günstiger Weise wurde die Arhythmia irregularis perpetua durch nach Froschdosen eingestellte Scillapräparate beeinflußt; bei dekompensierten Herzklappenfehlern wirkten sie günstig. Meerzwiebel soll den Vagus stärker beeinflussen als *Digitalis.* (Therapie d. Gegenwart **67**. 352—53. Berlin, Krankenhaus Moabit.) GESENIUS.

Karl Westphal, *Über die Rhodantherapie des genuinen arteriellen Hochdruckes.* Der therapeut. Erfolg des Rhodans bei Hypertoniekranken ist in Dosen von etwa 0,4—0,1 g Rhodansalz pro Tag am günstigsten. Verwandt wurde Rhodannatrium, -kalium u. -ammonium in wss. Lsg. Gut bewährte sich auch ein Komplexsalz des Rhodanammons mit dem Trimethylxanthin (gut haltbar in Tablettenform, hergestellt durch Chem.-pharmazeut. Werke Bad Homburg). (Münch. med. Wchschr. **73**. 1187—88. Frankfurt, Med. Klinik.) HÜCKEL.

A. Mertz und **E. Eschbacher**, *Cardiazol bei akuten Kreislaufstörungen im Kindesalter.* Auch in der Pädiatrie stellt das Cardiazol eine Bereicherung dar. Die Dosis hat für den Säugling mindestens $^1/_4$ der Erwachsenendosis zu betragen u. muß unter Umständen bis zur Erwachsenendosis gesteigert werden. (Münch. med. Wchschr. **73**. 1321—23. Freiburg, Univ.-Kinderklinik.) HÜCKEL.

H. Biedermann, *Weitere klinische Erfahrungen mit dem neuen wasserlöslichen subcutan und intravenös injizierbaren Campherpräparat „Cardiazol“ (Knoll).* Cardiazol ist dem Campheröl in allen Fällen von schwerer akuter Kreislaufstörung überlegen. (Münch. med. Wchschr. **73**. 1323—24. Schwenningen, Städt. Krankenhaus.) HÜCKEL.

F. W. Kloeppel, *Schwerer Kollaps nach Triphalinjektion bei einer Psoriatikerin.* Mitteilung eines Falles, der zeigt, daß bei der Triphalbehandlung ohne irgendwelche Prodromalerscheinungen ein schwerer Kollaps eintreten kann, der wohl als Lähmung der Vasomotoren des Splanchnicusgebietes aufzufassen ist. (Münch. med. Wchschr. **73**. 1160.) HÜCKEL.

G. Finder, *Erfahrungen mit Triphal bei Kehlkopftuberkulose.* Vf. berichtet über befriedigende Erfolge der Triphalbehandlung bei Kehlkopftuberkulose. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 1164—65.) HÜCKEL.

Juan Luis Celasco, *Pharmakodynamische Wirkung des Hexetons.* Bei wiederholten Hexetoninjektionen läßt die Blutdruckwrkg. nach. Es tritt außerdem Gefäßverengerung, Tonusabnahme der Herzmuskulatur mit nachfolgender, positiv isotroper Wrkg. u. zentrale Erregung ein, Verss. an Hunden, Fröschen u. Kröten. (Semana méd. **32**. 291—96. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 748. Buenos Aires Univ.-Lab. de anat. y fisiol. comparad. Ref. FLURY.) OPPENHEIMER.

Irving S. Barksdale, *Die Wirkung von Dimethylguanidinsulfat auf Capillaren.* Es kommt zu einer maximalen Verengerung (Froschverss.) (Southern. med. Journ. **18**. 707—09. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 693. Charleston, Med. Coll. of state of South Carolina. Ref. BAUMECKER.) OPPENHEIMER.

Kunki Kataischi, *Über den Effekt der elektrischen Reizung am Chloralherzen und Einfluß der Pharmaca darauf.* Geprüft wurden *K, Chinin, Ca, Ba* u. *Strophanthin.* Die beiden ersten stören, die andern fördern den Erfolg der elektr. Reizung am durch Chloralhydrateinw. stillstehenden Froschherzen. (Kinki Fujinkwa Gakkwai Zassi **8**. 6. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 550. Kioto, Pharmak. Inst. Ref. KATAISCHI.) OPP.

Seiichi Shimoi, *Reizversuche an chloralisierten Herzstreifen.* Erregbarkeitsfeststellungen an verschiedenen Herzteilen u. a. nach Vorbehandlung mit $BaCl_2$ u. *Strophanthin.* (Kinki Fujinkwa Gakkwai Zassi **8**. 4. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 550. Kioto, Pharmak. Inst. Ref. SHIMOI.) OPPENHEIMER.

R. Meißner, *Über einfache kombinierte Choleretika.* Bei Verss. an Gallenfistelhunden erwiesen sich als galletreibende Mittel: Atophan, einige Gallensäuren, Salicylsäure u. einige ihrer Derivv., Benzoesäure, Zimtsäure, einige äth. Öle, Diuretin. An Kombinationen erwiesen sich besonders wirksam: Salicylate mit zimtsaurem Natron, mit Benzoesäure u. mit Diuretin. Alle diese Substanzen schädigten die Tiere nicht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **115**. 117—33. Breslau, Pharmakolog. Institut u. med. Klinik.) HÜCKEL.

Evers, *Behandlung des Rotwassers des Rindes mit Asuntol* (*B 1037*). Vf. berichtet über gute Erfolge der Behandlung des Rotwassers des Rindes mit *Asuntol* (I. G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen). (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **34**. 556—57.) HÜ.

Jansen und **Weber**, *Die Behandlung der Lungentuberkulose mit Sanocrysin.* Das Sanocrysin hatte in den mitgeteilten Fällen keinen nennenswerten Heilerfolg, wenn auch Besserungen tuberkulöser Prozesse in bestimmten Fällen anerkannt werden müssen. In Anbetracht der Komplikationen u. eines Unglücksfalles auf Grund der Nebenwrkgg. erscheinen Vff. die Erfolge zu gering im Vergleich zu den Gefahren, welche die Anwendung des Mittels mit sich bringt. (Klin. Wchschr. **5**. 1179—82. München, II. med. Univ.-Klinik.) HÜCKEL.

Harald Hansborg, *Untersuchungen über Zirkulation, Ausscheidung und Ablagerung des Goldes bei Sanocrysinbehandlung.* Die Ausscheidung von Au, die Ablagerung des Metalles in einzelnen Organen nach *Sanocrysin*injektion unterscheidet sich nicht von den Vorgängen u. Erscheinungen bei andern Schwermetalleinspritzungen. (Acta tubercul. scandin. **1**. 255—83. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 743. Kopenhagen Bispebjaerg Spit. Ref. BEHRENS.) OPPENHEIMER.

J. E. R. Mc Donagh, *Symmetrische Harnstoffverbindungen als Chemotherapeutica.* Bericht über die Verwendung von einigen neuen Harnstoffderivv.: 1. „Sup. 36" = *sym. Harnstoff von p-benzoyl-p-aminobenzoyl-1-amino-8-naphthol-3-6-sulfonsaurem Na,* 2. „Sup. 468" = *sym. Harnstoff von p-benzoyl-p-aminobenzoyl-1-amino-4-6-8-sulfonsaurem Na,* 3. „Sum 36" = *m-benzoyl-m-aminobenzoyl-1-amino-8-naphthol-3-6-sulfonsaures Na,* 4. „Sum. 468" = *sym. Harnstoff von m-benzoyl-m-aminobenzoyl-1-naphthylamin-4-6-8-sulfonsaurem Na* u. 5. „Fourneau 309" = *sym. Harnstoff von m-benzoyl-m-aminomethylbenzyl-1-naphthylamin-4-6-8-sulfonsaurem Na.* 1. hat sich bei Staphylokokken-, 2. bei ausgesprochen chron. Streptokokkenerkrankungen, unterstützt durch Serum (spezif.) u. *Auramin* (= Diphenylmethanfarbstoff) bewährt. 3. scheint bei

Gonokokkenerkrankungen, 4. bei Malaria u. Trypanosomiasis aussichtsreich zu sein. Bei 5 wird die Frage, ob es mit „*Bayer 205*“ ident. ist, offen gelassen. (Brit. Medical Journal **1926**. I. 693—96.) OPPENHEIMER.

Giuseppe Bianchini, *Neue Untersuchungen über das Kadaverfett und dessen Ursprung.* Das im Muskel ursprünglich vorhandene Fett nimmt mit zunehmender Fäulnis ab. Das aus Eiweiß neu gebildete reicht nicht aus, um den Verlust zu kompensieren. (Biochim. e terap. sperim. **12**. 420—27. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 588. Siena Istit. de med. Ref. KAISER.) OPPENHEIMER.

S. F. Cook, *Die toxische Wirkung von Kupfer auf Nitella.* Verss. u. Betrachtungen zur Frage der Abhängigkeit der Giftwrkg. von der Konz. u. von der Temp. unter Berücksichtigung der Geschwindigkeit der Giftwrkg. Ableitung der Gleichungen, in denen die Funktion der einzelnen Faktoren zum Ausdruck kommt, Demonstration der Kurven. Neben $CuCl_2$, das als Beispiel eines prakt. Falles benutzt wurde, ist auch ganz allgemein die Theorie der Einw. eines tox. Stoffes auf lebendes Material erörtert worden. (Journ. Gen. Physiol. **9**. 735—54. Cambridge, Harvard-Univ. Lab. of Plant. Physiol.) OPP.

F. Heim, *Über die Hypochlorämie bei der Sublimatvergiftung.* (Schweiz. med. Wchschr. **55**. 1085—91. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 743. Lausanne, Clin. méd. Ref. BEHRENS.) OPPENHEIMER.

L. A. Dingley, *Ein Fall von CCl_4-Vergiftung durch Platzen eines Patent-Feuerlöschers.* Ein Fall von CCl_4-Vergiftung, der durch künstliche Atmung geheilt wurde. (Lancet **210**. 1037.) HÜCKEL.

Francesco Alessio, *Beitrag zur experimentellen Tabakvergiftung.* VIII. Mitt. *Die Wirkung der Bestandteile des Rauches auf den Blutdruck.* (Vgl. Ann. di clin. med. e di med. sperim. **14**. 311; C. **1925**. II. 1463.) Die Wrkg. des Rauches von Zigarren ist abhängig von Beschaffenheit (Feuchtigkeit, Wicklung usw.) des Tabaks, von der Art des Rauchens (Geschwindigkeit, starke, schwache Züge usw.). *Nicotin* verhält sich in bezug auf Puls u. Blutdruckveränderung anders als Tabakrauch. Als verantwortlicher Stoff des Rauchs kommt auch Pyridin weniger in Frage als NH_3 u. andere Stoffe. Experimentelle Analyse der Blutdruckwrkg. des Rauchs an verschiedenen Versuchstieren. (Giorn. di clin. med. **5**. 601—13. 656—62. 1924; Be ges. Physiol. **35**. 558—59. Padua, Istit. di patol. spec. med. dimostr. Ref. FLURY.) OPPENHEIMER.

R. Bierich, *Untersuchungen über das Zustandekommen der bösartigen Geschwülste.* I. *Der Milchsäuregehalt der Gewebe.* Im Gegensatz zum Teerkrebs besteht bei menschlichen Tumoren keine regelmäßige Beziehung zwischen Milchsäurekonz. u. dem Zerstörungsgrad der angrenzenden Zellstrukturen. Zeit u. Temp. beeinflussen erheblich die Milchsäurebildung nach Entnahme des Tumors. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 245—48.) LOHMANN.

R. Bierich und **A. Rosenbohm**, *Untersuchungen über das Zustandekommen der bösartigen Geschwülste.* II. *Das Cytochrom der Gewebe.* (I. vgl. vorst. Ref.) Das *Cytochrom* von KEILIN (vgl. S. 1156) wurde regelmäßig in allen normalen epithelialen Organen u. Carcinomen, dagegen nicht in normalen bindegewebigen Organen (mit Ausnahme der Muskulatur) gefunden. Die Cytochromspektra von 39 Krebsen lagen für A α_1 bei 605, B α_2 562, C α_3 551, D β_2 532, D β_3 521,55. In den Epithelien war auch das Spektrum des Hämoglobins nachweisbar. Aus der Beziehung zwischen Red.- u. Oxydationsgrad der beiden Stoffe läßt sich der Oxydationszustand der Gewebe annähernd schätzen. Das Cytochromspektrum eines Rattensarcoms war nach 3 Stdn. bei 28° bezw. nach 12 Stdn. bei 0° (im Gegensatz zur Milchsäurebildung) unverändert. (Ztschr. f. physiol. Ch. **155**. 249—50. Hamburg-Eppendorf, Krebsinst.) LOHMANN.

Otto Stahl und **Otto Warburg**, *Über Milchsäuregärung eines menschlichen Blasencarcinoms.* Chem. Messung der Milchsäuregärung eines menschlichen Blasencarcinoms. Diese ergab für 20 mg Gewebe (suspendiert in 10 ccm Ringerlsg.) u. eine Versuchszeit von 44 Min. 1,51 g Milchsäure. Umgerechnet auf eine Stde. ergibt dies 2,06 mg

Milchsäure. Es hatten sich also pro Stde. 10% des Gewebegewichtes an Milchsäure gebildet, ein Wert, der mit dem manometr. gefundenen übereinstimmt. (Klin. Wchschr. **5**. 1218. Berlin, Chirurg. Klinik d. Charité.) HÜCKEL.

H. E. Büttner, *Blutmilchsäure und Carcinom.* Die Blutmilchsäure der Krebskranken ist normalerweise nicht erhöht. Die vermehrt aus dem Tumor abströmende Milchsäure verschwindet bald. Die Leberschädigung ist die Hauptursache erhöhter Milchsäure im Blute Krebskranker. Ob Metastasen oder ob sekundäre Schädigung durch Stauung u. Anämie der eigentliche Anlaß zur Milchsäurevermehrung sind, läßt sich nicht immer feststellen. Die Bedeutung gesteigerter Milchsäuremengen für die Diagnose ist fraglich. (Klin. Wchschr. **5**. 1507—08. Göttingen, Univ.) GES.

P. Rona und **W. Deutsch**, *Versuche zum Stoffwechsel überlebenden Carcinomgewebes.* Verss., die bestätigen, daß Schnitte von Carcinomgewebe in zuckerhaltiger Ringerlsg. Milchsäure bilden, u. zwar in Sauerstoff u. Stickstoff; in letzterem in verstärktem Maße. (Klin. Wchschr. **5**. 1216—18. Berlin, Chem. Abt. d. Path. Inst. Berlin, Charité.) HÜCKEL.

N. Waterman, *Glykolyseaktivierung durch Tumorextrakte.* Die glykolyt. Fähigkeit von Extrakten von Ratten- oder Mäusenieren entspricht unter halbanäroben Bedingungen pro 1 mg Trockensubstanz u. Stde. 0,0095 mg Milchsäure, von Tumorextrakten maligner Herkunft 0,1 mg. Der Unterschied ist also nur quantitativer Art. Ca-Anwesenheit hemmt die Glykolyse; Erwärmen auf 65°, Kälte, Ä.-Zusatz lassen die Wirksamkeit unbeeinflußt. Filtrieren vermindert die Glykolyse nur. Die Wrkg. wird auf einen Aktivator (nicht lipoidartiger Natur, da mit Ä. nicht ausschüttelbar), der in den Tumorzellen in größerer Menge vorhanden ist als in n. Gewebszellen, zurückgeführt. (Brit. journ. of exp. pathol. **6**. 306—11. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 630—31. Amsterdam, Anthoni v. Leeuwenhoekhuis. Ref. LOHMANN.) OPPENHEIMER.

A. Lasnitzki, *Über die Glykolyse der bacillogenen Rattentumoren und normaler Rattengewebe.* Nachweis von *Milchsäure* (0,074 mg pro Trockengew. u. Stde.), die in glucosehaltigem Milieu unter anaeroben Bedingungen von Schnitten genannter Tumoren gebildet wurde. (Ztschr. f. Krebsforsch. **22**. 536—39. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 440. Berlin, Charité, Inst. f. Krebsforsch. Ref. LASNITZKI.) OPPENHEIMER.

Hans v. Euler und **Karl Myrbäck**, *Gehalt wachsenden Gewebes an Cozymase und Hemmungsstoff.* I. Mitt. (Vgl. v. EULER u. MYRBÄCK, Svensk Kem. Tidskr. **37**. 173; C. **1925**. II. 1875.) Untersucht wurde, ob die starke Glykolyse in Carcinomgeweben (WARBURG, Klin. Wchschr. **4**. 534; C. **1925**. I. 2316) mit einer Erhöhung des Gehaltes an *Cozymase* oder etwa mit einer teilweisen Inaktivierung des Meyerhofschen Hemmungskörpers zusammenhängt. Hierzu wurde der Gehalt an Cozymase in menschlichen u. tier. Carcinomen im Vergleich mit dem umgebenden unveränderten Gewebe mit Hilfe einer Mikrogärmethode gemessen. Bei einem Lebercarcinom wurde im umgebenden Gewebe mehr Hemmungskörper gefunden, als im Carcinom. Bei zwei Fällen von Brustkrebs, bei denen das untersuchte Gewebe bei einer Operation entfernt war, wurde im Carcinom ein höherer Gehalt an Cozymase u. eine geringe Erhöhung an Hemmungskörper gegenüber dem umgebenden anscheinend n. Gewebe gefunden. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **210**. 521—26. 1925. Stockholm, Hochsch.) HS.

A. Philippson, *Ein Beitrag zur Krebsätiologie auf Grund klinischer Beobachtungen.* In den krebserzeugenden chem. Mitteln sind die Verunreinigungen die wirksame Unbekannte; reine Prodd. erzeugten niemals Carcinome. KENNAWAY stellte im H_2-Strom aus Substanzen, die an sich keinen Krebs hervorbringen, krebsbildenden *Acetylen-* u. *Isoprenteer* dar unter Ausschluß von *N*, *As* u. *S*, die als krebserzeugend angesprochen worden sind. Dennoch widersprechen diese Ergebnisse nicht der Entscheidung, daß die krebserregende Substanz N enthalten u. eine Base sein muß, weil die letzte krebserzeugende Substanz ein Sekundärprod. des geschädigten Gewebes sein kann. (Klin. Wchschr. **5**. 1513—16.) GESENIUS.

K. K. Chatterji, *Mitteilung über die Behandlung von Krebs mit Margosaöl.* Das aus den Samen des *Margosabaumes* gewonnene Öl enthält gesätt. u. ungesätt. Fettsäuren. Die gelbliche, bei gewöhnlicher Temp. fl., ungesätt. Margosafettsäure gehört zur Reihe der Linolsäuren u. bildet etwa 23⁰/₀ der gesamten, im *Margosaöl* vorkommenden Fettsäuren. Die Na- u. K-Salze der Säure sind in W. l., die Pb- u. Ba-Salze in Ä. u. Bzn. Klin. studiert wurden die Wrkgg. der Na-, K-, Cu-Salze u. des Äthylesters der Margosasäure. Die Erfolge waren gut. (Lancet **209**. 1063—65. 1925. Calcutta, Militärlazarett.) Frank.

Gerty T. Cori, *Der Insulingehalt von Tumorgewebe.* Es können höchstens nur Spuren vorhanden sein. (Hundelymphosarkom.) (Journ. of cancer research **9**. 408. 1925; Ber. ges. Physiol. **35**. 440. Buffalo, State inst. f. study of maliquant dis. Ref. Laquer.) Oppenheimer.

V. R. Stühlern, *Über den Einfluß des Insulins bei krebskranken Menschen.* Die Mehrzahl der untersuchten unterernährten Carcinomfälle war für Insulin sehr empfindlich u. vertrug große Insulindosen nicht. Vf. ist der Meinung, daß wiederholte kleinere Insulingaben bessere Dienste leisten. Den Hauptzweck der Beeinflussung des Carcinoms durch Insulin erblickt Vf. in einer durch das Niederdrücken des Blutzuckers verminderten Glykolyse, die für das Carcinomwachstum so wichtig ist. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 685—86. Leningrad, Städt. Obuchow-Krankenhaus.) Hückel.

W. Blair Bell, *Ein Vortrag über Theorie und Praxis der Krebsbehandlung mit Blei.* Zusammenfassung der Theorien über die Carcinomgenese. Die Auffassung der Tumorzelle als eine in das Embryonalstadium zurückgefallene Zelle u. deren Empfindlichkeit gegen Gifte besonders gegen *Pb*, die experimentell gezeigt werden kann, führte zur Pb-Behandlung des Carcinoms, deren Ergebnisse statist. gezeigt werden. (Brit. Medical Journal **1926**. I. 687—91. Liverpool, Cancer research.) Oppenheimer.

Edward C. Mason, **Edward C. Davidson** und **C. W. Matthew**, *Studie über Gewebsautolyse in vivo.* III. *Beobachtungen mit Milz.* (II. vgl. Ber. ges. Physiol. **32**. 877; C. **1926**. I. 2814.) Milz ist weniger giftig bei der Autolyse in der Peritonealhöhle als Leber. (Journ. of labor. a. clin. med. **10**. 997—99; Ber. ges. Physiol. **35**. 560. Detroit, Henry Ford hosp. Ref. Adler.) Oppenheimer.

G. Analyse. Laboratorium.

Henry F. Palmer und **George H. Wallace**, *Eine Verbesserung des automatischen Apparates von Mc. Mullin zur Bestimmung des Schmelzpunktes organischer Verbindungen.* Vff. verbesserten den von Mc Mullin (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 439; C. **1926**. I. 2721) beschriebenen App., so daß die Ergebnisse nunmehr mit denen besser übereinstimmen, die mittels des Capillarrohrverf. erhalten werden. Die mit dem neuen App. erhaltenen Resultate sind unabhängig von der Geschwindigkeit der Temp.-Steigerung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 2230—32. Akron [O.].) Kindscher.

Arthur Grollman, *Ultrafiltration durch Kollodiummembranen.* Bei der üblichen Herst. von Kollodiumfilter sind quantitativ reproduzierbare Ergebnisse nicht zu erwarten, auch dann nicht, wenn eine nach Möglichkeit gleichmäßige Herstellungsweise angewandt wird. Außer dem wechselnden Porendurchschnitt spielt der Elektrolytgehalt der Lsg., deren Konz., die Adsorptionsfähigkeit, der Druck, unter dem filtriert wird, usw. eine ausschlaggebende Rolle, die viele Fehler bedingt. (Journ. Gen. Physiol. **9**. 813—26. Baltimore, Johns Hopkins-Univ. Dep. of Physiol.) Oppenheimer.

E. H. Leslie und **J. C. Geniesse**, *Destillationsstudien.* Am Beispiel der fraktionierten Dest. eines Gemisches von *Chlf.* u. *Toluol* wird die Wirksamkeit einer Laboratoriumskolonne u. ihre Abhängigkeit von allen therm. wirksamen Faktoren gezeigt u. der Effekt mit dem einer Idealkolonne von kleinstem Verdampfungs- u. Rückflußgrade verglichen. Abbildung u. Beschreibung des App., graph. Darst. der Ergebnisse,

Methode zur raschen Ermittlung der Zus. des Fl.-Gemisches. — Es wird wahrscheinlich gemacht, daß das Rückflußverhältnis ohne Einfluß auf die Wirksamkeit der Kolonne ist. Auch die Dampfgeschwindigkeit kann, von extremen Fällen abgesehen, unberücksichtigt bleiben. Die Wirksamkeit der Kolonnenfüllkörper (*Lessingringe*) ist deren Durchmesser umgekehrt proportional, wie schon Peters (Journ. Ind. and Engin. Chem. **14**. 477; C. **1922**. IV. 618) fand. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 590—96. Ann Arbor [Michigan], Univ.) Heller.

I. S. Bowen, *Vakuumspektroskopie.* Vff. beschreibt die zur Spektroskopie unterhalb 2000 Å im Vakuum von ihm benutzten Hilfsmittel, Apparaturen u. Methoden. Zuerst wird die Art der hierzu verwendbaren photograph. Platten u. deren Entw. geschildert, sodann die Arten der Emissionsquellen (Lichtbogen, Funken- u. Entladungsröhren im Hochvakuum) aufgezählt, ferner die erforderlichen Flußspatspektrographen, die Gitterspektrographen u. die Methoden zur Best. der Wellenlängen beschrieben. Es wird die einschlägige Literatur ausführlich zitiert. (Journ. Opt. Soc. America **13**. 89—93. Pasadena, California Inst. of Techn.) Frankenburger.

Jacques Risler, *Über die Herstellung von Helium-gefüllten Leuchtröhren.* Vf. beschreibt Verf., um Spektralröhren mit möglichst reinem *He* zu füllen. Hierzu müssen zuerst die metall. Elektroden sorgfältig entgast werden (Hochfrequenzheizung im Hochvakuum), sodann desgleichen das Glas der Entladungsröhre. Das hierauf in die Röhre eingebrachte He wird zweckmäßigerweise durch längeres Behandeln mit auf —78° gekühlter Holzkohle von Feuchtigkeit, Hg- u. Fettdämpfen befreit, da dieses Adsorbens H_2, N_2, O_2 u. CO_2 etwa zum 10- bis 20-fachen Betrag adsorbiert wie He oder Ne. Eine andere Methode zur Reinigung des He beruht auf der selektiven Adsorption der Gase durch Alkali- oder Erdalkalimetalle. Letztere werden zweckmäßigerweise durch starke Entladungen teilweise vergast; ihr Dampf reagiert momentan mit allen anderen Gasen als den Edelgasen, so daß deren Spektrum völlig rein in Erscheinung tritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 1457—59.) Frankenburger.

D. Albert Kreider, *Die Erzeugung selektiver Emission durch Flammen.* Vf. beschreibt einen mit Leuchtgas betriebenen App., bei dem eine Bunsenflamme mit Salzen gespeist wird, deren bas. Bestandteil charakterist. selektive Emission verursacht. Die Flammen besitzen eine Höhe von etwa 20 cm u. einen Durchmesser von 1 cm u. können stundenlang betrieben werden; eine Auswechslung der emittierenden Salze vermag durch einfache Betätigung von Glashähnen zu erfolgen. Die Beladung der Leuchtgasflamme erfolgt durch Versprühen der betreffenden Salzlsg. Das Versprühen erfolgt durch Entw. von H_2 mittels Eintauchens von Zn-Stäben in die angesäuerten Lsgg. (Journ. Opt. Soc. America **13**. 83—86. New Haven [Conn.], Yale Univ., Sloane Lab.) Frankenburger.

Elemente und anorganische Verbindungen.

A. Pizzarelli, *Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten.* Die Methode beruht auf der Zers. von Nitraten mit $FeCl_2$ u. Messung des gebildeten NO gemäß der Gleichung:

$$3\,FeCl_2 + NaNO_3 + 4\,HCl = 3\,FeCl_3 + NaCl + 2\,H_2O + NO.$$

Zur Ausführung der Best. löst man 16,5 g $NaNO_3$ bezw. 20,0 g KNO_3 (bei Mischdüngern die entsprechende Menge) in W., filtriert u. füllt auf 1 l auf. 20 ccm werden in geeignetem Zers.-App. mit 20 ccm $FeCl_2$-Lsg. + 10 ccm HCl (D. 1,1) unter Erwärmen versetzt, das entweichende NO mit 20 ccm 10%ig. NaOH gewaschen u. in einem Eudiometerrohr über W. aufgefangen. Berechnung $x = K\,(a \times 100)/b$, wobei $x = \%$ N, a = ccm NO, b = ccm NO aus reinem Salz, K = Koeffizient bei $NaNO_3$ = 0,1647, bei KNO_3 = 0,1387. — Die Methode stimmt gut mit der von Schultze u. Tiemann überein. Zur Herst. der $FeCl_2$-Lsg. übergießt man 200 g Klavierdraht mit 100 ccm W. u. erhitzt mit genügend HCl (D. 1,1) auf dem Sandbade zur Lsg.

Schnell filtrieren u. mit sd. W. auf 1 l auffüllen. (Staz. sperim. agrar. ital. **59**. 139 bis 142. Brescia.) Grimme.

H. Atkinson, *Titration von Ammoniumsulfat nach dem Stearatverfahren.* Das Verf. des Vf. (Analyst **50**. 590; C. **1926**. I. 2125) ist auch auf $(NH_4)_2SO_4$ anwendbar. (Analyst **51**. 140—41. Cairo.) Rühle.

Oscar Cantoni, *Über die Analyse von Natriumsulfid.* Die Methode basiert auf der Fällung des Sulfids mit überschüssigem K_3AsO_3 in Ggw. von H_2SO_4 u. Zurücktitrieren des unverbrauchten Arsenits gemäß der Gleichung:

$$2\,K_3AsO_3 + 3\,Na_2S + 6\,H_2SO_4 = As_2S_3 + 3\,Na_2SO_4 + 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O.$$

Man löst 29,2763 g 60°/₀ig. Na_2S in W. zu 1 Liter. Zu 100 ccm Filtrat gibt man 70 ccm $^1/_2$-n. K_3AsO_3-Lsg., verd., versetzt mit 20 ccm $20^0/_0$ig. H_2SO_4, füllt auf 1 l auf, erhitzt 100 ccm Filtrat $^1/_2$ Stde. zum gelinden Sieden, alkalisiert mit $NaHCO_3$ u. titriert mit $^1/_{10}$-n. Jodlsg. gegen Stärkelsg. 70 — verbrauchte ccm Jodlsg. = $^0/_0$ Na_2S. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **8**. 316—18. Mailand.) Grimme.

Wiktor F. Jakób, *Analytische Studien.* II. *Trennung des Calciums von Magnesium* (*Eisen, Aluminium und Phosphorsäure*). (I. vgl. Roczniki Chemji **3**. 308; C. **1924**. II. 2190). Die Fällung von *Ca-Oxalat* in Ggw. von *Ammoncitrat* eignet sich zur *Best. von Ca* in Ggw. von Mg, Fe, Al u. Phosphorsäure. In Ggw. des Citrats fällt das Ca-Oxalat als unbeständiges Hydrat β $CaC_2O_4 \cdot 2\,H_2O$ (?) aus, das mit Mg-Oxalat keine isomorphen Gemische bildet. Beim Erhitzen mit W. geht das Dihydrat in das beständige $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ über. Man erhält gute Resultate selbst in Ggw. von viel Mg oder PO_4, aber nur bei geringer Konz. der dreiwertigen Metalle (bis 0,5 g im Liter) u. bei nicht allzu kleinen Ca-Mengen. — Die von SiO_2, überschüssiger Säure u. größeren Mengen NH_4-Salzen befreite Lsg. mit 0,02—0,3 g CaO, wird mit HCl bis zum Umschlag von Methylorange angesäuert u. mit NH_4-Citratlsg. (100 g Citronensäure zu 1 Liter) versetzt. Erhitzen der (nach Gelb umgeschlagenen) Lsg. auf 40—50°, Zusatz von Ammonoxalat. Abdekantieren (nach 12 Stdn.), Zusatz von 100 ccm W., 5 ccm Citrat, Ansäuern mit HCl (Methylorange), Aufkochen, Versetzen mit Ammonoxalat, Neutralisieren mit NH_3 u. Filtrieren über das zum Dekantieren benutzte Filter. (Roczniki Chemji **5**. 159—72. 1925. Dublany-Lwow, Inst. f. Landw. Chem. Polyt.) Schönfeld.

Isaburo Wada und **Sunao Ato**, *Über den Nachweis und die Trennung von Indium.* Es werden Verss. über das Verh. von In in neutraler u. saurer Lsg., allein u. in Ggw. anderer Metalle, angestellt, um den Nachweis von In im Gang der Analyse zu ermöglichen. — Indium läßt sich nicht nachweisen oder trennen: 1 durch Dest. aus stark HBr-saurer Lsg., da das $InBr_3$ nicht flüchtig ist; 2. durch Fällen mit HCl aus einer $InBr_3$-Lsg., da das $InCl_3$ ll. in W. ist; 3. durch wiederholtes Eindampfen mit HNO_3, da es dadurch nicht in eine in verd. HNO_3 unl. Form übergeführt wird. — Die Trennung läßt sich jedoch durchführen auf Grund der Löslichkeit des *Indiumsulfids* in stärker als 0,3-n. Säurelsg. — Indium wird in neutraler Lsg. durch H_2S quantitativ gefällt. In Säurelsgg. bis 0,3-n. fällt ein großer Teil des In als Sulfid aus, wenn sich andere Metalle der H_2S-Gruppe ausscheiden. In Säurelsgg. über 0,3-n. entsteht kein Nd. von In_2S_3. Es bleibt in 0,6-n. Säurelsg. zusammen mit geringen Mengen der durch H_2S gefällten Metalle quantitativ in Lsg. Wird die an Säure 0,6-n. Lsg. auf 0,3-n. an Säure verdünnt, so fallen die spurenhaft vorhandenen Sulfide der H_2S-Gruppe aus, bis auf Pt-, Ir-, Rh-, Ru-Sulfid, während In_2S_3 prakt. vollständig in Lsg. bleibt. Die Sulfide von Pt, Ir, Rh, Ru werden vom In_2S_3 durch Behandeln mit H_2S in 1-n. Säurelsg. u. längeres Kochen im Druckgefäß getrennt. — Das in den Ndd. etwa mitgerissene In trennt sich wegen der Ähnlichkeit seiner Rkk. mit denen des Bi mit diesem zusammen von den übrigen Metallen ab u. kann vom Bi leicht durch Behandeln mit H_2S in 0,6-n. HCl-Lsg. abgeschieden werden. Zweckmäßig wird der größte Teil des Bi vorher durch Hydrolyse gefällt. — Wird die In_2S_3-Lsg. mit NH_4OH versetzt, so fällt das In zusammen mit den Metallen der $(NH_4)_2S$-Gruppe aus u. schließt sich

in seinem Verh. der Fe-Gruppe an (unl. in überschüssigem Alkali). — Von Ti, Zr u. den seltenen Erden, denen In in seinem Verh. gegenüber NH_4OH, $(NH_4)_2S$, NaOH, Na_2O_2, Na_2CO_3, Ä. gleicht, wird es durch Fällen mit $(NH_4)_2S$ aus H_2SO_4-saurer Lsg. in Ggw. von Weinsäure getrennt. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Ges. **1**. 57—77. 1922.) KANGRO.

L. E. Pitzer, *Natriumperoxydschmelzen in Nickeltiegeln.* Um zu verhindern, daß der Tiegel von der Schmelze angegriffen u. diese selbst mit Ni verunreinigt wird, schm. man 20 g Na_2CO_3 im Ni-Tiegel (Fassungsraum 40 ccm) über einem Meckerbrenner oder einer Gebläselampe, nimmt dann von der Flamme u. gibt dem Tiegel eine quirlende Bewegung, so daß das geschmolzene Na_2CO_3 die Tiegelwandungen bedeckt. Dann läßt man abkühlen, gibt die erforderlichen Mengen des Peroxyds u. der Probe hinein u. schm., wobei man zu beachten hat, daß die Na_2CO_3-Schicht nicht auch schm., was bei dem großen Unterschiede der FF. möglich ist. Weiter ist wie üblich zu verfahren. Das Verf. ist anwendbar auf Chromerze, Phosphoreisen, Ferrosilicium u. a. (Chemist-Analyst **1926**. Nr. 47. 13. Braddock [Pa.].) RÜHLE.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Henri Roques, *Über ein neues Verfahren für den Glykogennachweis.* Wie *Inulin* kann auch *Glykogen* in mkr. Schnitten nachgewiesen werden, wenn das Material in eine Lsg. von Benzidin (1,0 g) Eg. (10 ccm) in W. (30 ccm, nach Kochen auf 50 ccm aufgefüllt) gebracht worden ist. (C. r. soc. de biologie **95**. 575—78. Bordeaux, Fac. de méd. Lab. de botan. et de mat. méd.) OPPENHEIMER.

Bruno Mendel und **Milly Bauch**, *Eine colorimetrische Mikromethode zur quantitativen Bestimmung des Blutzuckers in 8 Minuten.* Erhitzt man eine sehr verdünnte Glucoselsg. mit konz. H_2SO_4, so entwickelt sich eine rote Farbe, deren Intensität der Glucoselsg. proportional ist. Genaue Angabe der Methodik. (Klin. Wchschr. **5**. 1329 bis 1330. Berlin, III. Medizin. Klinik.) HÜCKEL.

E. P. Bugbee und **A. E. Simond**, *Vereinfachte Technik der Shaffer-Hartmann-Methode der Blutzuckerbestimmung.* Die Vereinfachung liegt in der Titration des Thiosulfats gegen das Cu-Reagens der Shaffer-Hartmannschen Methode u. dessen Einstellung, so daß 19,50 ccm Thiosulfat genau 5 ccm Cu-Reagens entfärben, ferner in unmittelbarer Entnahme des Blutes (beim Versuchstier aus dem Herzen) mit einer gut geölten feinen Spritze unter Vermeidung von gerinnungshemmenden Mitteln wie Oxalat, in dem der Spritzeninhalt direkt in die verd. H_2SO_4 gegeben wird. Schließlich wird noch empfohlen, das Blut nicht 1 : 10, sondern 1 : 11 zu verdünnen, um sicher 5 ccm Filtrat zu bekommen. Das Mehr von 1 ccm wird der H_2SO_4 zugefügt, die gleich so beschaffen sein soll, daß man 9 ccm einer $^2/_{27}$-n. Lsg. für jede Verdünnung benutzt. Die dadurch bedingte Änderung in der Berechnung ist aus den beigegebenen Meßkurven abzulesen. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 990—93. Detroit, PARKE, DAVIS & Co., Research Labor.) OPPENHEIMER.

Herman Friend, *Der chemische Adrenalinnachweis im Blut. Trennung von Adrenalin und Glucose bei der Zuckerbestimmung im Blut.* (Vorläuf. Mitt.) Adrenalin gibt mit Pikrinsäure u. Na_2CO_3 in der Hitze die gleiche Farbrk. wie Glucose u. muß daher häufig Irrtümer bei der Feststellung einer Hyperglykämie bedingen. $FeCl_3$ zerstört Adrenalin, nicht aber Glucose. Der Fehler bei der Zuckerbest. kann umgangen werden, wenn 2 Bestst. eine mit, die andere ohne Fe ausgeführt werden. So ist eine Hyperglykämie von einer Hyperadrenalinämie besonders nach Adrenalininjektion zu unterscheiden. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11**. 950—59. New York City.) OPP.

St. Kwasniewski und **N. Henning**, *Über den Nachweis von Peroxydasen im Serum.* Kurze Darst. einer Rk. zum Nachweis von Peroxydasen im Serum, der Vff. keine prakt. Bedeutung beimessen. (Klin. Wchschr. **5**. 1472—73.) HÜCKEL.

M. Custer, *Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung des Gesamteiweißes in kleinen Liquormengen (Sulfosalicylsäureprobe).* (Münch. med. Wchschr. **73.** 1324—25. München, Forschungsanstalt für Psychiatrie.) Hückel.

F. B. Kingsbury, **Charles P. Clark**, **Gertrude Williams** und **Anna L. Post**, *Eine Schnellbestimmung von Eiweiß im Urin.* Das Verf. geht zurück auf die Beobachtung, daß der Rk.-Körper von Hydrazinsulfat u. Hexamethylentetramin, „*Formazin*" genannt, in Gelatinegel suspendiert einen haltbaren Standard für die Albumin-Sulfosalicylsäuretrübung abgibt. 50 g Gelatine stehen in 350 ccm dest. W. über Nacht bei 38°, werden dann im Wasserbad bei 40—50° gel., das ganze auf 500 ccm aufgefüllt. Eierklar wird in die Lsg. geschüttet, die Mischung in kochendem Wasserbad 1 Stde. erhitzt u. filtriert (Filtrierpapier Nr. 4). Das Filtrat wird auf Eis aufbewahrt. 2,5 g Urotropin u. 0,25 g Hydrazinsulfat werden in je 25 ccm W. gel. u. beide Lsgg. gemischt. Nach 2—3 Stdn. wird die Mischung trübe u. bleibt nach 15—18 Stdn. konstant. Zur Bereitung der Vergleichsgläser wird eine Ur-Lsg., der sog. „100 mg-Standard", der dem Rk.-Prod. von 0,1% Albumin mit 3 Teilen 3%ig. Sulfosalicylsäure entspricht, dadurch hergestellt, daß zu 100 ccm 10%ig. Gelatinelsg. mit 0,3 ccm 40%ig. Formaldehyd, 14,5 ccm der aufgeschüttelten Formazinlsg. bei 40—50° zugesetzt wird. Durch Verdünnen dieses 100 mg-Standard mit 10% Gelatine werden die niedrigeren Vergleichslsgg. erhalten. Geprüft wurden diese mit Proteinlsgg. bekannten Gehalts sowohl auf turbidimetr. wie nephelometr. Wege. 2,5 ccm Harn, die mit 3% Sulfosalicylsäure auf die Marke 10 ccm aufgefüllt u. durch Drehen vermischt worden sind, werden dann nach dem Trübungsgrad mit den Standardlsgg. verglichen u. entsprechend bestimmt. Kautelen für die gleiche Weite, Dicke des Glases usw. sind, wie üblich, dringend erforderlich. (Journ. Lab. Clin. Medicine **11.** 981—93. New York, Metropol. Life Insur. Co. Biochem. Labor.) Oppenheimer.

B. Klein und **P. Soliterman**, *Zum bakteriologischen Nachweis von Zuckerarten im Harne.* Es wird ein bakteriolog. Verf. beschrieben, welches die Möglichkeit gibt, Traubenzucker von Milchzucker im Harne mittels Reinkulturen von B. Coli zu unterscheiden. Die Empfindlichkeitsgrenze der Methode liegt bei 0,05%. (Dtsch. med. Wchschr. **52.** 959—60. Kiew, Bakteriolog. Inst.) Hückel.

George H. Meeker und **Bernard L. Oser**, *Titrimetrische doppelte Wasserstoff- und Chinhydronelektroden zur Wasserstoffionenbestimmung, die Anwendung auf Urin und Blut.* Die doppelte H_2-Elektrode für elektrometr. Titrationen nach Klopsteg (Science **52.** 18 [1920]) wird dahin modifiziert, daß nicht die unbekannte Lsg. gegen eine Lsg. mit bekanntem p_H titriert, sondern daß der p_H der unbekannten Lsg. gegen ein titrimetr. bekanntes Gemisch zweier Standard-Pufferlsgg. gemessen wird. Diese Anordnung erübrigt die Verwendung eines Potentiometers u. benötigt nur ein Galvanometer als Nullinstrument. Als Gefäße werden gewöhnliche H_2-Durchleitungselektroden mit Rührvorrichtung u. mit platinierten Pt-Elektroden, die auf Gleichheit zu prüfen sind, verwendet, als Heber gesättigte KCl-Lsg., als Puffer Acetat-, Phosphat-Citrat-, Phosphat- oder Borax-Borsäurepuffer. Einfacher als die H_2- sind die Chinhydronelektroden mit blanken Pt- oder Au-Elektroden. Bei der p_H-Best. im Urin u. Blut mit der Chinhydronelektrode (beim Blut unter Öl bei 38°) wurden gegenüber calorimetr. Methoden gut übereinstimmende Werte erhalten. (Journ. Biol. Chem. **67.** 307—17. Philadelphia.) Lohmann.

Kenichi Usami, *Über eine neue Leukofarbstoffprobe für den Nachweis okkulter Blutungen in den Fäces.* (Wien. klin. Wchschr. **39.** 786—89. Wien, Serotherapeut. Institut.) Hückel.

Erwin Becher und **Elfriede Herrmann**, *Studien über das Verhalten der Xanthoproteinreaktion im enteiweißten Blut unter normalen und pathologischen Verhältnissen.* II. Mitt. *Die Xanthoproteincolorimeterwerte bei Krankheiten.* (I. vgl. Dtsch. Arch.

f. klin. Med. **148**. 159; C. **1926**. I. 742.) (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **152**. 82—98. Halle, Med. Klinik.) HÜCKEL.

F. Dessauer, übert. von: **Metallbank und Metallurgische Ges.**, Frankfurt a. M., *Analyse durch Röntgenstrahlen.* Die Ionisierungskammer, in der sich der zu analysierende Stoff befindet, dem Kegel- oder Keilform gegeben ist, die Röntgenröhre u. die Einlaßöffnung für die Röntgenstrahlen sind so angeordnet, daß die Strahlen schief auf den zu analysierenden Stoff fallen, wobei die charakterist. Sekundärstrahlung die nicht charakterist. überwiegt. (**E. P. 253 090** vom 18/5. 1926, Auszug veröff. 11/8. 1926. Prior. 5/6. 1925.) KÜHLING.

F. E. L. Clarke, London, *Untersuchung von Perlen und Edelsteinen.* Die zu untersuchenden Gegenstände werden innerhalb einer Fl. von gleichem Brechungsindex welche sich in einer Küvette befindet, durch ein Lichtbündel beleuchtet, welches mittels eines schräg angeordneten Spiegels von unten her durch die Küvette geleitet wird. (**E. P. 253 373** vom 16/7. 1925, ausg. 8/7. 1926.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

Rudolf Oppenheimer, *Kommen Geschwülste der hinteren Harnröhre und Prostata besonders häufig bei Arbeitern chemischer Betriebe vor?* Nicht nur bei Arbeitern chem. Betriebe, sondern auch bei kaufmänn. Angestellten, die in der Nähe der gefährdeten Betriebe tätig sind, werden Blasengeschwülste beobachtet. Die zur Erkrankung nötige Dauer der schädlichen Einw. schwankt für einfache Papillome wie infiltrierende Carcinome zwischen Jahrzehnten u. 2 Jahren. Auch Nieren-, Harnröhren- u. Prostatageschwülste traten in Anilinfabriken auf. (Dtsch. med. Wchschr. **52**. 1342—43.) GES.

Vincenzo Mario Palmieri, *Serologische Untersuchungen an Arbeitern in überhitzten Räumen.* Bei gesunden, unter verschiedenen Bedingungen u. bei erhöhten Tempp. (über 35°) arbeitenden Menschen erscheint das gesamte hämolyt. Vermögen des Serums merklich herabgesetzt. Vf. ist der Ansicht, daß dies von einer Erschwerung der Agglutination der Erythrocyten zum Zwecke ihrer nachfolgenden Zerstörung abhängt, einer dem Amboceptor zukommenden Fähigkeit. Bestätigt wird diese Annahme durch die Feststellung, daß das lyt. Hämolysin, das Komplement, bei denselben Personen unverändert bleibt. Das Serum weist unter denselben Bedingungen ein ausgesprochenes komplementbindendes Vermögen auf. Demnach erleiden einige der Abwehrkräfte des Organismus, mittels welcher er sich gewöhnlich gegen schädliche Einflüsse schützt, bei in überhitzten Räumen arbeitenden Menschen deutliche Veränderungen. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin **7**. 547—60. Neapel, Univ.) FR.

Jenny Adler-Herzmark und **Alfred Selinger**, *Untersuchungen über Streckerschwäche bei Bleiarbeitern.* Vff. fanden bei ungefähr einem Drittel der untersuchten Bleiarbeiter eine einseitige Streckerschwäche, die stets an der bei der Arbeit bevorzugten Hand zu finden war. Sie war bei Arbeitern mit anderen Zeichen von Bleiaufnahme in mehr als der Hälfte der Fälle, aber auch öfter als einziges Zeichen feststellbar. Sie ist ein Symptom, das Beachtung verdient. (Wien. klin. Wchschr. **39**. 683—85. Wien, Krankenhaus Wieden.) HÜCKEL.

E. W. Brown, *Studie über Bleivergiftung bei Oxyacetylenschweißern beim Zerstören von Kriegsschiffen.* 1924—25 erkrankte eine größere Anzahl amerikan. Schweißer durch Einatmen sehr feinen Pb-Staubes. Pb im Urin auch der gesunden Arbeiter stets vorhanden. Keine Lähmungs- u. Sensibilitätsstörungen. Wegen der kurzen Zeit der Betätigung keine ernsten oder chron. Erkrankungen. Bester Schutz: Gasmaske. (Journ. Ind. Hygiene **8**. 113—40. Edgewood, Edgewood Arsenal.) GES.

Roger P. Batchelor, **J. William Fehnel**, **Robert M. Thomson** und **Katherine R. Drinker**, *Eine klinische und Laboratoriumsuntersuchung über die Wirkung von metallischem Zink, Zinkoxyd und Zinksulfid auf die Gesundheit der Arbeiter.* 24 Arbeiter, die von 2—35,5 Jahren ZnS, ZnO u. Zn-Staub eingeatmet hatten, zeigten keine Krankheitserscheinungen. Oft beschriebene Schädigungen, besonders die sogen. chron. Zn-Vergiftung, sind wohl auf *Pb, Cd, As, Sb*-Verunreinigungen der Erze zurückzuführen. Zn wird von den Arbeitern in beträchtlichen Mengen absorbiert, ausgeschieden u. ins Blut aufgenommen. Selbst abnorm hohe Beträge passieren den Körper jahrelang ohne Nachteil. Die im Urin aufgefundenen Zn-Mengen stellen nur gesteigerte Beträge eines n. Harnbestandteiles dar, der die lebende Zelle nicht schädigt. (Journ. Ind. Hygiene **8**. 322—63.) Gesenius.

Galewsky, *Über die gewerbliche Schädigung der Haut durch Emetin.* Mitteilung von drei Fällen von Schädigungen der Haut durch Emetin. Sie stammen alle aus einer Fabrik, in der die Ipecacuanhawurzel abgekocht, später mit Ä. geschüttelt, zur Reingewinnung bearbeitet wird. Es handelte sich in allen Fällen um Dermatitiden vom Typus der Gewerbeekzeme. Die Erkrankung heilte nach Aussetzen der Arbeit u. Schonung ab. (Wien. med. Wchschr. **76**. 857—58.) Hückel.

H. Selter, *Nochmals zur Ätiologie der Haffkrankheit.* (Vgl. S. 465.) Vf. hält an der Annahme fest, daß Arsen in irgendwelcher Form als Erreger der Haffkrankheit nicht in Betracht kommen könnte. (Münch. med. Wchschr. **73**. 993—94. Bonn, Hygien. Institut.) Hückel.

Herm. Winter, *Entnebelungsanlage einer modernen Wollstückfärberei.* (Melliands Textilber. **7**. 648. 726—28.) Brauns.

Bruno Müller, *Einzelheiten über das neue CO_2-Schnee-Löschverfahren.* Vf. empfiehlt für Ölbrände das Löschen mit CO_2-Schnee, wobei die große Verdunstungskälte die Temp. der brennenden Fl. derart herabsetzt, daß der Verbrennungsprozeß schlagartig beendet wird. (Apparatebau **38**. 186—87.) Neidhardt.

Julius Obermiller, M.-Gladbach, *Einstellung von Luft oder Gasen auf einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt* nach D.R.PP. 396296 u. 408653 (C. **1924**. II. 1381), dad. gek., daß man die die Luftfeuchtigkeit regelnden höchstkonz. Lsgg. — je nach erfolgter Aufnahme oder Abgabe von W. — durch Zugeben von festem Salz oder Stoff oder durch Eindampfen oder andererseits durch Zugeben von W. auf die Höchstkonz. oder das ursprüngliche Vol. zurückbringt, um sie im Kreislauf nun von neuem wieder der Luft oder den Gasen zuzuführen. (**D. R. P. 432 932** Kl. 12e vom 30/1. 1924, ausg. 18/8. 1926. **Zus. zu D. R. P. 396 296; C. 1924. II. 1381.**) Kausch.

Minimax G. m. b. H., Berlin, *Druckerzeugung in Feuerlöschern* unter Benutzung von Stoffen, die bei Berührung mit W. Gasbildung bewirken, dad. gek., daß der gegebenenfalls aus reinem W. bestehenden Löschfl. Alkali- oder Erdalkalimetalle, z. B. metall. Na, Legierungen dieser Metalle mit Pb o. dgl., aktiviertes Al in Pulverform, Verbb. von Alkali- oder Erdalkalimetallen mit H, z. B. Calciumhydrid, oder Verbb. von Alkali- oder Erdalkalimetallen mit O zugesetzt werden, wobei gegebenenfalls noch Katalysatoren in Anwendung kommen können. — 2. gek. durch die Anwendung von Na_2O_2 in Verb. mit Ni, Co, Sulfat oder Oxyd, als Katalysator. — Die B. großer Mengen von schlammigen Rückständen wird vermieden, da schon sehr geringe Mengen der genannten Stoffe zur Erzeugung eines großen Gasvolumens ausreichen. (**D. R. P. 431 554** Kl. 61b vom 27/4. 1923, ausg. 12/7. 1926.) Oelker.

IV. Wasser; Abwasser.

Hans Karplus, *Kesselstein und Kolloidchemie.* Die Arbeit behandelt die Theorie der Kesselsteinbildung (Abscheidung fester Stoffe aus übersätt. Lsgg., topochem. Rkk.), die Kesselsteinverhinderung durch Keimablenkung u. die damit zusammen-

hängende Verwendung von Kolloiden bezw. Schutzkolloiden zur Verhinderung von festem Stein u. Ausscheidung der Härtebildner in Form von Schlamm. Zur prakt. Erläuterung wird der von der Firma E. DE HAËN in Seelze bei Hannover hergestellte *kolloidale Graphit „Kohydrol“* herangezogen. (Die Wärme **49**. 551—54. Frankfurt a. M.) SPL.

Frank N. Speller, *Das Problem der Dampfkesselkorrosion.* Vf. behandelt die für die Kesselkorrosion wesentlichen Faktoren, im einzelnen das Speisewasser ganz allgemein, den gel. O_2, die gel. CO_2, den ungünstigen Einfluß des heißen Dampfes auch bei völliger Abwesenheit von O_2, die im Kesselwasser enthaltenen Säuren, Alkalien u. Salze, insbesondere $MgCl_2$, die Kesselinnenanstriche, die organ. Substanzen u. die Zus. der Kesselbaustoffe. Darauf wendet er sich den Vorbeugungsmaßnahmen zu, die eine besonders sorgsame Speisewasserpflege voraussetzen. Die wichtigsten Forderungen sind möglichst weitgehende Herabsetzung des freien O_2 u. genaue Innehaltung des richtigen Alkalitätsgrades von mindestens 1 g/l NaOH. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **16**. 72—95. Pittsburgh, Pa.) SPLITTGERBER.

Theodor Saling, *Über die Anforderungen, die an das Tränkwasser der Gestüte zu stellen sind.* Phosphorsaure u. salpetrigsaure Salze sollen im Tränkewasser fehlen oder nur in Spuren vorhanden sein. Schwefelsäure, gebunden als Gips u. Bittersalz, sollte nur bis zu 100 mg im l enthalten sein. Völlige Abwesenheit von giftigen Metallen ist geboten. (Der prakt. Desinfektor **18**. 141—44. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanstalt f. Hygiene.) HÜCKEL.

Kehren, *Die Enteisenung des Wassers.* Vf. bespricht das V. von Fe u. Mn im W. u. die verschiedenen Verff. zur Enteisenung u. Entmanganung. (Ztschr. f. ges. Textilind. **29**. 331—33.) BRAUNS.

Max Brandenburg, *Ein neues Enteisenungsverfahren für Einzelhauswasserversorgung.* Textliche u. bildliche Beschreibung einer billigen, zuverlässigen Einrichtung unter Benutzung der vorhandenen Hofpumpe zur Enteisenung u. Filtration von eisenhaltigem Grundwasser für die Versorgung von Einzelwohnhäusern oder Gehöften. (Gesundheitsingenieur **49**. 431—32. Berlin SW 68, Pumpenfabrik.) SPL.

F. Egger, *Vorschläge zur chemischen Überwachung bei Schnellfilter- und Entkeimungsanlagen, sowie vergleichende Untersuchungen über deren Wirkung.* Nach den bei der Stuttgarter Anlage (Chem.-Ztg. **49**. 397; C. **1925**. II. 1083) gewonnenen Erfahrungen soll sich die chem. Überwachung bei Schnellfilteranlagen auf den Reinheitsgrad, die Einhaltung des Fällmittelzusatzes u. die Vollständigkeit der Ausflockung erstrecken, wobei man die Unters.-Methoden der durch den Aluminiumsulfatzusatz eintretenden Umsetzung (Verminderung der Carbonathärte, Unveränderlichkeit der Gesamthärte, Zunahme der freien CO_2 u. der Sulfate) anpassen muß. Zur Überwachung von Entkeimungsanlagen genügt der Nachweis des freien Cl_2 u. die Feststellung der Oxydierbarkeit. (Wasser u. Gas **16**. 889—94. Stuttgart, Chem. Untersuchungsamt.) SPLITTGERBER.

C. R. Cox, *Doppelte Chlorierung.* Bei der immer mehr wachsenden Verunreinigung der in Amerika häufig zur Trinkwasserversorgung herangezogenen Flußläufe durch Abwässer hat man in Anlehnung an andere verbesserte Abwasserreinigungsmethoden, wie Verlängerung der Absetzdauer, doppelte Ausfällung, doppelte Filtration, Überchlorung, Behandlung mit überschüssigem Kalk, auch eine doppelte Chlorierung versucht, u. zwar in Norfolk u. Newport News (VA.), in Rensselaer, Poughkeepsie, Rochester, Niagara, Albany, Elmira u. Cohoes (N. Y.), in Champaign u. Frankfort (Ill.) sowie in Davenport (Iowa). Dabei zeigten sich folgende Vorteile: Verringerung der Kosten gegenüber den anderen Behandlungsmethoden, Herabsetzung der Keimzahl, Verbesserung der Schlammabscheidung, Oxydation der Fe-Verbb., Ausfällung sämtlicher S-Verbb., endlich Verbesserung des aus dem gerade in Frage kommenden Flußlauf gewonnenen Trinkwassers. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **16**. 55—71. Albany, Gesundheitsamt des Staates New York.) SPLITTGERBER.

K. Korolkow, *Der anaerobe Abbau des Abwasserklärschlammes.* Die anaerobe Zers. der Abwässer wurde in Abhängigkeit von der Kläranlage, Temp., Schlammenge usw. untersucht. Die charakterist. chem. Veränderungen der Abwässer dabei sind: die Verflüssigung der unl. organ. Stoffe u. der Zerfall der Fettsäuren in CH_4 u. CO_2. Die diese Zers. hervorrufenden Mikroorganismen sind sehr empfindlich gegen Säure- oder Alkaliüberschuß u. gedeihen am besten bei $p_H = 7{,}8$. (Travaux de la commission de recherches sur l'épuration des eaux d'égout du service d'assainissement de la ville de Moscou [russ.] Nr. **8**. 9—93. 1926. Sep.) BIKERMAN.

von Morgenstern, *Einfluß der Industrieabwässer auf die Flußläufe unter besonderer Berücksichtigung der Schunter.* (Vgl. Zentralblatt f. Zuckerind. **34**. 278; C. **1926**. I. 3503.) Schluß. (Zentralblatt f. Zuckerind. **34**. 786.) RÜHLE.

J. W. Haigh Johnson, *Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von absorbiertem Sauerstoff und Albuminoidammoniak in Abwässern.* Vf. bestimmt die O_2-absorbierende Kraft mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. u. schließt die Best. des Albuminoid-NH_3 unmittelbar an, wobei eine absol. Beziehung zwischen diesen beiden wichtigen Werten erreicht wird. (Analyst **51**. 345. Wakefield.) RÜHLE.

Frank N. Speller, Pittsburgh, Penns., *Entaktivieren von Wasser, das O_2 gelöst enthält.* Man verwendet einen Behälter, der in zwei untereinanderliegende Kammern durch eine durchlochte Scheidewand geteilt ist, ein Einlaßrohr für das W. für die obere Kammer besitzt, wobei das W. durch in der oberen Kammer befindliche Widerstandsplatten zerstäubt wird. In der unteren Kammer wird dem W. ein Entaktivierungsmittel ($Fe[OH]_2$) dargeboten, das den restlichen O_2 aus dem W. aufnimmt. (**A. P. 1 592 647** vom 12/6. 1920, ausg. 13/7. 1926.) KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt, *Anodenanordnung für elektrolytischen Kesselschutz*, dad. gek., daß die im Kessel liegenden Träger, Verbindungsteile u. Durchführungsleiter für die Anoden aus einem gegen Korrosionen widerstandsfähigen Metall bestehen. — 2. dad. gek., daß die Träger u. dgl. für die Anoden aus Chromnickelstahl (V_2A-Stahl), die Anoden selbst in bekannter Weise aus Eisen bestehen. (**D. R. P. 432 360** Kl. 13b vom 13/7. 1924, ausg. 4/8. 1926.) OE.

V. Anorganische Industrie.

D. A. Pritchard, *Wirtschaftliches aus der Chlorindustrie.* (Paper Trade Journ. **83**. Nr. 5. 49—52. — C. **1926**. II. 809.) BRAUNS.

Enrico Niccoli, *Das Seewasser und das Kaliproblem.* II. *Neue Methode zur Umwandlung von Mellahit ohne Verbrauch von Süßwasser.* (I. vgl. Giorn. di Chim. ind. ed appl. **7**. 187; C. **1925**. II. 754.) Mellahit besteht aus ca. 33% $MgSO_4$, 3,60% $MgCl_2$, 18,75% NaCl u. 19,79% KCl. Beim Agitieren mit Seewasser findet eine teilweise Wanderung von Cl' u. SO_4'' statt, wodurch B. von ll. $MgCl_2$ u. wl. $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$ ausgelöst wird. Letzteres fällt in einer Reinheit von 96—98%, prakt. frei von Cl. Näheres im Original. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **8**. 309—13. Tripolis.) GR.

Th. v. Lindeman, *Die elektrolytische Darstellung und Verwendungsmöglichkeiten von metallischem Calcium.* II. (I. vgl. S. 1170.) Calciumlegierungen mit Eisen u. anderen Metallen haben wegen ihrer Unbeständigkeit an der Luft bis jetzt keinen Eingang in die Technik gefunden. *CaH_2*, das Vf. in Bitterfeld nach dem Verf. dieser Firma aus geschmolzenem Metall herstellte, könnte bei billigem Preis u. in großem Maßstab hergestellt, großen Absatz finden. Beschreibung des Bitterfelder Verf.: die Absorption des in die Schmelze eingeleiteten H_2 beginnt bei 240° u. hat ein Maximum bei 300—350°; dann sinkt sie bis 500° fast bis auf Null, beginnt bei 600° wieder u. erreicht bei 800°, dem F. des Ca ein neues Maximum. Die Reaktionsträgheit bei 500° wird mit einem reaktionszögernden Hydridüberzug auf dem Ca erklärt. Ausführung der Rk. in einem Bleibad gibt quantitative Ausbeuten. Vf. empfiehlt CaH_2 als H_2-

Akkumulator. Für 1000 cbm H_2 braucht man jetzt 250 Stahlflaschen mit $17^1/_2$ t Emballage, während dieselbe Menge H_2 in 1 t CaH_2 transportiert werden kann. Vf. berechnet die Verhältnisse für Luftschiffüllungen. Erörterungen der Verwendungsmöglichkeiten des CaH_2 als Entwässerungsmittel für A., Transformatorenöle u. a. (Tidskrift for Kemi og Bergväsen **6**. 66—69.) Wurster.

Eugène Albert Prudhomme, Frankreich, *Entschwefelung von Gasgemischen natürlicher oder künstlicher Art in der Wärme.* Man läßt die Gasgemische über erhitzte Metalle (Ni) strömen. (**F. P. 607 259** vom 17/2. 1925, ausg. 29/6. 1926.) Kausch.

Eugène Albert Prudhomme, Frankreich, *Gewinnung von Schwefel aus Schwefelmetallen.* Ein Teil des Sulfids wird mit einem Luftstrom zwecks B. von SO_2, ein anderer mit red. Gasen zwecks B. von H_2S behandelt u. beide Gase in einer Metallsalzlsg. zusammengebracht. (**F. P. 607 260** vom 17/2. 1925, ausg. 29/6. 1926.) Kau.

Eugène Albert Prudhomme, Frankreich, *Gewinnung von Schwefel aus Metallsulfiden.* Man bildet in Elektrolyseuren die Kathoden aus den Sulfiden u. elektrolysiert damit mit H_2SO_4 angesäuertes W. (**F. P. 607 261** vom 17/2. 1925, ausg. 29/6. 1926.) Kausch.

Société Nationale de Recherches sur le Traitement des Combustibles, Frankreich, *Reinigung von Industriegasen und Gewinnung von Kohlenoxysulfid.* Die S-haltigen Gase werden mit einer alkal. Lauge (alkohol. NaOH) gewaschen u. die alsdann S u. COS enthaltenden Lsgg. mit einer verd. Mineralsäure behandelt. (**F. P. 607 296** vom 16/3. 1925, ausg. 29/6. 1926.) Kausch.

General Chemical Co., V. St. A., *Schwefelsäurekontaktverfahren.* Man führt das Verf. in mehreren Stufen durch u. bringt die dabei entstehenden gasigen Prodd. zur Absorption, worauf man die Restgase als Kühlmittel für die von einer zur anderen Kontaktverfahrensphase strömenden Gase benutzt. (**F. P. 606 725** vom 20/11. 1925, ausg. 18/6. 1926. A. Prior. 24/11. 1924.) Kausch.

Zellstoffabrik Waldhof und **Erwin Schmidt**, Deutschland, *Chlor und Sulfat aus Alkalichloriden.* Man leitet SO_3 gemischt mit Luft über die Alkalichloride bei solchen Tempp. (300—600°), daß einerseits das Schmelzen der MM. verhindert wird, andererseits die abgesaugten Gase kein SO_2 gemischt mit Cl_2 enthalten. (**F. P. 607 483** vom 5/12. 1925, ausg. 2/7. 1926. D. Prior. 21/3. 1925.) Kausch.

Edouard Urbain, Frankreich, *Aktive Kohlen.* Man läßt gleichzeitig H_2SO_4 u. H_3PO_4 auf kohlenstoffhaltige Stoffe bei 500° einwirken, worauf man die erhaltene Kohle auf 1000° erhitzt. (**F. P. 606 941** vom 7/3. 1925, ausg. 23/6. 1926.) Kausch.

Roessler Hasslacher Chemical Co., übert. von: **Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler**, Frankfurt a. M., *Alkalioxyde.* Man läßt die Oxydation des Alkalimetalls durch O_2 oder ein solches enthaltendes Gas in Ggw. eines festen Verdünnungsmittels (Alkalioxyd) erfolgen. (**E. P. 253 520** vom 7/6. 1926, Auszug veröff. 18/8. 1926. Prior. 8/6. 1925.) Kausch.

Wilhelm Seigel, Deutschland, *Natriumfluorid.* K_2SiF_6 wird mit Na_2CO_3, $NaHCO_3$, NaOH o. dgl. u. zwar in einer zur theoret. Umsetzung nicht hinreichenden Menge behandelt:

$$K_2SiF_6 + 3\,Na_2CO_3 = 6\,NaF + K_2CO_3 + SiO_2 + 2\,CO_2,$$
$$K_2SiF_6 + 2\,Na_2CO_3 = 4\,NaF + 2\,KF + SiO_2 + 2\,CO_2,$$
$$2\,KF + Na_2CO_3 = 2\,NaF + K_2CO_3.$$

(**F. P. 607 546** vom 8/12. 1925, ausg. 3/7. 1926.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Magnesiumchromat und -dichromat.* Man läßt ein Alkali- oder Erdalkalichromat oder -dichromat auf ein Mg-Salz, dessen Säure mit Alkali oder Erdalkali ein weniger l. Salz als $MgCrO_4$ gibt, in Ggw. von W einwirken. (**E. P. 253 872** vom 12/5. 1926, Auszug veröff. 18/8. 1926. Prior. 22/6 1925.) Kausch.

Marcel Lavoye, Belgien, *Aluminiumsulfat und Tonerde aus Tonen.* Man erhitzt die Tone in einem Drehofen auf etwa 600°. Das Imprägnierwasser verdampft dabei unmittelbar u. der gebildete stark überhitzte Dampf zerlegt die Al-Silicate u. bildet sehr leicht durch Säure (H_2SO_4) angreifbare Tonerde. (**F. P. 607 537** vom 8/12. 1925, ausg. 3/7. 1926.) KAUSCH.

J. Blumenfeld, Lauray, Eure, Frankreich, übert. von: **Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse**, Thann, Frankreich, *Titanoxyd.* Ilmenit oder ein anderes Ti-Erz wird mit H_2SO_4 behandelt u. die erhaltene Lsg. auf +5° bis —5° abgekühlt. Es scheiden sich dann $FeSO_4$-Krystalle ab. Die Lsg. wird dann ohne Verd. hydrolysiert; beim Abkühlen auf Zimmertemp. scheidet sich $FeSO_4$ nicht ab. (**E. P. 253 550** vom 11/6. 1926, Auszug veröff. 18/8. 1926. Prior. 11/6. 1925.) KAU.

New Jersey Zinc Co., Manhattan, N. Y., übert. von: **F. G. Breyer**, **E. H. Bunce** und **J. H. Weikel**, Palmerton, Pennsylvan., *Zinkoxyd.* Man red. den Säureradikalgehalt in aus Sulfiderzen, die Säureradikale enthalten, gewonnenem ZnO durch Erhitzen mit Dampf bei 100—150°. (**E. P. 253 875** vom 17/5. 1926, Auszug veröff. 18/8. 1926. Prior. 18/6. 1925.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Karl Otto, *Die Gasverwendung in der Glasindustrie.* Beschreibung der Vorteile der Gasfeuerung u. des Baus der Gaserzeuger. Beschreibung u. bildliche Darst. von Gasbrennern für den Gebrauch bei der Glasverarbeitung. (Sprechsaal **59**. 475—76. 492—95. 511—13. Bad Ems.) SALMANG.

S. R. Scholes, *Gelöste Gase im Glas.* Die beim Einschmelzen des Glassatzes entwickelten Gase bleiben zu einem kleinen Anteile im Glase gel. Die B. von Blasen aus wiedererhitzten klarem Glase ist dem Praktiker bekannt. Die letzten feinen Bläschen im Glasflusse verschwinden erst beim Erkalten auf Arbeitstemp. Gasblasen können auch durch Überhitzung von Schmelzen entstehen. Wahrscheinlich setzt der Gasgehalt die Viscosität der Schmelzen herab, denn diese Beimischungen haben einen sehr tiefen F. (Glass Industry **7**. 179—80. Columbus, Ohio, Federal Glass Co.) SALM.

D. J. Mc Swiney, *Die Aufgabe des Kalks im Glase. Eine Erörterung über die zur Glasherstellung geeigneten Kalkarten und ein Vergleich ihrer Kosten.* Der Ca-Gehalt wird möglichst hoch gewählt, weil Kalk billig ist, als Flußmittel wirkt u. das Glas beständiger macht. Hoher Kalkgehalt reizt zur Entglasung, die am größten an ruhigen Stellen der Wanne, in der Nähe des Bodens ist, aber so weit davon entfernt, daß keine Tonerde aus den Wannenblöcken daran kommen kann. Schaum u. Galle bilden sich nur an der Oberfläche. Kalkstein muß sich erst zu CaO brennen, ehe er mit SiO_2 reagiert. Es ist deshalb nicht unvorteilhaft, den Kalk gebrannt zu verwenden, besonders, wenn hohe Frachten darauf ruhen. Das Einschmelzen geht mit gebranntem Kalk schneller vor sich, aber die Durchmischung ist schlecht. Flintglas wird am besten mit CaO eingeschmolzen, da die Farbe besser wird, denn Fe liegt im gebrannten Kalk als Fe_2O_3 vor. (Glass Industry **7**. 186—89. Columbus, Ohio.) SALMANG.

L. Holborn und **J. Otto**, *Über die Alterung von Thermometergläsern.* Auf Grund von Verss. an verschiedenen Glassorten (Jenaer Glas 59 III, 16 III, Supremaxglas, hartes Thüringer Glas) kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß es sich für das Altern der Thermometergläser empfiehlt, das fertig geblasene Stück etwa 20—30° über den Beginn der krit. Zone, bei dem der Ausdehnungskoeffizient einen plötzlichen erheblichen Zuwachs zeigt, 3 Stdn. lang zu erwärmen, danach in einer etwa ebensolangen Zeit abzukühlen u. an der Erweichungsgrenze 6 Stdn. lang anzuhalten. Die Art der darauf folgenden Abkühlung ist alsdann von geringem Einfluß. Bei der angegebenen höchsten Temp. ist das Glas noch immer so zähe, daß es in der kurzen Zeit keine wesentlichen Deformationen erleidet, namentlich wenn man Instrumente mit dünnwandigen Gefäßen

aufhängt, statt sie auf den Boden des Ofens zu stellen. (Ztschr. f. Instrumentenkunde **46**. 415—24. Charlottenburg, Physikal. Techn. Reichsanstalt.) Böttger.

Charles H. Proctor, *Können Glasformen mit Chrom überzogen werden?* (Glass Industry **7**. 191.) Salmang.

Theodore Lenchner, *Anmerkung über die Verwendung von Uranverbindungen.* U wird zur Herst. von gelbgrünen Gläsern u. Glasuren gebraucht. Besprechung der handelsüblichen U-Verbb. (Glass Industry **7**. 185. Pittsburgh, Vitro Mfg. Co.) Salm.

Pierre Bremond, *Studie über den Brand und die Verglasung des Porzellans und des Steinzeugs durch Messung ihrer Porosität.* Die Verglasung der einzelnen Massen zeigt im allgemeinen denselben Verlauf, am meisten in Ggw. von Feldspat u. Kalk. Feldspatporzellane beginnen bei 1050°, kalkhaltige Porzellane bei 1200° zu verglasen. Der Grad der Verglasung ist bei 1250° gleich. Steinzeug verglast früher u. seine Porigkeit kann bei richtiger Brandkontrolle niedriger als bei Porzellan unter denselben Brennbedingungen gehalten werden, wenn man den eingeschlossenen Gasteilchen Zeit zum Entweichen läßt. Durch Dissoziation von CO kann sich von 1200° ab C in Scherben ablagern, der aber durch CO_2 u. H_2O wieder oxydiert werden kann. Zur Durchführung dieser Gasrkk. muß die Porosität unter 5% gehalten wercen. Durch Regelung der Ofenatmosphäre u. der Tempp. kann man vollständige Oxydation bezw. Red. u. den gewünschten Porigkeitsgrad erreichen. In den MM. enthaltene Sulfide u. Fluoride können die Porigkeit bedenklich erhöhen. (Céramique **29**. 217—26. Sèvres, Porzellan-Manuf.) Salmang.

A. Guttmann und **C. Weise**, *Die Bewertung der hydraulischen Eigenschaften eines Schlackensandes.* Auf Halde gelagerter Schlackensand verliert seine körnige, harte Struktur u. backt etwas zusammen. Er schmiert beim Zerreiben u. gibt in Eisenportlandzement höhere Festigkeiten als frischer Schlackensand. Der glasige Sand lagert sich beim Lagern um unter B. wasserhaltiger Kieselsäure. Die im gelagerten Sand vorhandenen porösen Teilchen adsorbieren Lakmus u. Methylenblau. CaO oder Al_2O_3 kann nicht vorliegen, weil sich keine Farblacke bilden ließen. Die B. eines Gels wurde auch durch Aufnahme der Entwässerungskurve bewiesen. Bei der Lagerung geht der Kalk z. T. in Carbonat über. CO_2-haltiges W. zersetzt frische Schlacke in 3 Tagen, so daß sie sich mit Methylenblau anfärbt (für Kieselsäure kennzeichnend). Die Reaktionsfähigkeit der Schlacke konnte so festgestellt werden, daß feingepulverter Schlackensand durch Behandlung mit 5% KOH aufgeschlossen, ausgewaschen u. mit Methylenblau angefärbt wurde. Ferner wurden die Schlacken mit Normensand angemacht u. nach 3-tägiger W.-Lagerung auf Druckfestigkeit geprüft. Diejenigen, die sich am stärksten angefärbt hatten, hatten auch die höchste Druckfestigkeit. Auch bei 28-tägiger Lagerung blieb das Verhältnis der Druckfestigkeit dasselbe. Bei gemischter Lagerung an Stelle der W.-Lagerung arbeitete die Methode nicht mit derselben Sicherheit. (Zement **15**. 527—31. Düsseldorf.) Salmang.

P. Thor, *Über das Trocknen von Ziegelwaren.* Vf. tritt für Kontrolle des Trockenvorgangs durch Feuchtigkeitsmesser ein. (Tonind.-Ztg. **50**. 1099—1100. Bremen.) Salm.

G. Bergau, *Kalkulation und Statistik in der feuerfesten Industrie.* Vf. gibt eine genaue Anleitung zur richtigen Kalkulation in der feuerfesten Industrie. (Feuerfest **2**. 65—67.) Neidhardt.

G. A. Kall, *Über Standardmethoden der quantitativ-analytischen Silicatchemie.* Genaue Beschreibung der analyt. Best. der einzelnen Oxyde in den Silicaten. (Sprechsaal **59**. 489—91. 510—11. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) Salmang.

F. Steinbrecher, *Über die quantitaiive Bestimmung der Tonerde in der Silicatanalyse.* Bei der rationellen Analyse nach Kallauner-Matejka wird zusammen mit Al u. Fe immer etwas SiO_2 quantitativ ausgefällt. Dieses läßt sich durch 4-maliges Abrauchen mit H_2SO_4 u. 2 Tropfen HF verjagen. Dauer je 30 Minuten. Al u. Fe werden nicht verflüchtigt. (Sprechsaal **59**. 295—97. Kahla-Schomburg-I. G.) Salmang.

G. A. Kall, *Entgegnung.* (Vgl. vorst. Ref.) (Sprechsaal **59**. 313—14. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) SALMANG.

Canadian General Electric Co., Ltd., Toronto, übert. von: **Harold L. Watson**, Lynn, V. St. A., *Formen von Quarz.* Innerhalb eines mit SiO_2 gefüllten Hohlraumes eines Behälters ist ein Kern aus hitzebeständigem, feuerfestem Stoff angeordnet, der von schm. SiO_2 nicht angegriffen u. mittels elektr. Stromes so hoch erhitzt wird, daß die SiO_2 breiig wird. Diese wird dann mittels eines Kohlerohres abgezogen. (**Can. P. 256 781** vom 20/1. 1925, ausg. 29/12. 1925.) KÜHLING.

Fernand Parentani, Belgien, *Reinigung von Ton und anderen Erden oder Gesteinen* in trockenem Zustande mit H_2S-Gas. Die dabei erhaltenen Sulfide, z. B. des Fe, werden mit einer Säure in l. Salze übergeführt, wobei H_2S entweicht, der zur Behandlung einer neuen Menge Ton u. dgl. dient. (**F. P. 607 248** vom 2/12. 1925, ausg. 28/6. 1926. Belg. Prior. 18/11. 1925.) KAUSCH.

Robert D. Pike, San Mateo, Californ., *Calcinieren und Sintern.* Die zu behandelnden Stoffe (z. B. Rohmaterial für die *Portlandzement*fabrikation, das FeS_2 enthält) werden durch eine Calcinier- u. dann in eine Sinterzone geführt; dort S eingeführt, ein Teil des S oxydiert u. die entstandenen SO_2-, O_2- u. SO_3-Gase werden mit den Alkaliverbb. aus dem Sinterraum abgezogen. (**A. P. 1 594 689** vom 1/7. 1924, ausg. 3/8. 1926.) KAU.

R. Illemann, Glasgow, *Kalkzement.* Der Luft ausgesetzt gewesener Abfallkalk vom Leblancverf. wird bis auf 800° erhitzt u. gemahlen. Kleine Mengen von Alaun, K_2CO_3 oder Borax können vor oder nach dem Erhitzen, gemahlener Leim nach dem Erhitzen zugesetzt werden. (**E. P. 253 448** vom 31/12. 1925, ausg. 8/7. 1926.) KÜH.

Charles L. Mc Kenzie, Pittsburgh, übert. von: **Douglas M. Harrison**, East St. Louis, Ill., V. St. A., *Mittel zum Härten und Wasserdichtmachen von Kalkprodukten*, welches aus einer indifferenten Base, einem fettfreien metall. Bestandteil u. einem wasserabsorbierenden Stoff zusammengesetzt ist. (**Can. P. 258 066** vom 6/2. 1925, ausg. 9/2. 1926.) OELKER.

Metal & Thermit Corp., New York, *Feuerfeste Gegenstände aus Rutil.* (**D. R. P. 431 243** Kl. 80b vom 29/1. 1924, ausg. 1/7. 1926. — C. **1925**. I. 1788 [F. P. 576489].) KÜ.

IX. Organische Präparate.

Hermann Rabe, *Die Fabrikation von Schwefelkohlenstoff.* Beschreibung der Fabrikation des CS_2, besonders des Verf. von SCHULZ (D. R. P. 407 656). (Chem.-Ztg. **50**. 609—11.) JUNG.

Société Chimique des Usines du Rhône, Paris, *Herstellung von Methylalkohol durch katalytische Reduktion von Ameisensäuremethylester.* Ein Gemisch von H_2 oder dieses enthaltenden Gasen u. dampfförmigem $HCO_2 \cdot CH_3$ wird unter gewöhnlichem Druck u. bei Tempp. von 100—180° über nach dem Verf. des E. P. 219 649; C. **1924**. II. 2690, erhältliche, Cu-haltige Katalysatoren geleitet. — Z. B. wird durch ein von außen auf 160° erhitztes Rohr, das mit dem auf Tonscherben verteilten Cu-haltigen Katalysator gefüllt ist, ein Gemisch von 132 g $CH_3 \cdot O_2CH$ u. 25 l H_2 pro Stde. geleitet. Das austretende Reaktionsgemisch besteht aus überschüssigem H_2, 60 g unverändertem $H \cdot CO_2CH_3$ u. 72 g CH_3OH, die in üblicher Weise getrennt werden. Der H_2 u. $H \cdot CO_2CH_3$ werden von neuem verwendet. Die Ausbeute an CH_3OH beträgt 90% der Theorie auf HCO_2H berechnet. An Stelle von H_2 kann man auch Wassergas verwenden. Unter Benutzung der erwähnten Katalysatormassen soll die Umsetzung des HCO_2CH_3 wesentlich schneller u. in kleineren App. als nach bereits bekannten ähnlichen Verff. möglich sein. (**F. P. 581 175** vom 7/8. 1923, ausg. 24/11. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Gottfried Trümpler, Küsnacht b. Zürich (Schweiz), *Darstellung von Formaldehyd durch katalytische Oxydation von Methylamin.* Wasserhaltige Methylamindämpfe

werden zusammen mit O_2 u. indifferenten Gasen bei Tempp. unter 400° unter Vermeidung großer O_2-Überschüsse über Katalysatoren geleitet. — Die Rk. verläuft unter diesen Bedingungen in der Hauptsache nach der Gleichung:

$$2\,CH_3\cdot NH_2 + O_2 = 2\,CH_2O + 2\,NH_3.$$

Als Katalysatoren eignen sich entweder auf porösen oder fein verteilten Stoffen niedergeschlagene Oxyde des Cu, Mn, Fe, Ni, Co oder Stoffe mit großer Oberflächenwrkg. ohne Schwermetalloxydüberzug, wie Bimsstein, Diatomit, Kieselgur oder Asbest. In ersterem Falle liegt die günstigste Arbeitstemp. meist unter 300°, während in dem zweiten Falle Tempp. über 300° erforderlich sind. Der entstandene *CH_2O* läßt sich aus dem Kondensat der abgekühlten Reaktionsgase leicht abscheiden, wobei die Ausbeute über 60%, bezogen auf das umgewandelte CH_3NH_2, beträgt, während der N_2 der Base in der einheitlichen Form des NH_3 zurückgewonnen werden kann. Z. B. wird ein Gemisch von 5—10% *$CH_3\cdot NH_2$-Dampf*, 10% Wasserdampf u. 80—85% Luft bei 300—320° über gekörnten Diatomit (gebrannten Kieselgur) mit einer Geschwindigkeit von 0,4 l pro Stde. u. pro 1 ccm Katalytorraum geleitet u. die kondensierbaren Teile abgeschieden. Aus dem zu 30% umgesetzten $CH_3\cdot NH_2$ erhält man 24% CH_2O, 3% CO_2 u. 3% andere Oxydationsprodd. (HCN, HNO_2 u. HNO_3), so daß die Ausbeute an *CH_2O* auf umgesetztes $CH_3\cdot NH_2$ berechnet 80% beträgt, während diejenige an *NH_3* nahezu quantitativ ist. Durch Ansäuern u. Dest. des Kondensats kann der an verändertes CH_3NH_2 u. an NH_3 gebundene CH_2O in Freiheit gesetzt werden. Das wiedergewonnene $CH_3\cdot NH_2$ geht in den Arbeitsgang zurück. (**Schwz. P. 111 120** vom 26/6. 1924, ausg. 1/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Société Chimique des Usines du Rhône, Paris, übert. von: **Gustave Jean Roy**, Lyon, *Herstellung von Essigsäureanhydrid und Acetaldehyd aus Äthylidendiacetat.* Bei der Spaltung des letzteren werden geringe Mengen, weniger als 1%, $ZnCl_2$ oder Halogenderivv., die mit Zn Zn-Halogenid liefern, als Katalysator verwendet. — Man erhitzt das Gemisch aus Äthylidendiacetat u. Zn-Halogenid bis zum Kp. des ersteren oder einer wenig unter diesem liegenden Temp. u. entfernt das gebildete Essigsäureanhydrid u. den CH_3CHO sofort aus dem Reaktionsgefäß. — Zur Wiedergewinnung des bei der Spaltung entstehenden Halogens u. Ergänzung des Katalysators leitet man die entstandenen Aldehyd- u. Anhydriddämpfe über Zn-Späne, Zn-Feilicht oder Zn-Draht. — Als mit Zn dessen Halogenide liefernde Halogenderivv eignen sich CH_3COCl oder CH_3COBr. Z. B. löst man etwas wasserfreies $ZnCl_2$ in CH_3CO_2H u. gibt die Lsg. zu *Äthylidendiacetat.* Dieses Gemisch gibt man anteilsweise in einen mit einem 10 cm hohen u. mit Zn-Feilicht gefüllten Steigrohr versehenen Glaskolben u. erhitzt. Bei 145° beginnt sich CH_3CHO zu entwickeln, der durch ein zweites Rohr, in dem er von dem mitgerissenen Essigsäureanhydrid befreit wird, u. von dort in ein in eine Kältemischung tauchendes Gefäß geleitet wird. Die im Reaktionsgefäß vorübergehend auf 165° gestiegene Temp. sinkt auf 150°, da bei der nachfolgenden B. von Essigsäureanhydrid der Kp. des Reaktionsgemisches herabgedrückt wird. Das Erhitzen wird derart geregelt, daß die Temp. am oberen Ende des Steigrohrs mit dem Zn-Feilicht 130° beträgt. Durch weitere Zugabe des Äthylidendiacet-$ZnCl_2$-Gemisches wird im Reaktionsgefäß ein konstantes Niveau aufrechterhalten. Unter Aufrechterhaltung der Temp. von 145° ist die Spaltung des gesamten Ansatzes nach 2½ Stdn. beendet. Die weitere Wrkg. des Katalysators auf das im Reaktionsgefäß enthaltene Gemisch wird durch Zugabe von K-Acetat verhindert, worauf der Inhalt abdest. wird. Er besteht aus rohem Essigsäureanhydrid mit ca. 2% CH_3CHO u. 28% unzers. Äthylidendiacetat. Durch Fraktionierung wird reines *Essigsäureanhydrid* aus dem Gemisch erhalten. Die Ausbeuten an *CH_3CHO* betragen 92,5%, die an *Essigsäureanhydrid* 97,6% der Theorie von dem gespaltenen Äthylidendiacetat. Bei dem Verf. werden Nebenrkk., wie B. von CH_3CO_2H, fast ganz vermieden. Teer entsteht dabei nur in ganz geringen Mengen. (**A. P. 1 579 248** vom 10/7. 1925, ausg. 6/4. 1926.

E. P. 238 825 vom 5/5. 1925, Ausz. veröff. 14/10. 1925. F. Prior. 13/10. 1924. **F. P. 600 741** vom 13/10. 1924, ausg. 13/2. 1926. **Schwz. P. 113 916** vom 4/4. 1925, ausg. 16/2. 1926. F. Prior. 13/10. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Johannes Kerb, Freiburg i. Br., *Herstellung von Tetraglucosan.* Glucose wird in Ggw. geringer Mengen von Metallen oder Metallsalzen, ausgenommen Pt u. Zn u. deren Salzen, mit oder ohne Zusatz indifferenter Verdünnungsmittel, wie Vaselinöl oder Phenanthren, unter vermindertem Druck oder in einem indifferenten Gas- oder Dampfstrom unter gewöhnlichem Druck erhitzt. — Z. B. wird wasserfreie *Glucose* mit 10 Tropfen einer $Fe_2(SO_4)_3$-Lsg. vermischt u. einige Zeit stehen gelassen. Hierauf wird die M. mit der gleichen Menge Vaselineöl gemischt 1 Stde. unter 15 mm Druck auf 135° erhitzt. Das entstandene *Tetraglucosan* wird vom Vaselineöl befreit u. gepulvert. Die Ausbeute beträgt 90% der angewandten Glucose. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. des *Tetraglucosans* aus wasserfreier *Glucose* in Ggw. von $Mn_2(SO_4)_3$ u. Phenanthren durch Erhitzen im CO_2-Strom auf 135°, — bezw. in Ggw. von feinverteiltem Ni u. Vaselineöl durch Erhitzen im Vakuum auf 135°. Das im Gegensatz zu dem nach anderen Verff. hergestellten Tetraglucosan nicht reizend wirkende u. angenehm schmeckende Prod. findet als *Diabetikernahrungsmittel* Verwendung. (**E. P. 243 348** vom 14/11. 1925, Ausz. veröff. 20/1. 1926. D. Prior. 20/11. 1924. **F. P. 606 526** vom 19/11. 1925, ausg. 15/6. 1926. D. Prior. 20/11. 1924.) SCHOTTL.

Eberhard Legeler und **Paul Esselmann**, Premnitz, *Kontinuierliche Reinigung von Schwefelkohlenstoff.* Man befreit den CS_2 vom H_2S-Gehalt mit Hilfe von CS_2-Dämpfen, die im Gegenstrom zu der Fl. geführt werden, u. zwar saugt man die CS_2-Dämpfe, die frei vom H_2S gemacht sind, im unteren Teil der verwendeten Kolonne ab. (**F. P. 606 841** vom 25/11. 1925, ausg. 21/6. 1926. D. Prior. 6/7. 1925.) KAU.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Harnstoff in reiner Form.* Eine techn. konz. rohe Harnstofflsg. wird bei mäßig erhöhter Temp. in Ggw. geringer Mengen NH_3 mit Oxydationsmitteln behandelt, die wie Luft, O_2 oder MnO_2 keinen l. Rückstand hinterlassen. — Z. B. wird eine wss. rohe Harnstofflsg., enthaltend 70% *Harnstoff* u. 1,5% NH_3, bei 70—75° mit Luft oxydiert. Die Luft wird tangential durch mehrere feine Düsen in die Lsg. eingeführt, wodurch diese lebhaft aufgerührt wird. Die Oxydation ist nach $1^1/_2$—2 Stdn. beendet, worauf die Lsg. noch h. filtriert wird. Durch Eindampfen oder Krystallisation wird ein reines, weißes Prod. erhalten. Die in dem techn. Harnstoff enthaltenen Verunreinigungen, besonders Fe_2O_3 u. andere Metallverbb., werden so nahezu vollständig in leicht filtrierbarer Form aus der Lsg. ausgefällt. (**E. P. 249 041** vom 5/11. 1925, ausg. 8/4. 1926. **F. P. 605 006** vom 24/10. 1925, ausg. 18/5. 1926. D. Prior. 15/11. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Anton Deppe Söhne, Hamburg-Billbrook, und **Franz Otto Zeitschel**, Hamburg, *Verfahren zur Abscheidung von Alkoholen und Phenolen aus Gemischen.* Man behandelt derartige Gemische mit ihrem Alkohol- oder Phenolgehalt entsprechenden Mengen von H_3BO_3, H_3AsO_3, H_3SbO_3, H_3PO_3, deren Anhydriden oder gemischten Anhydriden dieser Säuren mit organ. Säuren, dest. die flüchtigen Bestandteile ab, zers. die zurückbleibenden Alkohol- oder Phenolester mit wss. Alkalien u. reinigt die Alkohole oder Phenole durch Dest. oder Umkrystallisieren. — Von den gemischten Säureanhydriden eignen sich besonders diejenigen aus *Essigsäureanhydrid* u. *Borsäureanhydrid* $B(O\cdot COCH_3)_3$, sowie des *As*, *Sb* u. *P* der Zuss. $As(O\cdot COCH_3)_3$, $Sb(O\cdot COCH_3)_3$ u. $P(O\cdot COCH_3)_3$. Z. B. wird verseiftes *japan. Pfefferminzöl* mit 54,2% Alkoholen, mit einer Lsg. von $B(OH)_3$ in Essigsäureanhydrid behandelt. Bei der Dest. im Vakuum gehen außer CH_3CO_2H indifferente Öle über, während als Rückstand in der Kälte fest werdende *Borsäureester* im Reaktionsgefäß zurückbleiben. Nach dem Neutralisieren mit verd. NaOH u. Wasserdampfdest. erhält man bereits im Kühler fest werdendes, nahezu reines *Menthol*, $D.^{15}$ 0,903, $\alpha_{100} = -35,60°$. — *Ceyloneser Citronellöl* mit 57,6% Geraniol gibt in analoger Weise behandelt über das *Borat* reines *Geraniol*, $D.^{15}$ 0,904, $\alpha_{100} = -2,5°$. — *Shiuöl*,

D.[15] 0,878, $\alpha_{100} = -11,00^0$, als Hauptprod. reines *Linalool*. D.[15] 0,870, $\alpha_{100} = -15,00^0$, neben wenig *indifferentem Öl*. — *Campheröl*, D.[15] 0,974, $\alpha_{100} = +1,60^0$ wird mit $B(OH)_3$ ca. 2 Stdn. auf 80—100° erhitzt, wonach die Abspaltung von W. beendet ist. Man dest. alsdann unter stark vermindertem Druck das *indifferente Öl*, D.[15] 1,002, $\alpha_{100} = +10,50^0$, vollständig ab, zers. die zurückbleibenden *Borsäureester* mit verd. NaOH u. dampft die *Alkohole* ein. Diese bestehen aus einem Gemisch von *Borneol* u. *Terpineol*, D.[15] 0,941, $\alpha_{100} = -9,00^0$. — Weitere Beispiele betreffen die Trennung von Gemischen aus: *Geraniol* u. *Terpineol*, — *Borneol* u. *Terpineol*, — *Geraniol*, *Borneol* u. *Terpineol* mit Hilfe von H_3BO_3, — eines Gemisches aus: *Benzylacetat* u. 6% freiem *Benzylalkohol* mit Hilfe von $B(O\cdot COCH_3)_3$ — sowie die Gewinnung von *Menthol* aus *japan. Pfefferminzöl* durch Erhitzen des Öles mit As_2O_3 bis zur Beendigung der Abspaltung von W. auf 150°, neben indifferenten Ölen. (**E. P. 252 570** vom 21/7. 1925, ausg. 24/6. 1926. **F. P. 601 935** vom 7/8. 1925, ausg. 10/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Hans Rupe, Basel, Schweiz, *Darstellung von Camphomethylamin*. *α-Cyancampher* wird katalyt. reduziert u. das entstandene *Methylencampher-α-camphomethylamin* mit HCl in *Oxymethylencampher* u. *Camphomethylaminchlorhydrat* gespalten. — Letzteres findet zu *therapeut.* Zwecken Verwendung. (Hierzu vgl. auch RUPE u. HODEL, Helv. chim. Acta **7**. 1023; C. **1925**. I. 497.) (**Schwz. P. 114 185** vom 1/10. 1924, ausg. 1/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Paul Pfeiffer, Bonn a. Rh., *Darstellung von Verbindungen aus C,C-disubstituierten Barbitursäuren und 4-Dimethylamino-2,3-dimethyl-1-phenyl-5-pyrazolon*. Man engt entweder eine wss., beide Komponenten enthaltende Lsg., wobei das Pyrazolonderiv. im Überschuß vorhanden ist, in der Wärme möglichst weit ein oder behandelt die Komponenten mit einer kleinen Menge w. W. bis zur Lsg. u. läßt dann die Lsgg. erkalten. — Zweckmäßig dampft man die Lsg. der Komponenten in dem ersten Fall bis zum Beginn der Ausscheidung feiner Öltröpfchen ein. Beim Erkalten der Lsgg. krystallisiert die bzgl. *Doppelverb.* im Verhältnis von 1 : 1 Mol. aus der Mutterlauge aus. Verwendet man keinen Überschuß von Dimethylaminodimethylphenylpyrazolon, so erfolgt nach dem Eindampfen zunächst Abscheidung der verhältnismäßig wl. Barbitursäurekomponente u. erst die Mutterlauge gibt bei weiterem Eindampfen die Doppelverb. — Die beim Krystallisieren der Verb. verbleibende Mutterlauge verwendet man als Lösungsm. für neue Mengen der Ausgangsstoffe, indem man in ihr soviel von den Ausgangsstoffen im Verhältnis von 1 : 1 Mol. in der Wärme löst als vorher in Form der Doppelverb. auskrystallisiert war. Dies Verf. kann mehrfach wiederholt werden. Sollte die Mutterlauge hierbei zu gelb geworden sein, so kann sie durch Schütteln mit etwas Tierkohle bei 15° entfärbt werden. — Z. B. löst man 20 Teile *4-Dimethylamino-2,3-dimethyl-1-phenyl-5-pyrazolon* u. 6 Teile *Diäthylbarbitursäure* unter Erwärmen auf ca. 60—65° in 200 ccm W. auf u. läßt erkalten. Beim Abkühlen krystallisieren allmählich ca. 9,3 Teile der *Doppelverb.* (hierzu vgl. auch Ztschr. f. physiol. Ch. **146**. 98; C. **1925**. II. 1966) aus. Zur Mutterlauge gibt man 5 Teile *Pyrazolonderiv.* u. 4 Teile *Barbitursäurekomponente*, erwärmt wieder auf 60—65°, filtriert von etwas Öl ab u. läßt erkalten, wobei sich ca. 7,7 Teile der *Doppelverb.* abscheiden. Die hierbei zurückbleibende Mutterlauge kann dann zur Lsg. neuer Mengen der Ausgangsstoffe weiter verwendet werden. — Weitere Beispiele betreffen die in analoger Weise erfolgende Darst. der *Doppelverbb.* aus 1 Mol. *4-Dimethylamino-2,3-dimethyl-1-phenyl-5-pyrazolon* u. 1 Mol. *Isopropylallylbarbitursäure*, Krystalle, F. 95—97°, l. in A., Ä. u. Bzl., — bezw. aus 1 Mol. *Phenyläthylbarbitursäure* u. 1 Mol. *Dimethylaminodimethylphenylpyrazolon*, F. 129—131°, l. in A., Ä. u. Bzl. (**Oe. P. 101 680** vom 27/3. 1924, ausg. 25/11. 1925. **E. P. 231 512** vom 26/3. 1925, ausg. 27/5. 1925. Oe. Prior. 27/3. 1924 u. **E. P. 244 035** [**Zus.-Pat.**] vom 3/4. 1925, Auszug veröff. 27/1. 1926. Oe. Prior. 3/12. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Aktiengesellschaft Chemischer Werte, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von reinen Chininsalzen aus Mischungen von Salzen des Chinins und seiner Nebenalkaloide*.

Das Alkaloidsalzgemisch wird mit einer zur Fällung der Nebenalkaloide ausreichenden Menge Alkali versetzt, das Gemisch unter mäßig erhöhtem Druck erhitzt, die ausgeschiedenen Nebenalkaloide abfiltriert u. die das Chininsalz enthaltende Mutterlauge zur Krystallisation gebracht. — Z. B. wird gemahlene *Rinde* von *Cinchona succirubra*, enthaltend ca. 2% Chinin u. 2,5% anderer Alkaloide, mit W. u. CaO verrührt, alsdann abfiltriert, getrocknet u. mit sd. A. extrahiert. Nach Filtrieren der alkoh. Alkaloidlsg. wird der A. abdest., der Rückstand in wss. H_2SO_4 gel., die Lsg. erhitzt u. die Nebenalkaloide durch Zusatz von in wenig W. gel. NaOH gefällt. Hierauf wird die Mischung im geschlossenen Gefäß bis zur völligen Abscheidung der Nebenalkaloide erhitzt. Nach dem Filtrieren u. Abkühlen krystallisiert reines *Chininsulfat* aus der Mutterlauge aus. Mit dem gleichen Erfolge lassen sich der A. durch andere organ. Lösungsmm., wie Lg., Bzl., Methylal, CCl_4, CH_3OH oder Toluol, das NaOH u. die H_2SO_4 durch andere Basen u. Säuren ersetzen. Das Verf. bietet gegenüber anderen den Vorteil, daß das wiederholte Umkrystallisieren des unreinen Chininsulfats vermieden u. die vollständige Abscheidung des Chinins selbst aus Rinden möglich wird, bei denen der Gehalt an Chinin nur 30% der Gesamtalkaloide beträgt. (**E. P. 251 526** vom 15/10. 1925, ausg. 27/5. 1926. D. Prior. 8/7. 1925. **F. P. 605 944** vom 12/11. 1925, ausg. 4/6. 1926. D. Prior. 8/7. 1925.) Schottländer.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Kurt H. Meyer, *Zur Physik und Chemie der Färbevorgänge.* **Kurt H. Meyer** und **Hans Fikentscher**. III. *Über die Vorgänge beim Färben der Wolle mit sauren Wollfarbstoffen.* (II. vgl. S. 109.) Mkr. Unterss. von gefärbter Wollfaser zeigen eine gleichmäßige Durchfärbung, woraus hervorgeht, daß die aufgenommene Farbstoffmenge vom Gewicht, nicht von der Oberfläche der Wolle abhängig ist. Um nun das Verhältnis des aufgenommenen Farbstoffs zur angewandten Menge Wolle zu bestimmen, lassen Vff. Säuren steigender Konz. auf je 5 g Wolle einwirken u. finden, daß nach 5 Stdn. die gebundene Säure einen maximalen Grenzwert erreicht. Bei der Einw. verschiedener Säuren wie $HClO_4$, HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, HCO_2H, CH_3CO_2H, *p-Toluolsulfosäure*, *β-Naphthalinsulfosäure*, *Naphthalin-1,5-disulfosäure*, *Nekalsäure*, *1,8-Naphtholsulfosäure*, *2,6-Naphtholsulfosäure*, *1-Phenylnaphthylamin-8-sulfosäure*, *Naphtholgelb S*, *Sulfanilsäureacetessiganilid*, *Anilin-3,5-disulfosäureacetessiganilid* u. *Orange I* finden sie, daß von einer konstanten Menge Wolle stets äquivalente Säuremengen gebunden werden, u. zwar sind für 1 Grammäquivalent etwa 1200 g Wolle notwendig. Die Wolle verhält sich also Säuren gegenüber wie eine Base u. bildet Salze, was der Absorptionstheorie widerspricht. Da ein bas. N-Atom ein Säureäquivalent bindet, glauben Vff., daß nur 1,1% des in der Wolle vorhandenen N bas. Eigenschaften besitzen; 1/3 davon ist nach der Slykeschen Methode als primärer Amin-N nachweisbar. Die desamidierte Wolle enthält noch 0,67% bas. N. Infolge der verschiedenen Basizität der N-Atome der Wolle sind ihre Salze teilweise hydrolytisch gespalten. Diese Hydrolyse folgt bei Anwendung äquivalenter Säuremengen dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz. Die Echtheit der Färbung scheint von der Schwerlöslichkeit des gebildeten Salzes abhängig zu sein, von der auch das schwere Egalisieren herrührt. (Melliands Textilber. 7. 605—10.) Brauns.

Max Bottler, *Allgemeines über Eigenschaften, Wirkungsweise und Anwendung von Beizen.* Vf. bespricht die Löslichkeit u. Haltbarkeit der Beizen, die Einw. derselben auf das zu beizende Material u. ihre Fixierbarkeit. (Ztschr. f. ges. Textilind. **29**. 359—60. Würzburg.) Brauns.

Herçay, *Die Filtration von Wäschereibenzin.* Es werden verschiedene Systeme von Filteranlagen beschrieben. (Rev. gén. Teinture Impression Blanchiment Apprèt. **4**. 465—67.) Brauns.

M. N. Conklin, *Einwirkung der Faserstruktur auf die Färbung.* Vf. behandelt die Struktur der *Woll-, Seiden-, Baumwoll-* u. *mercerisierten Baumwollfaser* u. ihr Verh. beim Färben. (Chemicals **25**. Nr. 21. 19—20.) Brauns.

Herman M. Burns und **John K. Wood**, *Verhalten von Chromhydroxyd gegen Farbstoffe.* Vf. beschreibt zunächst die Darst. von $Cr(OH)_3$ auf 8 verschiedene Weisen u. prüft ihr Verh. gegen saure Farbstoffe. Er findet, daß in einigen Fällen die Farbstoffaufnahme unabhängig von der Konz. der Flotte ist, in anderen Fällen dagegen in Abhängigkeit zu dieser steht. (Journ. Soc. Dyers Colourists **42**. 187—90. Manchester, Univ.) Brauns.

F. Günther, *Viscosekunstseideneffekte in Baumwollwaren in der Färberei.* Vf. gibt einige Vorschriften zum Färben von Mischgeweben u. die Behandlung der Ware vor dem Färben. (Ztschr. f. ges. Textilind. **29**. 333. Arad, Rumänien.) Brauns.

Jacob Richter, *Farbstoffe, die zum Färben von Seidenwaren gebraucht werden.* Vf. bespricht die verschiedenen Arten von Farbstoffen, wie bas., saure u. Beizenfarbstoffe u. ihre Anwendung in der Seidenfärberei, das Färben mit Farbholz, den Gebrauch von substantiven Farben für Seide, von Farben, die auf der Faser erzeugt werden, von Schwefel- u. Küpenfarbstoffen. (Chemicals **26**. Nr. 3. 19—20.) Brauns.

J. W. Lamb, *Das Färben von Alaunleder.* Wegen der Reversibilität muß das Färben von Alaunleder mit einem Minimum an W. ausgeführt werden. Reinigen: man läßt die Felle mit wenig lauwarmem W., dem etwas NH_3 zugesetzt wurde, laufen, bis keine weißen Flecken mehr auf der Narbe sind u. die Häute gegen Lackmus neutral sind. Für den Grund verwendet man natürliche Farbstoffe wie Gelb- u. Rotholz, Hämatin, Gambir etc. Dann fixiert man mit Metallsalzen, wie $K_2Cr_2O_7$, $FeSO_4$, $CuSO_4$, Titanoxalat etc. Ausfärben: mit sauren oder bas. Farbstoffen. 1 Stde. bei 35°; dann setzt man wenn nötig Salz zu. Man wäscht leicht u. behandelt mit Eigelb oder Emulsion von Klauenöl, Eigelb u. Seife. Es ist zweckmäßig, vor dem Färben leicht mit Cr-Alaun bas. 6% nachzugerben. Beim Färben mit Alizarinfarbstoffen ist das Chromieren entbehrlich. Es folgen Rezepte für verschiedene Färbungen auf Alaunleder. (Halle aux Cuirs **1926**. 209—17.) Riess.

W. Herbig, *Fortschritte in der Fabrikation der Türkischrotöle und dadurch geschaffene neue Verwendungsmöglichkeiten.* Geschichtlicher Rückblick. In Verss. des Vfs. erwies sich *Avirol E* der Firma H. Th. Böhme, Chemnitz als hervorragend beständig gegen Mg-Salze, mithin stellt es ein gutes *Appreturöl* dar. SZ. 22,5, VZ. 41,5, Gesamtfett ca. 36%, Gesamt-SO_3 5,70%. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **46**. 465—67. Chemnitz.) Heller.

L. J. Hooley, *Farbstoffe und ihre Anwendung: neue technische Fortschritte.* Es werden einige techn. Neuerungen in der Herst. von Pigmentfarben, Zwischenprodd. u. Acetatseidenfarbstoffen aus der engl. Patentliteratur besprochen. (Chem. Age **15**. 14.) Brauns.

Stanley C. Bate, *Neuheiten auf dem Gebiete der Azofarbstoffe.* Vf. bespricht eine Anzahl Azofarbstoffe aus der Patentliteratur des letzten Jahres, die besonders wegen ihrer Zwischenprodd. interessant sind. (Chem. Age **15**. 11—12.) Brauns.

Samuel Cabot, *Über kolloidale Farblacke.* Es wird ein Verf. beschrieben, bei dem mit Hilfe einer Zerkleinerungseinrichtung das Pigment so fein verteilt u. dabei negativ aufgeladen wird, daß dadurch ein Absitzen verhindert u. die Leitfähigkeit der Farben erhöht wird. (Farbe u. Lack **1926**. 407.) Brauns.

Walter Obst, *Zur Wirkung gefällter Farben auf Ocker und Spat.* Vf. bespricht die Herst. von auf Ocker oder Schwerspat niedergeschlagenen Farben. (Farbe u. Lack **1926**. 392.) Brauns.

Hans Wolff und **G. Zeidler**, *Über die Wirkung schwefliger Säure auf Farbhäute.* Die Unters. bildet die Fortsetzung der Verss. (vgl. S. 945). Farbhäute, die Pigmentfarben wie Zinkweiß, Eisenrot, Bleiweiß, Lithopone u. Eisenglimmer enthielten, wurden

mit trockner SO_2 behandelt u. danach die Reißfestigkeit u. Dehnbarkeit untersucht. Untersuchungsmethoden u. Apparatur (Korrosion u. Metallschutz **1**. 80; C. **1925**. II. 2326). SO_2 wurde nur z. T. chem. gebunden, während ein erheblicher Teil absorptiv aufgenommen wurde. Am widerstandsfähigsten erwies sich Eisenrot, es folgen mit abnehmender Widerstandsfähigkeit Lithopone, Bleiweiß, Eisenglimmer, Zinkoxyd. Bei Mischpigmenten lassen sich die Eigenschaften nicht aus denen der einzelnen Komponenten voraussagen. Vereinigung von zwei an sich wenig widerstandsfähigen Pigmenten ergab einen sehr widerstandsfähigen Film. (Korrosion u. Metallschutz **2**. 154—58. Berlin.) Dersin.

A. Riedemann, *Verbleiung durch Anstrich.* (Vgl. Eibner, S. 945.) Beitrag zur Diskussion über Subox u. eine Nachschrift von Eibner zu demselben. (Farben-Ztg. **31**. 2353. Jessnitz, Anhalt.) Brauns.

A. V. Blom, *Zur Frage der Verbleiung durch Anstrich.* (Vgl. vorst. Ref. u. S. 105.) Bei der Verwendung von sauerstoffarmen Bleioxyden als Pigment kommt es nach Verss. des Vff. auf den Feinbau der Einzelteilchen an. Vf. wendet sich gegen die elektrolyt. Rosttheorie. (Farben-Ztg. **31**. 2401—02.) Brauns.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Walther Herzog, *Die Verwertung der Nebenprodukte der Saccharinfabrikation in den Industrien der synthetischen Harze und plastischen Massen (1918—1925).* Patentübersicht. (Kunststoffe **16**. 105—07. Wien.) Brauns.

G. Malcolm Dyson, *Einige chemische Betrachtungen über synthetische Harze.* I. Es wird die Darst. u. die Eigenschaften von synthet. Harzen wie Phenolformaldehyd-, Furfurol-, Keton- u. Cumaronharz u. die Untersuchung auf ihre Brauchbarkeit beschrieben. (Chem. Age **14**. 372—74. 400—402.) Brauns.

Hülsenkamp, *Resinat- oder Oleatfirnisse.* Der Grund des Verbots jeglichen Harzgehaltes in Firnissen durch die Deutsche Reichsbahn Gesellschaft (vgl. Farben-Ztg. **30**. 26) u. die Bevorzugung der Oleatfirnisse liegt in der Ersparnis hochwertiger Kräfte, die mit der Best. des Harzgehaltes, der bis 5% erlaubt war, hätten beschäftigt werden müssen. (Farben-Ztg. **31**. 2239.) Brauns.

Hans Wolff, *Resinat- oder Oleatfirnisse.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. wendet sich gegen die Verfügung des Eisenbahn-Zentralamts, da nach seinen Erfahrungen auch harzfreie Firnisse nach der Storch-Morawskischen Rk. Färbungen geben, die als positiv angesehen werden können. (Farben-Ztg. **31**. 2295.) Brauns.

Richard Hueter, *Über Oxydationskatalysen durch Lösungsmittel.* Auf Grund der Peroxydrk. des *Tetralins* mit Jodkaliumstärkelsg. untersucht Vf. die Einw. desselben auf die Trockendauer fetter, mit Leinöl hergestellter Lacke u. findet, daß *Tetralin* unter bestimmten Umständen eine trocknungsbeschleunigende Wrkg., ähnlich die des Terpentinöls, ausüben kann. Vergleichsverss. mit rohem Holzöl u. Sikkativextrakt unter Zusatz von Terpentinöl oder Tetralin ergaben keinen Unterschied in der Trockenzeit (30—35 Min.). Behandelte man das *Tetralin* in der Weise vor, daß durch das 0,5% Kobaltresinat enthaltende Tetralin ein langsamer Luftstrom geblasen wurde, so sank die Trockenzeit auf 20—25 Min. u. gab einen glatten Film. Solche aus Tetralin, Holzöl u. etwas Standöl hergestellte Lacke gaben bei großen Verss. einen einwandfreien Film, der alle Vorzüge des Holzölanstrichs in sich vereinigt. (Farben-Ztg. **31**. 2671—72.) Brauns.

Hans Wolff und **W. Toeldte**, *Ein Beitrag zur Kenntnis und Prüfung der Harze.* Im ultravioletten Licht der Hg-Quarzlampe zeigen die Harze sehr unterschiedliche u. kennzeichnende Fluorescenzerscheinungen, besonders, wenn Pulver der Stoffe betrachtet werden. Die Intensität u. Art der Fluorescenzen gehen aus einer Tabelle hervor. *Schellack* leuchtet orangerot, die meisten andern untersuchten Harze in blauen Farbtönen auf. Weitaus am stärksten leuchten die *Albertole.* Die Fluorescenz desselben

Stoffes ist nicht immer ident., wenn Stücke, Pulver, Lsg. u. Abdampfrückstand miteinander verglichen werden. Die Fluorescenz bietet, wenn Vergleichsmaterial vorhanden ist, ein in vielen Fällen anwendbares analyt. Hilfsmittel. (Farben-Ztg. **31**. 2503—05. Berlin u. Lab. Dr. H. ZELLNER.) HELLER.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Herstellung von Kondensationsprodukten des Acetylens.* Organ. Verbb. werden in Ggw. von Katalysatoren mit C_2H_2 behandelt. — Geeignete organ. Verbb. sind aliphat. u. cycl. KW-stoffe, wie *Paraffin, Hexan, CH_4, Bzl., Xylol, Naphthalin, cyclo-Hexan,* ferner *Alkohole, Glykole, Phenole, Chlorverbb., Carbonsäuren* oder deren Derivv., wie *Oxysäuren, halogenierte Säuren* u. deren *Ester.* Als Katalysatoren eignen sich besonders Salze des Hg u. Al. Durch Erhöhung der Temp. u. auch durch Verwendung von Zusatzkatalysatoren, wie Säuren, Alkalien oder anderen Basen, kann die B. der Kondensationsprodd. unterstützt u. vervollständigt werden. Säuren beschleunigen sowohl die Absorption des C_2H_2, als auch den Fortgang des Polymerisations- bezw. Kondensationsvorganges, während die alkal. Zusatzkatalysatoren auf die Absorption des C_2H_2 keinen Einfluß haben, sondern nur auf den weiteren Verlauf der Polymerisation einwirken u. deshalb erst nach beendeter Absorption zugesetzt werden. Z. B. läßt man zu einer h. Lsg. von Hg-Acetat in *Eg.* in Eg. gel. Benzolsulfosäure zufließen. In die entstandene Emulsion von benzolsulfosaurem Hg leitet man bei ca. 90° *C_2H_2* ein. Die Reaktionsfl. wird dabei zunehmend dickflüssiger. Nach beendeter Absorption wird noch einige Zeit auf 90—100° erhitzt. Die halbfeste, klebrige M. liefert nach dem Auswaschen mit W. ein *harzartiges Prod.* Erhitzt man dieses mit Alkali, so erhält man ein härteres *Harz.* — Emulgiert man $HgSO_4$ in *Amylalkohol* u. leitet bei 110° in die Emulsion C_2H_2 ein, so färbt sich die Fl. braun u. wird zunehmend dickflüssiger. Nach beendeter Absorption wird sie durch Absetzen geklärt u. vom Bodensatz abgetrennt. Sie kann unmittelbar als *Lack* Verwendung finden oder durch Abdest. des Amylalkohols als *festes Harz* gewonnen werden. — Läßt man zu einer h. Lsg. von Hg-Acetat in krystallisiertem *Phenol* unter Rühren konz. H_2SO_4 fließen u. leitet in die entstandene $HgSO_4$-Emulsion bei 90° *C_2H_2* ein, so wird das Reaktionsgemisch in der Wärme zäh. Beim Behandeln mit h. W. scheidet sich das gebildete *Harz* als halbfester Kuchen ab. Erhitzt man ohne vorherige Abtrennung des Katalysators vom Weichharz weiter, so gewinnt man ein festes *Harz* (hierzu vgl. auch Melamid, E. P. 163679; C. **1921**. IV. 838, F. P. 527112; C. **1922**. II. 660 u. Chemische Fabrik Güstrow Dr. HILLRINGHAUS & Dr. HEILMANN, D. R. P. 422904; C. **1926**. I. 2852). — Beim Einleiten von *C_2H_2* in ein Gemisch von trockenem *Bzl.* u. wasserfreiem $AlCl_3$ bei 90° scheidet sich nach beendeter Absorption eine schwarze, *teerartige M.* ab, die nach Zusatz von W. in einen pulverförmigen Körper zerfällt. Beim Abtreiben des überschüssigen Bzl. mit Wasserdampf erhält man ein *cuprenartiges Kondensationsprod.* — Aus *Hexan* entsteht durch Einw. von *C_2H_2* in Ggw. von $HgSO_4$ bei 50° ein festes *Harz.* — *Chlorbenzol* gibt mit $HgSO_4$ emulgiert beim Einleiten von *C_2H_2* ebenfalls ein *Harz.* Die Prodd. ähneln je nach der Herst. mehr den *Acetaldehydharzen* oder dem *Cupren.* Die cuprenartigen Prodd. lassen sich als *Ersatz für Kork* oder *Korkmehl,* die harzartigen Prodd. unmittelbar zur Herst. von *Lacken, Siegellack* u. *Kitten,* sowie von *gepreßten Gegenständen* u. *Isoliermitteln* für die *elektrotechn. Industrie* verwenden. Man kann die letzteren auch noch den für *Aldehydharze* bekannten Veredelungsverff. unterwerfen, sie z. B. umfällen oder in feiner Verteilung mit W. behandeln, mit OH- oder CO_2H-Gruppen enthaltenden organ. Verbb. verschmelzen oder einer oxydierenden Behandlung unterwerfen. (**F. P. 593 338** vom 22/1. 1925, ausg. 20/8. 1925. D. Prior. 23/1. 1924. **Oe. P. 103 106** vom 7/1. 1925, ausg. 26/4. 1926. D. Prior. 23/1. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Harnstoff und Formaldehyd.* Harnstoff oder dessen Derivv. werden

mit CH_2O oder dessen Polymeren, bei Ggw. oder Abwesenheit von Kondensationsmitteln, der Einw. kurzwelliger Strahlen unterworfen. — Z. B. wird eine wss. Lsg. von Harnstoff auf 75° erwärmt u. in eine auf 40° angewärmte Mischung von 30%ig. *CH_2O*-Lsg. u. etwas 80%ig. HCO_2H einlaufen gelassen. Die Lsg. kommt zum Sieden u. wird nach beendetem Zulauf noch 1/4 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Dabei arbeitet man unter Bestrahlung der Fl. mit dem Licht einer Quarzquecksilberlampe. Dann wird bei absteigendem Kühler unter vermindertem Druck bei 40° der überschüssige *CH_2O* u. das W. abdest., bis zur Sirupdicke der zurückbleibenden Lsg., u. diese schließlich in Formen gegossen. Nach kurzer Zeit wird die M. fest, bleibt aber noch biegsam. Hierbei entsteht bisweilen eine milchige Trübung, die bei längerem Liegen verschwindet; die M. wird dann klar u. durchsichtig. Auch dieser Reifungsvorgang kann durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht unterstützt u. wesentlich beschleunigt werden. Durch die Bestrahlung erhält man gegenüber den bisherigen Verff. geruchlose Prodd. von erhöhter Festigkeit, Härte, Unlöslichkeit in W. u. Klarheit. (**Oe. P. 101 656** vom 13/11. 1924, ausg. 25/11. 1925. **F. P. 605 970** vom 13/11. 1925, ausg. 4/6. 1926. D. Prior. 17/11. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Carl Kulas und **Johannes Scheiber**, Leipzig-Lindenau, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd* durch Kondensation von Phenolen mit CH_2O unter Anwendung eines Katalysators, 1. dad. gek., daß man die Kondensation zwischen den Komponenten durch Mitwrkg. solcher Kontaktmittel durchführt, welche im Verlaufe des Vorganges der Harzbildung oder bei der unter Mitwrkg. von Hitze nachfolgenden Verarbeitung der Harze infolge eigener Veränderungen in elektr. indifferente u. hitzebeständige Verbb. übergehen u. hierbei lediglich solche Spaltprodd. liefern, die, wie CO_2 oder W., keinen Einfluß auf das Harz selbst ausüben. — 2. dad. gek., daß man als Kontaktmittel solche Säuren benutzt, die bei den hier in Betracht kommenden Temperaturverhältnissen infolge Abspaltung von CO_2 nahezu elektr. indifferente Verbb. ergeben. — 3. dad. gek., daß man als Kontaktmittel die sauer reagierenden Salze solcher Säuren mit aromat. Basen benutzt, die, wie Anilinacetat, bei den in Betracht kommenden Temperaturverhältnissen in Säureamide übergehen. — Als saure Katalysatoren eignen sich *Acetessigsäure, o-* u. *p-Oxybenzoesäure, 2-Oxynaphthalin-1-carbonsäure, 2,4,6-Trioxybenzoesäure, Gallussäure, Phenylpropiolsäure.* Neben dem Vorteil einer auch in der Hitze bestehen bleibenden, bisher unerreichten elektr. Neutralität der Prodd. bietet die Kondensation mit leicht zerstörbaren Säuren, bezw. mit *Anilinacetat* noch weitere Vorzüge. So zeichnen sich die nach dem Verf. erhältlichen *Novolake* durch eine hohe Lichtbeständigkeit aus, während die mit solchen Säuren oder sauren Salzen herstellbaren *Resole* von der gleichen großen Lagerbeständigkeit sind, wie die bas. erzeugten. Z. B. wird *Phenol* mit 30%ig. *CH_2O*-Lsg. u. *Acetessigsäure* zunächst bis zum Eintritt der Rk. erhitzt u. einige Zeit weiter gekocht. Nach dem Abdampfen in üblicher Weise, wobei die Temp. gegen Schluß bis auf 120° oder höher gesteigert wird, erhält man ein helles, lichtbeständiges *Harz* (*Novolak*) von hoher elektr. Neutralität. — Gibt man zu obigem *Ansatz* nach dem Eintritt der Rk. noch weitere Mengen 30%ig. *CH_2O*-Lsg. hinzu, kocht noch ca. 1/2 Stde. u. dampft, zuletzt bei 100° oder etwas höher, ein, so wird ein k. festes, schmelzbares *Resol* erhalten, das bereits als solches von sehr hoher elektr. Neutralität ist u. bei der Umwandlung in ein *Resit* diesbzgl. noch weitere Verbesserung zeigt. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. von *Resolen* aus *Phenol* u. 30%ig. *CH_2O*-Lsg. in Ggw. von *2-Oxynaphthalin-1-carbonsäure*, bezw. von *Anilinacetat*, wobei die Temp. beim Eindampfen zwecks Zerstörung der letzten Reste des Kontaktmittels, zuletzt auf 125° bezw. 120° u. darüber gesteigert werden muß. Auch diese Resole liefern elektr. völlig neutrale *Resite*. (**D. R. P. 432 152** Kl. 12q vom 26/2. 1924, ausg. 24/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Bakelite G. m. b. H., Berlin (Erfinder: **Fritz Seebach**, Erkner b. Berlin), *Herstellung säurefreier, harzartiger Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden,*

die mit Säuren nachbehandelt wurden, dad. gek., daß man die bekannte Behandlung der in Alkali gel. harzartigen Kondensationsprodd. mit Säuren in Ggw. von Lsgg. hydrotrop. wirkender Salze, wie Seifen oder Alkalisalzen anderer organ. Carbonsäuren, durchführt oder die mit Säuren behandelten oder in Ggw. dieser hergestellten Harze mit derartigen Lsgg. nachbehandelt. — Als Seifen kann man die Alkali- u. NH_4-Seifen der fl. u. festen Fettsäuren, Harzsäuren, Wachssäuren, der sulfonierten Fette u. Fettsäuren, der Oxysäuren oder Halogenfettsäuren verwenden. Z. B. wird *Phenolharz*, erhalten durch Einw. eines Aldehyds, wie *CH_2O*, dessen *Polymeren* oder *CH_3CHO* auf *Phenol, Kresole* oder *Naphthole*, mit bas. oder sauer wirkenden Kondensationsmitteln, in NaOH gel. u. bei 15° CO_2 eingeleitet, bis nach vorübergehender erhöhter Viscosität die M. wieder fließend wird. Alsdann gibt man 5%ig. Na-Seifenlsg. hinzu, wobei die zuerst gelartige, fast nicht filtrierbare M. sofort feinpulverige, sandige Beschaffenheit annimmt u. sich nach einigen Minuten vom Lösungsm. trennt. Der überstehende Teil des Lösungsm. wird abgegossen, das ausgefällte *Kondensationsprod.* auf ein Filter gebracht, mit W. oder Seifenlsg. gewaschen u. bei 45° getrocknet. — Weitere Beispiele betreffen die Reinigung in Ggw. von Oxalsäure, bezw. durch aufeinanderfolgende alkal. u. saure Kondensation hergestellter *Harze.* (**D. R. P. 432 202** Kl. 12q vom 28/1. 1925, ausg. 28/7. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Johannes Grüss**, Berlin-Pankow), *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd* durch Erhitzen dieser Stoffe in Ggw. eines Katalysators, dad. gek., daß man als Katalysatoren Alkali-, Erdalkali- oder Schwermetallsuperoxyde verwendet. — Beispiele sind angegeben für die Kondensation von *Rohkresol* mit 40%ig. *CH_2O*-Lsg. in Ggw. von *BaO_2*, bezw. von *Na_2O_2*, bezw. von *MnO_2* als Katalysatoren. Man erhält so viel leichter farblose u. auch geruchlosere *harzartige Kondensationsprodd.*, selbst aus weniger reinen Ausgangsstoffen, als nach den bisher üblichen Verff. Die Harze sind in A. l. Je nach Art u. Dauer des Erhitzens erhält man Prodd. verschiedener Löslichkeit. (**D. R. P. 432 252** Kl. 12q vom 31/7. 1924, ausg. 28/7. 1926.) SCHOTTL.

Bakelite Corporation, New York, übert. von: **Lawrence C. Byck**, Tottenville, New York, V. St. A., *Herstellung von harzartigen, elastische Überzüge liefernden Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd.* Phenole werden zunächst mit fetten Ölen, insbesondere Holzöl, in Ggw. geringer Mengen eines Katalysators, wie $AlCl_3$ oder H_3PO_4, behandelt, die Einwirkungsprodd. mit einer zur B. von Resolen unzureichenden Menge CH_2O oder dessen Äquivalenten weiter kondensiert u. die entstandenen l. u. schmelzbaren Harze gegebenenfalls in geeigneten Lösungsmm. mit weiteren Mengen CH_2O oder dessen Äquivalenten versetzt. — Z. B. wird *Phenol* mit *Holzöl* unter Zusatz von etwas H_3PO_4 $^1/_2$—6 Stdn. unter Rückflußkühlung erhitzt, Man erhält ein bei 15° u. höheren Tempp. fl., mehr oder weniger viscoses, dunkelbraunes, in dünnen Schichten durchsichtiges, einen eigentümlichen, nicht an Holzöl erinnernden Geruch aufweisendes *Prod.* Dieses wird mit *$C_6H_{12}N_4$* versetzt u. unter Rühren schnell bis zur Beendigung der NH_3-Entw. erhitzt. Das entstandene, dauernd schmelzbare, dunkelbraune, durchscheinende, in der Kälte brüchige, w. kautschukartige *Harz* ist ll. in Terpentinöl u. Mischungen von Terpentinöl u. Bzl., teilweise l. in Bzl., A. u. Aceton, l. in Gemischen aus Bzl. mit A. oder mit Aceton. Es kann zur Herst. von *Lacken* dienen, die jedoch keine unl. Überzüge bilden. Will man solche gewinnen, so löst man das *Harz* h. in Terpentinöl, kühlt auf 110—110° ab, gibt weitere Mengen *$C_6H_{12}N_4$* hinzu u. erwärmt langsam auf 125—130°. Der entstandene *Lack* kann mit Bzl., Amylacetat, Amylalkohol, verd. werden u. ist dann gebrauchsfertig. Auf Holz, Metall, Geweben, Papier aufgetragen u. im Lackierofen auf 160—170° erhitzt, bildet er glänzende, festhaftende, mechan. u. chem. widerstandsfähige, elektr. isolierende u. hochelast. Überzüge. Mit ähnlichem Erfolge kann man von anderen fetten Ölen, wie *Leinöl, Sojabohnenöl, Fischölen, Perilla-, Ricinus-* oder Rapsöl ausgehen u. in der ersten Stufe der Rk. an

Stelle von H_3PO_4 oder $AlCl_3$ andere Katalysatoren, wie S_2Cl_2, Sb-Sulfide, HCl-Gas, P_2O_5, konz. H_2SO_4, Oxalsäure, Pyrogallol oder Essigsäureanhydrid, verwenden. (**A. P. 1 590 079** vom 5/11. 1923, ausg. 22/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Joseph Brunner, Wien, und **Erich Scheele**, Brünn am Gebirge, Österreich, *Verfahren zum Konservieren biologischer Präparate.* Die zu konservierenden tier. oder pflanzlichen Gebilde werden in fl. oder pastenförmige, harzartige Kondensationsprodd. oder Polymerisationsprodd. eingetaucht u. die M. durch Erwärmen gehärtet. — Man kann hierzu die verschiedenartigsten *Kunstharze,* so aus: *Phenolen* u. *Aldehyden,* aus S_2Cl_2 u. *Phenol, aromat. Aminen* u. *S, Harnstoff* oder dessen *Derivv.* u. *Aldehyden, Furfurol* u. *Aceton, aromat. Aminen* u. *Aldehyden,* verwenden. Es lassen sich nicht nur *Insekten* u. *Pflanzen,* sondern auch *Amphibien, Reptile, Fische* u. *Krustentiere* auf diese Weise konservieren. Z. B. wird ein *Goldkäfer* auf einer Nadel aufgespießt u. mehrere Tage getrocknet. Die Nadel wird hierauf am Boden einer Form aus Pappe oder Holz befestigt u. die Form mit einem fl. *Kondensationsprod.* aus *Phenol* u. CH_2O bezw. aus *Harnstoff* u. CH_2O soweit gefüllt, daß der Tierkörper vollständig von der M. umgeben ist. Vor der Härtung werden an dem Tierkörper haftende Luftblasen u. die im Körper befindliche Luft durch Evakuieren entfernt, wodurch die harzartige M. in das Innere des Käfers eindringen kann. Alsdann wird das Prod. durch Erhitzen in den festen u. unl. Zustand übergeführt. Das Insekt ist alsdann vollständig von einer durchsichtigen, sehr harten u. leicht mechan. bearbeitbaren M. umgeben. — Will man Reptilien, wie *Salamander,* in der angegebenen Weise konservieren, so muß man sie vorher entwässern, indem sie mehrere Tage in *A.*, dem einige % CH_2O zugesetzt sind, eingelegt u. alsdann an der Luft getrocknet werden. — Pflanzliche Stoffe, wie *Blumen,* werden vor der Einbettung in das fl. Harz ebenfalls getrocknet. Die Prodd. lassen sich auch zu *Schmuckgegenständen* u. *Ornamenten* verarbeiten. (**A. P. 1 588 164** vom 28/2. 1925, ausg. 8/6. 1926. Oe. Prior. 14/11. 1923. **F. P. 605 403** vom 21/10. 1925, ausg. 26/5. 1926.) SCHO.

Bakelite Corp., New York, übert. von: **Lawrence V. Redman**, Caldwell, *Lackartiger Überzug.* Durch Kondensation wird zunächst ein Phenolkunstharz hergestellt, das in wss. Alkali gel. wird. Dann erfolgt Zusatz eines Aldehydes, z. B. *Furfurol,* der einerseits als Verdünnungsmittel, andererseits als Harzhärtungsmittel dient. (**A. P. 1 591 999** vom 11/10. 1922, ausg. 13/7. 1926.) THIEL.

W. Schmidding, Mannsfeld, *Lack.* Man läßt in das hocherhitzte (280—300°) Holzöl, bevor es gelatiniert, aus einem über dem Holzölkessel gelagerten Kessel die übrigen geschmolzenen Lackbestandteile (Harze, Öle, Fettsäuren o. dgl.) schnell einlaufen. (**E. P. 247 599** vom 13/2. 1926, Auszug veröff. 14/4. 1926. Prior. 13/2. 1925.) THIEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Lack.* Pigmentfarbe (z. B. Hansa-Gelb) wird mit Leinöl, Ricinusöl u. einem Gelatinierungsmittel (Trikresylphosphat) fein verteilt u. dann mit einer Lsg. von Nitrocellulose in Butanol, Äthyl- oder Butylacetat u. Campher (bezw. Campherersatzstoffen) vermischt. (**E. P. 248 767** vom 5/3. 1926, Auszug veröff. 5/5. 1926, Prior. 6/3. 1925.) THIEL.

Carrier Engineering Co., Ltd. und **S. L. Groom**, London, *Anwendung von Celluloselacken.* Beim Lackieren von z. B. Automobilen wird die Temp. so niedrig gehalten, daß die Lösungsmm. langsam verdampfen (30—40° F.). (**E. P. 248 846** vom 12/12. 1924, ausg. 5/5. 1926.) THIEL.

Nguyên-Nang-Tinh, Tongking, *Herstellung eines an der Luft oxydierenden Gummilackes.* Man mischt 1 l A., 300 g Gummilack, 6 g verd. HNO_3, 3 g Pikrinsäure. (**F. P. 606 971** vom 22/1. 1925, ausg. 23/6. 1926.) THIEL.

Barrett Co., New Jersey, übert. von: **Walter W. King**, New Brighton, *Herstellung von Firnis.* Trocknendes Öl, z. B. *Holzöl,* wird auf mindestens 470° F. erhitzt, Kumaronharz zugesetzt u. auf mindestens 530° F. weiter erhitzt, bis eine dem Gemisch entnommene Probe nach dem Erkalten erstarrt. Gegebenenfalls können nach Zusatz

des Harzes auch Trockenstoffe, z. B. Co-, Pb-, Mn-Salze, u. Verdünnungsmittel, wie Terpentinöl, Petroleum o. dgl. ausschließlich Alkohole, in dem Kumaronharz unl. ist, zugefügt werden. (**A. P. 1 587 333** vom 9/2. 1921, ausg. 1/6. 1926.) Thiel.

J. Prikelmayer, Karadjordjeva, *Siegellack.* Mischung aus Schellack, venetian. Terpentin, Kolophonium u. Mastix. (**E. P. 252 186** vom 13/5. 1926, Auszug veröff. 21/7. 1926. Prior. 13/5. 1925.) Thiel.

Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter-Meer, Deutschland, *Herstellung von Lösungen* von Harzen (Lacke), Fetten, Celluloseestern, Farbstoffen, Klebstoffen usw. mit Hilfe von Glykolmonoalkyläthern der Formel $R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$, in der R einen Alkylrest (CH_3-, C_2H_5-, Isopropyl-, Butyl-, Cyclohexyl) bedeutet. An Stelle der Ester des Äthylenglykols kann man auch seine Homologen (Propylenglykol oder Butylenglykol) verwenden. (**F. P. 606 763** vom 21/11. 1925, ausg. 19/6. 1926. D. Prior. 22/12. 1924.) Kausch.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Ernst A. Hauser, *Kautschukstruktur und Röntgenoskopie.* Vf. diskutiert die Frage, ob die durch Röntgenoskopie beim Kautschuk gefundenen Ergebnisse sich mit den Anschauungen decken, die man aus dem Studium des Kautschuks schon früher gewonnen hat. (Kautschuk **1926**. 156—58. Frankfurt a. M.) Evers.

Ernst A. Hauser, *Zur Frage nach der Entstehung der Interferenzen bei der Dehnung des Kautschuks.* Vf. stellt fest, daß das Auftreten von Interferenzen im gedehnten Kautschuk im Einklang steht mit der Anschauung von der Krystallstruktur des Kautschuks. Im n. Zustande befinden sich die Krystalle im gequollenen Zustand u. liefern daher keine Interferenzen; im gedehnten Zustand tritt aber Entquellung ein u. damit ein Parallelrichten der Krystalle entlang der Hauptbeanspruchungsrichtung. Der Vorgang ist beim Entspannen reversibel. (Gummi-Ztg. **40**. 2090—92. Frankfurt a. M.) Ev.

Paul Bary, *Die Struktur des Kautschuks.* (Gummi-Ztg. **40**. 2206—7. — C. **1926**. I. 2057.) Brauns.

M. Kröger, *Aggregation und Reaggregation des Rohkautschuks in Gegenwart anderer Stoffe.* Vf. untersucht Proben Rohkautschuk, denen er verschiedene Sorten u. Mengen Gasruß beigemischt hat, auf ihre mechan. Festigkeit. Er findet, daß geringe Zusätze guter Rußsorten die Reaggregation des Kautschuks verzögern, höhere Zusätze sie aber beschleunigen (Koagulationsvorgang). Kleine Zusätze von MgO verzögern die Reaggregationsgeschwindigkeit ebenfalls; je feiner sie verteilt sind, desto mehr. Allein *Piperidin* wirkt stark beschleunigend auf die Reaggregationsgeschwindigkeit ein. (Gummi-Ztg. **40**. 2429—30.) Evers.

C. E. Boone und **J. R. Newman**, *Der Einfluß der Wärme, entstanden durch Dehnung, auf die Zähigkeitseigenschaften von Kautschuk.* Vulkanisierter Kautschuk wird durch Dehnen w. Durch Wärme wird aber die Elastizität vermindert. Wird also ein Vulkanisat beim Zerreißvers. gekühlt, so ist zur Erreichung einer bestimmten Dehnung eine größere Kraft nötig, wenn die Probe gekühlt wird, als wenn man sie sich erwärmen läßt. Die Verss. erbringen die Bestätigung. Die Temp.-Erhöhung, gemessen in den Proben mit einem Thermoelement, kann bis zu 15° bei 600% Dehnung betragen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 539—40. Washington, D. C., Bureau of Standards.) Evers.

F. Kirchhof, *Rohgummi, ein Faserstoff.* Gedehnter u. in diesem Zustand abgekühlter (eingefrorener) Kautschuk verhält sich bei der weiteren Dehnung wie natürliche Faserstoffe. Die Bruchfestigkeit ist allerdings geringer, die Dehnung aber größer als die der Faserstoffe. Symbat mit dieser Erscheinung ist eine Zunahme der D. u. der Härte, sowie eine Vermehrung der Krystallite. Rohkautschuk verhält sich also wie ein Faserstoff. (Kautschuk **1926**. 151—56. Harburg [Elbe].) Evers.

E. de Wildeman, *Der Milchsaft und seine Funktionen.* Vf. schließt sich im allgemeinen der Ansicht BOBILIOFFS (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **9**. 913. 935; C. **1926**. I. 2058) über die Funktionen des Milchsaftes an, jedoch glaubt er nicht, daß die Pflanze einen Teil ihrer Reservestoffe verlieren müsse, ohne daß sie sie wiedererlangt. (Caoutchouc et Guttapercha **23**. 13191—92.) BRAUNS.

O. Hainbach, *Aus dem Gebiete des Mischungswesens.* (Vg.l S. 948.) Vf. referiert eine Reihe neuerer Arbeiten über die Gummimischungen u. stellt das für die Praxis Wichtige zusammen. Er behandelt: *Beschleuniger*, ihre Wrkg. in Mischungen, ferner den Einfluß der *Füllstoffe* auf die physikal. u. chem. Eigenschaften der fertigen Vulkanisate. (Kautschuk **1926**. 161—65.) EVERS.

Friedrich Emden, *Theorie und Praxis der Vulkanisationsbeschleunigung.* III. *Aktivatoren, Wirksamkeit, Vorteile und Nachteile bei der Anwendung der Beschleuniger.* (II. vgl. S. 830.) Vf. schildert die Verwendung der Beschleuniger, die erzielten Ergebnisse bei richtiger Anwendung u. die Vorsichtsmaßregeln zur Verhütung unerwünschter Rkk. (Kautschuk **1926**. 158—61. Berlin-Spandau.) EVERS.

Kodak, Ltd., London, übert. von: **S. E. Sheppard** und **L. W. Eberlin**, Rochester, V. St. A., *Beläge aus Kautschuk, Celluloseestern u. dgl.* Bei dem elektrolyt. Niederschlagen von Kautschuk o. dgl. aus wss. Emulsionen auf einer Anode wird der Emulsion ein reduzierender Stoff, wie Ammoniumsulfit, -thiosulfat oder -hydrosulfit, Hydrochinon, Resorcin o. dgl. beigegeben, um die Entw. von O_2 an der Anode zu verhindern oder zu beschränken. Ferner können Schwefelverbb. zwecks späterer Vulkanisation, Stoffe, welche durch Oxydation Farbstoffe bilden u. Katalysatoren, z. B. Cer- oder Mangansalze beigegeben werden. An Stelle des Zusatzes der genannten Reduktionsmittel kann auch H_2S eingeleitet werden. (**E. P. 253085** vom 30/4. 1926, Auszug veröff. 5/8. 1926. Prior. 8/6. 1925.) KÜHLING.

Kodak Ltd., London, übert. von: **S. E. Sheppard** und **L. W. Eberlin**, Rochester, V. St. A., *Elektrolytische Erzeugung von Kautschuk- u. dgl. -belägen.* Die Anoden, auf denen Kautschuk, Celluloseester o. dgl. aus Suspensionen elektr. niedergeschlagen werden, werden aus gasdurchlässigem Stoff, z. B. poriger Kohle, hergestellt, um O_2 abfangen zu können. (**E. P. 253091** vom 19/5. 1926, Auszug veröff. 11/8. 1926. Prior. 8/6. 1925.) KÜHLING.

W. Eberlein und **Colloisil Colour Co., Ltd.**, Bredbury, England, *Füllmittel.* Kolloide Suspensionen von Fullererde, Bentonit, Grün-, Weißerde u. ähnlichen farbenbindenden Stoffen werden mit organ. Stoffen, wie pflanzlichen, tier. oder mineral. Ölen oder Fetten, Paraffin, Türkischrotöl oder Amino- oder Hydroxylgruppen enthaltenden Verbb. gemischt u. die Erzeugnisse gegebenenfalls mit bas. Farbstoffen gefärbt u. (oder) Kautschuk zugesetzt. (**E. P. 252416** vom 16/1. 1925, ausg. 24/6. 1926.) KÜHLING.

The Goodyear Tire & Rubber Company, übert. von: **Lorin B. Sebrell** und **Clayton W. Bedford**, Akron, Ohio, V. St. A., *Herstellung von 2-Mercaptobenzthiazol und dessen Derivaten.* Man erhitzt *s. Diphenylthioharnstoff* mit S auf höhere Tempp. — Der Diphenylthioharnstoff reagiert hierbei in der pseudo-Form u. spaltet 1 Mol. Anilin gleichzeitig ab. Bei Anwendung von überschüssigem S entstehen nacheinander *Benzthiazyldisulfid* u. *Polysulfide* des *Mercaptobenzthiazols.* Die Prodd., sowie das Pb- u. Zn-Salz des Mercaptans finden als *Vulkanisationsbeschleuniger* für *Kautschuk* Verwendung. (**A. P. 1591440** vom 7/12. 1921, ausg. 6/7. 1926.) SCHOTTL.

Norman W. Taylor, Chicago, Illinois, V. St. A., *Kaugummi*, bestehend aus Chiclegummi, der mit feingepulvertem Carborundum imprägniert ist. — Das Prod. findet hauptsächlich als Kaupräparat bei Personen mit künstlichen Gebissen Verwendung. Sind in der Mundhöhle noch einige oder mehrere natürliche Zähne vor-

handen, so ersetzt man das Si-Carbid durch gepulverten Bimsstein, $CaCO_3$ oder andere milde Schleifmittel. (**A. P. 1 592 013** vom 11/6. 1925, ausg. 13/7. 1926.) SCHOTTL.

Akt.-Ges. Metzeler & Co., (Erfinder: **Armin Ranft**), München, *Herstellung von Gummilösungen*, dad. gek., daß man vor, während oder nach dem Lösen des Rohgummis in seinen Lösungsmm. S-Additionsprodd. der Terpene gleichzeitig mit den Estern der mehrsäurigen Alkohole oder ohne dieselben zufügt. Beispiel: 1 kg Rohgummi wird mit 12 g Bzn. in 20 g von S-Additionsprodd. des Terpens gel. u. 4 kg Trichloräthylen zugefügt. (**D. R. P. 431 316** Kl. 22 i vom 4/9. 1924, ausg. 3/7. 1926. Zus. zu D. R. P. 411 539; C. **1925**. I. 2733.) THIEL.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Dean A. Pack, *Die Wirkung von Feuchtigkeit auf den Verlust an Zucker lagernder Zuckerrüben.* Die bei niedriger Temp. (4,4°) angestellten u. sich über mehr als 100 Tage erstreckenden Verss., die nach Ausführung u. Ergebnissen eingehend besprochen werden, zeigen die große Bedeutung der Feuchtigkeit beim Lagern der Zuckerrüben, derart, daß feucht gelagerte Rüben weniger Zucker verlieren als trocken gelagerte. Die zur Erreichung der niedrigsten Verluste erforderlichen Feuchtigkeitsverhältnisse entsprechen dem Wassergehalte des Rübengewebes, der seinerseits etwa 12 at osmot. Druckes gleichkommt. Der Zuckerverlust von Handelsrüben wird unter prakt. Bedingungen durch feuchtes Lagern um etwa 40—50% vermindert. (Journ. Agricult. Research **32**. 1143—52.) RÜHLE.

Erich Gundermann, *Der Auslaugeapparat „Rapid“.* Es wird ein kontinuierlich arbeitender *App. für Rübenschnitzel* beschrieben u. durch Abbildungen erläutert. In einer schwach geneigt gelagerten Trommel, die in eine größere Anzahl Kammern eingeteilt ist, werden Schnitzel u. Auslaugfl. gegeneinander bewegt. (Chem. Apparatur **13**. 175—79. Straußfurt.) NEIDHARDT.

Mestre, *Physikochemische Betrachtungen über die Anwendung des Hydrosulfites bei der Zuckerherstellung.* Zusammenfassende Darst. der Wirksamkeit der Hydrosulfite u. der Vorteile ihrer Anwendung für die Zuckerherst. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. **43**. 415—22.) RÜHLE.

Honig, *Einfluß der Feinheit von pulverförmiger Kohle als Entfärbungsmittel für Zuckerlösungen und die Filtration von Rohrzuckerlösungen mit pflanzlichen Entfärbungskohlen.* Die Verwendung von Adsorptionskohlen wird in eine solche zur Entfärbung der Lsgg. u. in eine solche zur Abscheidung von mechan. Verunreinigungen geschieden. Für diese, die besonders für Zuckerlsgg. aus Zuckerrohr in Betracht kommt, dient auch Kieselgur u. Papierstoff. Zur Entfernung von Gummistoffen aus solchen Lsgg. wird von REMMER u. WILLIAMSON ein Zusatz von 0,2—0,5% gepulverter Kohle u. Filtration empfohlen. Bei Rübenzucker ist eine so starke mechan. Filterung nicht nötig, es genügen 0,05—0,1% Kieselgur oder Papierstoff zur Erzeugung eines klaren Saftes, dessen Entfärbung anschließend durch Kohlenschichten von 3—10 mm Dicke erreicht wird. Die stärkste Entfärbung mit einer bestimmten Kohlenmenge ergibt sich bei Schichtenfiltration; die Entfärbung wächst dabei mit der Feinheit der Kohle. Bei der Entfärbung ist die Filtrationsgeschwindigkeit nicht so von Bedeutung, wie bei der mechan. Klärung. Bei steigender Anwendung des Filtrationsmittels nimmt die Filtrationsgeschwindigkeit einer Zuckerlsg. zu. Bei zunehmender Noritkuchendicke nimmt die Filtrationsgeschwindigkeit etwa im umgekehrten Verhältnisse zur Kuchendicke ab. Am stärksten hindern die lyophilen Kolloide die Filtration, namentlich deren Verbb. mit Gummi- u. Pektinstoffen. Diese Stoffe geben die geringste Filtrationsgeschwindigkeit in der Neutralitätsgrenze. Starkes Trocknen von Rohzucker verbessert die Filtrierbarkeit der daraus hergestellten Klären. Die Best. u. Kontrolle der Filtrierbarkeit von Rohzucker ist für eine Raffinerie von Bedeutung, da die Leistung

einer Fabrik im genauen Verhältnisse zur Größe der Filtrierbarkeit steht. (Zentralblatt f. Zuckerind. **34**. 807.) RÜHLE.

V. Sázavský, *Über die Oberflächenspannung der Zuckerfabriksäfte.* Mit dem Stalagmometer von TRAUBE wurde die Oberflächenspannung zuckerhaltiger Lsgg. bis zur Konz. von 30° Bg. genügend genau gemessen. Die Oberflächenspannung reiner Zuckerlsgg. wurde ermittelt, ihre Abhängigkeit von der Temp. ermittelt u. eine Korrektionstabelle dazu berechnet. Das Viscosostagonometer von TRAUBE erwies sich auch als verwendbar, u. es zeigten gemeinsam mit **Honig** durchgeführte Verss. insbesondere die Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Diffusionssaftes von der p_H. Bezogen auf Lsgg. von 10° Bg. wurde bei den Saturationssäften eine Oberflächenspannung gegen 69, bei der Melasse gegen 63 dyn/cm gefunden. Kolloidmembranen lassen sämtliche organ. CaO-Salze u. fast sämtliche Kolloidstoffe durch, während Schweinsblase solche in genügender Menge zurückhält. (Listy Cukrovarnické **44**. 225; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **50**. 378—80. 423—26. Hodonin.) RÜHLE.

P. Honig, *Über die Bestimmung und die Bedeutung der Oberflächenspannung von Zuckerlösungen.* Es ergibt sich, daß für Zuckerlsgg. kein einfacher Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung u. Gehalt von vorhandenen kolloiden Verunreinigungen besteht. Die Oberflächenspannungen mit dem Traubestalagmometer u. mit dem du Nouy-App. gemessen, zeigen derartige Unterschiede, daß die erhaltenen Zahlenwerte nicht miteinander vergleichbar sind. Die Technik der Oberflächenspannungsbest. erfordert eine so große Sorgfalt, daß es sehr unwahrscheinlich ist, daß diese Best. für techn. Analysen mit Erfolg benutzt werden kann. Vf. findet im Gegensatz zu LINDFORS, daß die variabelen Werte sich nicht eignen für die quantitative Best. der in Zuckersäften anwesenden kolloiden Substanzen. 5 Tabellen bringen das Zahlenmaterial. — Schließlich werden zwei Adsorbenten, akt. Kohle (*Norit*) u. *Kieselgur* hinsichtlich ihrer Fähigkeit capillar akt. Stoffe aus Zuckerlsgg. zu entfernen, miteinander verglichen u. ist diesbezüglich Norit das bessere Adsorptionsmittel. (Chem. Weekblad **23**. 265—69. Amsterdam, Lab. d. Noritgesellschaft.) K. WOLF.

W. R. Ormandy, *Zucker aus Holz.* Es wird der Rheinau-Prozeß, der einzige bis jetzt näher bekannte Prozeß, eingehend an Hand von Zeichnungen beschrieben. Eine kürzere Beschreibung des Prodorverf., der gemischten Verff. (mit u. ohne Digestoren) u. des Classenverf. folgt. Über den Wert des Verf. von CLASSEN ist ein kurzer Meinungsaustausch entstanden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T. 267—73.) WIL.

R. Ofner, *Polarisationsergebnisse von Melassen der Kampagne 1925—26.* Untersucht wurden 150 Melassenmuster, sowohl mittels Klärung nach HERLES (basisches Pb-Nitrat), als auch mit Bleiessig (20 ccm auf das Normalgewicht u. mehr [25 ccm] nach KUNZ [Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1924**. 206]). Im Gegensatze zu den vorjährigen Melassen (1924/25; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **49**. 225 u. **50**. 38; C. **1926**. I. 519) zeigten die diesjährigen Melassen beiden Klärungsmitteln gegenüber ein günstigeres Verh. Bei sehr dunklen Färbungen hat Vf. zum Zwecke weitergehender Entfärbung Verss. mit Standardnorit angestellt, die zeigen, daß man bei Verwendung guter Entfärbungskohle neben der Pb-Klärung bei sehr dunkel gefärbten Melassen zu sehr lichten Polarisationslsgg. gelangen kann, daß dies jedoch nicht ganz ohne Einw. auf das Polarisationsergebnis bleibt. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **50**. 505—06.) RÜHLE.

T. Clinton Taylor und **H. A. Iddles**, *Trennung der Amylosen einiger gewöhnlicher Stärkearten.* Vff. reinigten Getreide-, Reis- u. Kartoffelstärke mit alkoh. HCl nach TAYLOR u. NELSON (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 1726; C. **1920**. III. 845). Beim Erwärmen des weißen Prod. mit NH_4-Thiocyanat in einem Gemisch von W. u. A. auf 40° unter Rühren zerfielen die Stärkekörner. Dann wurde mit 95%ig. A. gefällt, das gelatinierte Prod. mit 95%ig. A. gewaschen u. im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Die Trennung der α- u. *β-Amylose* erfolgte auf 2 Wegen: durch Ultrafiltration u.

Elektrodialyse. Zur Ultrafiltration wurden Kollodiummembranen verschiedener Durchlässigkeit verwendet, die nach NELSON u. MORGAN (Journ. Biol. Chem. **58**. 305; C. **1924**. I. 936) hergestellt wurden. So konnten Stärkekonzz. von 8—10% angewendet werden; die Filtrate waren in allen Fällen klar u. der Prozeß dauerte 1—3 Tage in einem besonderen App. Der Gehalt der Filtrate an β-Amylase wurde durch Trocknen u. polarimetr. Messungen ermittelt. Bei langem Stehen trüben sich die Lsgg. der β-Amylose u. schließlich entsteht ein Nd. Bei der Elektrodialyse wurde ein App. verwendet, der die Kataphorese der Stärke u. die Dialyse in der Stärke enthaltener l. Salze gestattete. Unter Benutzung eines Stroms von 110 Volt flockte die α-Amylose u. wanderte zum positiven Pol, während die β-Amylose in Lsg. blieb. Die weitere Reinigung der α-Amylose erfolgte durch fortgesetzte Elektrodialyse in destilliertem W. u. darauffolgendem Trocknen mit absol. A. oder bei 105°. Die mit diesen beiden Methoden in den 3 Stärkearten gefundenen Mengenverhältnisse von α- u. β-Amylose stimmen gut überein. Die Werte können aber nicht als absolut angesehen werden, solange es nicht möglich ist, eine Amylose genau zu definieren.

Die beiden Amylosen unterscheiden sich in ihren physikal. u. chem. Eigenschaften erheblich. Die *α-Amylose* der 3 untersuchten Stärkesorten ist in W. unl. u. bildet nach dem Trocknen ein leicht braunes, hartes Prod., das beim Veraschen einen kleinen Rückstand hinterläßt. In Suspension gibt sie mit Jod eine rotviolette oder purpurne Färbung. Bei der Hydrolyse mit 10%ig. HCl wird die Getreide-α-Amylose langsam angegriffen u. hinterläßt beim vollständigen Zerfall einen flockigen Rückstand. Die *β-Amylose* ist bis zu 8% in W. l. u. bildet beim Fällen aus den Lsgg. mit A. ein reinweißes Pulver. Die Lsgg. geben mit Jod eine tiefblaue Färbung u. sind in der Jodometrie verwendbar. Bei der Hydrolyse mit 10%ig. HCl ergibt sich eine klare, farblose Lsg. mit den reduzierenden Eigenschaften eines Zuckers. $\alpha_D^{25} = 186,7$. Beim Veraschen hinterläßt die β-Amylose keinen Rückstand. — Der bei der Hydrolyse von Getreide-α-Amylose verbleibende flockige Rückstand liefert bei der Extraktion mit Ä. fettartige Stoffe. Wurden 17,353 g α-Amylose mit Ä. ausgezogen, so ergaben sich 0,066 g Fettsäuren, nach erfolgter Hydrolyse hingegen 0,2042 (= 1,18%) Fettsäuren mit einer Jodzahl 90,6 u. 91,2. Das Fett ist also in gebundener Form vorhanden u. bleibt bei der Trennung der Getreidestärke bei der α-Amylose. Gleiches gilt von der Reisstärke, die aber einen etwas höheren Gehalt an Fettsäuren besitzt. Bei der Kartoffelstärke, die einen merklichen Phosphorsäuregehalt hat, ist dies nicht der Fall. Die Rohstärke enthielt 0,087 bezw. 0,090% P, die β-Amylose 0,087% u. die α-Amylose 0,049%. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 713—17. [N. Y.], Univ.) KINDSCHER.

Dietze, *Über die Verwendung von Saturationspapieren.* Angaben über die richtige Anwendung dieser Papiere in der Zuckerfabrik zur Überwachung des Betriebes. (Dtsch. Zuckerind. **51**. 876.) RÜHLE.

Badollet und **Paine**, *Bestimmung der Kolloide in Zuckersäften.* (Zentralblatt f. Zuckerind. **34**. 806—07. — C. **1926**. II. 664.) RÜHLE.

G. Chabot, *Bemerkung über das Verfahren zur Bestimmung der Stärke mittels $CaCl_2$.* Bei dem Verf. von MANNICH u. LENZ (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **40**. 1; C. **1921**. II. 320) erhält man statt der leicht filtrierbaren Lsg. der Stärke in $CaCl_2$-Lsg. unfiltrierbare Massen, wenn die $CaCl_2$-Lsg. alkal. ist. Man darf daher die Stärkelsg. nur mit ganz reinem, neutralem $CaCl_2$ u. nur in Porzellan-, nicht in Glasgefäßen bereiten. (Bull. Soc. Chim. Belgique **35**. 130—31. Gent, Inst. sup. des Fermentations.) HAHN.

Hallesche Maschinenfabrik & Eisengießerei A.-G., Halle, *Verfahren und Einrichtung zum Durchseihen von Zuckerrohrsaft.* Der Rohsaft wird mittels einer Mammutpumpe einer Siebeinrichtung zugeführt, welche höher liegt als die Zuckerrohrmühlen u. von welcher der Rückstand direkt auf ein zwischen den Mühlen angeordnetes

Transportband fällt, während der gesiebte Saft durch seine eigene Schwere nach dem Kalkscheider strömt. (**Holl. P. 14 828** vom 23/12. 1924, ausg. 15/7. 1926.) Oelker.

F. Lafeuille, Paris, *Verdampfen und Krystallisieren von Zucker- und anderen Lösungen.* Man verwendet einen horizontalen, rotierenden, zylindr. Behälter, der so eingerichtet ist, daß er zum Verdampfen durch Erhitzen der Fl. oder zum Verdampfen dieser im Vakuum verwendet werden kann. (**E. P. 252 686** vom 15/4. 1926, Auszug veröff. 28/7. 1926. Prior. 20/5. 1925.) Kausch.

Great Western Sugar Co., Dewer, Col., übert. von: **Ralph W. Shafor, Erwin Morrison, Robert J. Brown, Laurence A. Stenger** und **Alpheus R. Nees**, Denver, *Apparat zur Erzeugung einer Reaktion zwischen Kalk und Rohrzucker.* Der App. besteht aus einer Reaktionskammer mit einer Vorr. zum Bewegen der Fl. in dieser Kammer u. Kühlkanälen (Kühlröhren), welche sich quer durch den Raum erstrecken. (**A. P. 1 593 782** vom 15/8. 1924, ausg. 27/7. 1926.) Kausch.

C. Steffen, Wien, *Herstellung von Tricalciumsaccharat von hoher Reinheit.* Man vermaischt aus Melasselsgg. gewonnenes Tricalciumsaccharat mit einer k. Zuckerlsg., gibt Kalkpulver hinzu u. scheidet das dadurch aus der Lsg. ausgefällte Saccharat in Filterpressen ab. (**E. P. 252 110** vom 1/8. 1925, Auszug veröff. 21/7. 1926. Prior. 18/5. 1925.) Oelker.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Yves Henry, *Urkunden über die Ölpalme auf Sumatra.* Eingehende Darstellung der Kultur u. Bewirtschaftung von *Elaeis guineensis,* die für die Ölindustrie interessante Daten bringt. (Bull. Matières Grasses **1926**. 63—79.) Heller.

A. S. Richardson und **A. O. Snoddy**, *Heterogene Katalyse.* III. *Hydrierung von Baumwollsaatöl mit Platin.* (II. vgl. Ind. and Engin. Chem. **17**. 80; C. **1925**. I. 2047.) Die Hydrierung von *Cottonöl* mit einem *Pt-Katalysator* nach Adams führt zwischen 40 u. 240° zu nahezu denselben Prodd. Pt wirkt also bei weitem nicht so selektiv hydrierend wie Ni. Lediglich die in den festen Fettsäuren vorhandenen ungesätt. Anteile nehmen im angegebenen Temperaturbereich von 2,3% auf 11,5% zu. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 570—71. Ivorydale [Ohio], Procter and Gamble.) Heller.

B. Scheifele, *Eine Anmerkung zum Trockenvorgang fetter Öle.* Vf. bespricht die verschiedenen Erscheinungen beim Trockenvorgang fetter Öle. Es ist ihm durch physikal.-chem. Betrachtungen gelungen, in speziellen Fällen Holzölkombinationen mit bedeutender Erhöhung der Trockengeschwindigkeit herzustellen. (Farben-Ztg. **31**. 2666.) Brauns.

Otto Lange, *Emulsionen.* (Vgl. Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **45**. 190; C. **1925**. I. 2741.) Übersicht über die techn. verwendeten Emulsionen, unter Berücksichtigung der Patentliteratur. Behandelt sind Emulsionen für Erz- u. Metallaufbereitung bzgl. -bearbeitung, für die Technik der Faserstoffe u. Kunstmassen, der Kautschukindustrie, in der Industrie der fetten u. der Mineralöle, schließlich Emulsionen unter den Nahrungs- u. Genußmitteln. Die Industrie der Harze, Lacke, Firnisse u. Anstrichmittel muß nach Vf. Emulsionen vermeiden. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **46**. 1—2. 33—35. 51—53. 66—68. München.) Heller.

O. Eckart, *Bleichwirkung der Bleicherden.* (Vgl. S. 125.) Vf. teilt die von ihm u. Wirzmüller (Die Bleicherde, Braunschweig 1925) geäußerte Ansicht, die Dunkelfärbung der Erden beim Bleichen könne auf Lackbildung beruhen, nicht mehr. Er nimmt jetzt eine chem. Einw. der vom Aufschluß vorhandenen Zersetzungsprodd. auf Farbstoff u. Öl an. Entgegen der Ansicht von Löb (vgl. S. 124) wird eine Dauer der Einw. von mehr als $^1/_2$ Stde. für unnötig, unter Umständen sogar für nachteilig angesehen. Zur Prüfung der Bleichkraft schlägt Vf. vor: 0,05 g fettlösliche Anilinfarbe in 100 g Weißöl lösen, mit 1% Erde behandeln. Die aufgenommenen Milligramme Farbstoff drücken unmittelbar die Aktivität aus. — Theoret. Erwägungen über die

Natur des Bleichvorganges, der vorwiegend „physikalisch“ gedeutet wird. Absol. A. entzieht Sojaöl etwas Farbstoff, was LÖB bestritt. Die von TWISSELMANN (Seifensieder-Ztg. **51**. 353; C. **1924**. II. 560) vertretene Auffassung, daß elektr. Ladungen der Erdteilchen die Bleichung bedingen, wird verworfen. (Seifensieder-Ztg. **53**. 154—55. 169—71. 187—88. München.) HELLER.

G. de Belsunce, *Verschiedene Versuche mit „Karite“-Butter.* Das schmutzigweiße Fett enthielt 8,46% W., 23,72% freie Fettsäure (als Ölsäure berechnet), 36,3% Unverseifbares (nach modifizierter Methode bestimmt), VZ. 181; — mittleres Mol.-Gew. der Fettsäuren: 308, Titer 53,6, Jodzahl 56,1. — Beschreibung einer Reihe von Desodorierverss. Notwendig ist vorheriges Waschen, dann Dämpfen zwischen 100 u. 125°, darüber rasches Anwachsen der SZ. Der unangenehme Duft der Fettsäuren verschwindet mit deren Entfernung. Feuchte Dampfbehandlung entfernt das Unverseifbare nicht. (Bull. Matières Grasses **1926**. 55—62. Marseille, Inst. Colonial.) HELLER.

H. I. Waterman und **H. J. Ryks**, *Die Destillation des Kokosöles bei besonders niedrigem Drucke.* Vff. haben Cocosöl im Vakuum ohne größere Zerss. ganz dest. Verlust insgesamt 3,5%. Jod absorbierende Stoffe finden sich fast nur in den höher sd. Anteilen, wie schon BÖMER u. BAUMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **40**. 97; C. **1921**. I. 219) fanden. Das Fett ging zwischen 208 u. 259° über, der Druck betrug 0,0023, schließlich 0,0034 mm Hg. Der komplizierte, durch Beschreibung u. eine instruktive Abbildung erläuterte App. erlaubt die Durchführung der Dest. von 200 g innerhalb weniger Stdn. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **46**. 177—78. Delft, Techn. Hochschule.) HELLER.

Walter L. Brooke, *Die Desodorierung von Kokosnußöl.* Vf. untersucht die bei der Dämpfung im Vakuum mit dem Kondensatorenwasser übergehenden Bestandteile des Öles u. findet nach bekannten Methoden vor allem *Methylnonylketon.* In den unverseifbaren Stoffen sind wahrscheinlich auch alkoh. Verbb. enthalten. (Philippine Journ. of Science **30**. 201—12. Manila.) HELLER.

J. Bonnet, *Der Geschmack des Olivenöles.* Nach Meinung des Vf. haben aus ausgesuchten u. frischen Früchten gewonnene Öle keinen Fruchtgeschmack, so daß ein Verschnitt sich erübrigt. (Bull. Matières Grasses **1926**. 84—85.) HELLER.

Frank Rabak, *Über Safranöl.* Es werden die physikal. u. trocknenden Eigenschaften des Safranöls aufgeführt. (Farbe u. Lack **1926**. 318.) BRAUNS.

E. Fonrobert und **F. Pallauf**, *Über das chinesische Holzöl. Chemismus des Gelatinierens und der Holzölerscheinung.* (Vgl. NAGEL u. GRÜSS, Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 10; C. **1926**. I. 2158.) Vff. vergleichen den Vorgang der Gelatinierung des Holzöles mit den Kondensationserscheinungen beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Glycerin u. Phthalsäureanhydrid, wobei nach anfänglicher Lsg. unter Wasserabspaltung Verdickung, dann unter plötzlichem Aufschäumen B. einer in der Kälte sehr harten unl. Gelatine eintritt. Allgemein lassen sich aus mehrbas. Säuren u. mehrwertigen Alkoholen „Kunstharze“ vom Formelschema u. den Eigenschaften des Holzölpolymerisats erzielen. Die amorphen Silicate, vor allem Glas, gehören hierher. — Bestätigung der Verss. von NAGEL u. GRÜSS. — Beschreibung der verschiedenen Möglichkeiten, das Gelatinieren zu verhindern. Ohne fremde Zusätze ist dies möglich durch ein von F. PALLAUF erfundenes, zum Patent angemeldetes, hier näher beschriebenes Verf.: Man läßt zu auf 330—340° vorgewärmtes Holzdicköl unter Rühren u. Einhaltung der Temp. vorgewärmtes rohes Holzöl dauernd zufließen. — Die „Holzölerscheinung“ besteht nach Vff. darin, daß durch Licht α-Eläostearinsäureglycerid in das wl. β-Glycerid umgewandelt wird, das sich in krystallinen Nadelbüscheln ausscheidet. Der zugleich aufgenommene O fördert diesen Vorgang. Er bildet ferner eine Filmhaut des β-Glycerides, unter der die Krystalle anschießen, wodurch die Runzelung entsteht. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **33**. 41—51. Biebrich am Rhein, Chem. Fabriken Dr. KURT ALBERT.) HELLER.

Hans Wolff, *Über das chinesische Holzöl.* (Vgl. Fonrobert u. Pallauf, vorst. Ref.) Mol.-Geww. über 1000 können durch die Molekülgröße oder durch den Dispersionsgrad bestimmt sein, sind daher wenig beweiskräftig. — Wird Holzöl mit 0,1% HCl (einige Tropfen Salzsäure, D. 1,125) versetzt, so verdickt es sich in genau derselben Weise wie durch Erhitzen, die Jodzahl sinkt jedoch fast gar nicht. Hier ist also Polymerisation nicht denkbar, vielleicht Umesterung. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **33**. 70—72. Berlin.) Heller.

H. Schwarz, *Flüssige Seifen.* Physikal.-chem. Eigenschaften, die hieraus folgenden Möglichkeiten zur Darst., Arbeitsweise u. einige Vorschriften sind gegeben. (Dtsch. Parfümerieztg. **12**. 205—07. Ebenhausen-München.) Heller.

Josef Grosser, *Die Manie für helle Seifen.* Die Bevorzugung heller Seifen ist sachlich durch nichts begründet. Trotzdem muß man auf helle Farbe hinarbeiten, was insbesondere für verarbeitete Fettsäuren gilt. Hinweise, wie deren Farbe bei der Spaltung zu erhalten sei. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **46**. 483—85. Neratowitz a. E.) Heller.

Archibald Rayner, *Die Herstellung von Seifen aus Fettsäuren.* Polemik gegen Lewkowitschs Beurteilung der Fettspaltung. An Rechenbeispielen wird die Überlegenheit einer auf dem Twitchellprozeß beruhenden Spaltanlage mit nachheriger Verseifung der Fettsäuren gezeigt u. eine kurze Anweisung zum Siedeprozeß gegeben. (Perfumery Essent. Oil Record **17**. 288—90.) Heller.

A. Gustav Ernst, *Wärmewirtschaft in der Seifenindustrie.* Sie läßt sich rationeller gestalten, wenn man mit 20 atm. Kesseldruck arbeitet u. den Dampf aus der Maschine mit 6 oder mehr at. austreten läßt, so daß er zum Sieden u. Heizen verwendet werden kann. Wärmespeicherung wird empfohlen. Hinweise auf rationelle Einrichtung des Kesselhauses u. auf Nutzen guter Isolierungen. (Seifensieder-Ztg. **53**. 549—50. 571. Berlin-Lichterfelde.) Heller.

H. Gäbler, *Seifenflocken.* Hinweise auf die für ihre Erzeugung notwendige u. zweckmäßige Apparatur. Vf. empfiehlt, beschreibt u. bildet ab einige Maschinen der Firma Weber u. Seeländer, Helmstedt i. Br., nebst damit hergestellte Prodd. (Seifensieder-Ztg. **53**. 572—74. Helmstedt.) Heller.

Albert P. Sachs, *Die enzymatische Spaltung der Fette.* Das Verf. von Connstein, Hoyer u. Wartenberg ist beschrieben, seine Schwierigkeiten, Vorzüge u. Nachteile erörtert. (Journ. Oil Fat Ind. **3**. 237—42.) Heller.

E. T. Webb, *Glycerindestillation.* Sehr genaue Beschreibung der techn. Dest. mit Wärmebilanz. (Perfumery Essent. Oil Record **17**. 284—87.) Heller.

J. Davidsohn, *Bestimmung des Kochsalzes in den Riegelseifen.* Verss. des Vf. ergaben die Brauchbarkeit der von H. C. Bennett (Journ. Ind and Engin. Chem. **13**. 813; C. **1921**. IV. 1042) ausgearbeiteten Schnellmethode, wenn man die ausgefällte Mg-Seife abfiltriert u. das dann klare Filtrat titriert. Die Methode bewährte sich auch bei Wasserglas u. Talkum enthaltenden Seifen. Der Cl-Gehalt des $Mg(NO_3)_2$ ist zu berücksichtigen. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **33**. 89—90. Berlin-Schöneberg.) Heller.

L. F. Hoyt und **Alma Verwiebe**, *Bestimmung der Konzentration flüssiger Seifen mittels Eintauchrefraktometer.* Beschreibung einer Methode, die sich des Zeißschen App. bedient u. genaue Ergebnisse liefert. Ableitung der Formeln u. Einzelheiten entziehen sich kurzer Wiedergabe. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 581—82. Buffalo [N. Y.], Larkin Co.) Heller.

W. H. Simmons, *Trimethylenglykol in Rohglycerin.* Es entsteht durch Gärungsvorgänge. Beschreibung seiner Eigenschaften u. der vom Vf. empfohlenen Bestimmungsmethoden von Cox u. Salway u. von Fachini u. Somazzi (Boll. Ind. Olii e dei Grassi **1923**.) (Perfumery Essent. Oil Record **17**. 163—64.) Heller.

Société Anonyme Industrielle des Matières grasses et Savons, Griechenland, *Neutralisation von Ölen und Fetten.* Das Neutralisationsmittel wird vor der Vermischung mit dem Öl oder Fett in A. oder einem anderen Lösungsm. gel., welches die gebildete Seife in Lsg. hält, das Öl oder Fett dagegen nicht. Das Lösungsm. kann vor oder nach der Neutralisation zugesetzt werden. (**F. P. 607 375** vom 19/11. 1925, ausg. 1/7. 1926. Griech. Prior. 22/6. 1925.) OELKER.

C. S. Forbes, London, *Seife.* Man vermischt Türkischrotöl, W., Seife u. Vaseline, erhitzt die Mischung etwa $^1/_2$ Stde. u. gießt sie in Formen. (**E. P. 252 757** vom 25/9. 1925, ausg. 1/7. 1926.) OELKER.

XVIII. Faser- und Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

W. Kaczkowski, *Neue Möglichkeiten der Beteiligung der Cellulose bei dem Verfahren der Faserveredlung.* (Przemysl Chemiczny **10.** 18—24. Warschau, Polyt.) SCHÖNFELD.

Chas. E. Mullin, *Die Aminosäuren und ihre Beziehungen zur Wolle.* (Vgl. S. 1538.) Es werden die Zuss. u. Konstitutionsformeln der Aminosäuren der Proteine, besonders der Wolle, ihre Metall- u. Alkalisalze, ihre Löslichkeit u. Rkk. im Vergleich zu den Fettsäuren, das Verh. der Proteine in Säuren, ihre Quellung u. Löslichkeit, ihr Verh. zu Seifen u. die opt. Eigenschaften der Aminosäuren beschrieben. (Amer. Dyestuff Reporter **15.** 445—49. Camden, N. J.) BRAUNS.

Chas. E. Mullin, *Die Amino- und Carboxylgruppen und der Schwefel in der Wolle.* Vf. gibt eine Literaturübersicht über die verschiedenen Rkk. zum Nachweis von Amino- u. Carboxylgruppen in den *Proteinen* u. der gewöhnlichen u. desaminierten *Wolle* u. über den Charakter u. die Menge des S-Gehaltes derselben. (Amer. Dyestuff Reporter **15.** 499—503.) BRAUNS.

Harry B. Smith, *Behandlung von Seide.* Vf. beschreibt eine ihm durch U. S. Patent 1 578 933 (S. 1215) geschützte Erfindung, die sich auf ein verbessertes Verf. zur Entleimung, zum Bleichen u. Färben von Seide bezieht. (Chemicals **26.** Nr. 3. 30.) B.

R. H. Clapperton und **Wm. Henderson**, *Holländern.* Nach einer Definition des sogenannten freien u. feuchten Holländers bespricht Vf. eingehend die Vorgänge beim feuchten Holländern, die in einer rein mechan. weitgehenden Zerfaserung bestehen u. mit chem. Vorgängen wie Hydratation nichts zu tun haben. Um diesen Prozeß durch einen weniger Kraft verbrauchenden Vorgang zu ersetzen, ist es notwendig, Substanzen zu finden, die nicht wie die bisher angewandten ein Zusammenkleben der Faser hervorrufen, sondern die bisher nur mechan. zu erzielende Zerfaserung auf chem. Wege erreichen lassen. (Paper Trade Journ. **83.** 56—57.) BRAUNS.

Walter Kantner, *Über den Einfluß der Entspannungswärme, der Hydratationswärme des Kalkes und der Isolation des Kugelkochers auf die Herabminderung des Dampfverbrauches beim Hadernkochen.* Vf. errechnet die Kalorieneinsparung durch Ausnutzung der beim Abblasen des Kochers gewinnbaren Entspannungswärme, der beim Ablöschen des Kalkes freiwerdenden Hydratationswärme u. den durch gute Kocherisolation ersparte Wärme auf etwa 45%. (Wchbl. f. Papierfabr. **57.** 732—35. Darmstadt.) BRAUNS.

Victor Lindt, *Metallographische Studien über Korrosionen in der Zellstoff- und Papierindustrie und Braunholzschleiferei.* Vf. berichtet in einen Vortrag über metallograph. Unterss. über Korrosion in der Zellstoff- u. Papierindustrie u. zeigt an zahlreichen Bildern, daß es nicht so die Art des chem. Einflusses ist, ob HCOOH, $MgCl_2$ oder Sulfitlauge, sondern vielmehr die Art u. Zus. des Metalls wie auch die Art der Betriebsweise, die die Korrosionen hervorrufen. (Papierfabr. **24.** Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker u. -Ingenieure 513—15. 534—39. Cöthen.) BRAUNS.

Arthur St. Klein, *Ein neues Bleichverfahren.* Vf. beschreibt das von THORNE empfohlene Bleichverf. Die Vorteile rechtfertigen jedoch nicht die bestehenden Anlagen abzubrechen u. das neue System einzuführen. (Zellstoff u. Papier **6**. 261 bis 263.) BRAUNS.

H. Wenzl, *Das Bleichen von Cellulose.* (Paper Trade Journ. **83**. 50—54. — C. **1926**. I. 2753.) BRAUNS.

Willy Arndt, *Abwaschbare Tapeten.* Unters. der unter den Namen „Salubra" u. „Tekko" in den Handel gebrachten Tapetensorten auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen Seifen u. Desinfektionsmittel. Sublimatlsg. war indifferent, Seife u. alkal. Agenzien griffen stark an. (Kunststoffe **16**. 141—42.) DERSIN.

F. J. J. Driesens, *Anregungen zur Verbesserung der Strohpappenfabrikation.* Vorschläge zu einer kontinuierlichen Arbeit in der Strohpapierfabrikation. (Wchbl. f. Papierfabr. **57**. 681—84. 736—39. Emlichheim.) BRAUNS.

Carl G. Schwalbe, *Eine neue schwedische Erfindung in der Sulfatindustrie.* Die Erfindung besteht in der Beseitigung der beim Sulfatkochprozeß entstehenden üblen Gerüche durch Absorption mit Sägespänen (vgl. hierzu D. R. P. 319594; C. **1920**. II. 783). Neu ist die Verwendung der Abgase zum Trocknen von Hackspänen. (Papierfabr. **24**. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker u. -Ingenieure 515—16. Eberswalde.) BRAUNS.

Walter Brecht, *Neuere Fortschritte in der Zellstoff- und Papierherstellung Amerikas.* In Fortsetzung (vgl. S. 509) werden die Fortschritte auf dem Gebiete des Fällens, des Transportes u. der Vorbereitung des Rohholzes, weiter Schälmaschinen u. Holzwaschtrommeln besprochen. In der Technik der Holzschlifferzeugung wird die Schleifsteinherst., besonders der Segmentsteine, die Sortiermaschine u. die Prüfung der Stoffeigenschaften wie die Best. des Charakters der Fasern mit dem *Streoptikon* oder dem Blauglasversuch, u. die Best. des Schmierigkeitsgrades mit Hilfe des Greenschen *Freeness Testers* beschrieben. Allgemeine Neuerungen in der Zellstoffherst. wie der Gebrauch selbsttätig aufzeichnender Temp.-, Druck- u. Dampfmesser; neue Konstruktionen von Faserstoff-Fanganlagen. Neuerungen im Sulfitkochprozeß wie Einführung des Bradley- u. Mc Keefeschen u. das Alfthansche Verf. Fortschritte im Laugenregenerationsverf. des Sulfatkochprozesses (Explosionsprozeß). Bei der Bleiche sind Neuerungen bzgl. der Erhöhung der Stoffkonsistenz u. neue Methoden zur Best. der Cl-Zahl zu nennen. Bei der Vorbereitung des Papierstoffs werden Fortschritte im Mahlen desselben für die verschiedenen Papiere u. die Entwicklung des Holländers u. der Kegelstoffmühle beschrieben. Beschreibung eines App. zur Best. des Schmierigkeitsgrades. Die p_H-Wertermittlung, Beschreibung des Trimbeyschen Stoffkonsistenzreglers u. des Stoffvolumenreglers. (Wchbl. f. Papierfabr. **57**. 584—88. 707—09. 827—29. 909—11. 961—63.) BRAUNS.

J. Strachan, *Die Hydratation der Cellulose in der Papierfabrikation.* Vf. betrachtet die Cellulose als Kolloid u. zeigt an Verss. den Einfluß, den die Zeit, Oberfläche, Druck, Temp. u. gelöste Stoffe auf die Absorption u. Imbibition von W. auf Cellulose als typ. Kolloid ausüben. Er hält es für verfrüht, auf Grund der röntgenspektrograph. Unterss. die Cellulose als krystallinen Körper zu betrachten, sondern glaubt die opt. Eigenschaften der Cellulosefaser so erklären zu können, daß er die einzelne Fibrille als Kette von Cellulosemoll., die eine bestimmte molekulare Anordnung u. Orientierung besitzen, betrachtet. Das Interferenzphänomen ist polarisiertes Licht u. die Beugung der Röntgenstrahlen kann durch pseudokrystalline Struktur verursacht sein. Des Papiermachers Begriff von der Schmierigkeit schließt mehr ein als die wirkliche Hydratation der kolloiden Cellulose. Altpapier u. ebenso ungemahlener Strohstoff sind schon bei einem niedrigen Grad von Hydratation schmierig. Vf. tritt der Ansicht SMITHs über die Entwässerung des Stoffs auf dem Sieb entgegen u. beanstandet ferner, daß der Schopper-Rieglersche Feuchtigkeitsmesser als Standard zur Messung des Holländer-

effekts gelten kann, da der App. wohl einen Anhalt für das Verh. des Stoffs auf der Maschine gibt, aber nicht den Hydratationsgrad anzeigt. Das echte Hydratationswasser wird erst entfernt, wenn die Papierbahn auf die Trockenzylinder kommt. Vf. glaubt Anzeichen gefunden zu haben, daß die Hydratation der kolloiden Cellulose nicht nur durch die Pressen sondern auch auf dem Kalander fortgesetzt wird. Es wird gezeigt, daß die physikal. Erscheinungen, die während des Holländerns beobachtet werden, durch Vergrößerung der Celluloseoberfläche durch Fibrillierung hervorgerufen wird; durch diese Oberflächenzunahme wächst die Absorptionsgeschwindigkeit u. unter dem Druck auch die Imbibition, wodurch die Hydratation der Cellulose verursacht wird. Weiter gibt Vf. eine Erklärung für die Verfilzungserscheinung, die mit den beobachteten Tatsachen übereinstimmt u. kündigt eine Methode zur Messung des Hydratationsgrades an. (The Worlds Paper Trade Review **84**. 1602—06. Sep.) BR.

—, *Die Hydratation der Cellulose.* Diskussion zu dem gleichnamigen Vortrag von J. STRACHAN (vgl. vorst. Ref.). Papierfabr. **24**. 469—70.) BRAUNS.

Oskari Routala und **Johan Sevón**, *Untersuchungen über die chemischen Vorgänge im Verlaufe der Sulfitzellstoffkochung.* Vff. untersuchten an Fabrik- u. Laboratoriumszellstoffkochungen die chem. Vorgänge im Verlaufe des Kochprozesses durch quantitative Analysen des Stoffes u. der Lauge nach bestimmten Kochzeiten. Das freie, gebundene u. gesammte SO_2 wurde nach SANDER (Wchbl. f. Papierfabr. **1915**. 1746) die red. Zucker nach LENK-BRASCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 503) die Pentosen nach TOLLENS u. das Lignin nach HÄGGLUND bestimmt. Sie finden, daß schon in den ersten Stdn. der Kochung die Auflösung der Inkrusten beginnt, die nach Erreichung von 80—100° gleichmäßig fortschreitet u. erst gegen Ende wieder langsamer wird. Die Kohlehydrate gehen bis zu dem Stadium, wo etwa 23°/₀ des Holzgewichts aufgelöst sind, gleichmäßig mit Lignin in Lsg. Die in den ersten Stdn. in Lsg. gehenden Zucker bestehen hauptsächlich aus Pentosen. Der Pentosangehalt nimmt stetig ab. Erst später lösen sich die Hexosen u. erreichen einen höheren Wert als die Pentosen, die sich zu den Hexosen in der Hemicellulose wie 1 : 2 verhalten. Die Entfernung der Harze u. Fette geschieht größtenteils mechan. Die Aufnahme von $CaSO_3$ vom Holz verläuft innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von der Temp. u. erreicht bei allen untersuchten Kochungen ungefähr zu gleicher Zeit ihren Höhepunkt. Aus ihren Verss. glauben Vff. schließen zu können, daß das Holz aus einem Gemisch von Verbb. des Lignins mit allen Kohlehydraten, auch mit der Cellulose selbst, besteht. Die Hydrolyse dieser Verbb. u. die B. von lignosulfosauerem Ca ist die Hauptrk. im Sulfitkochprozeß. Das erste Stadium der Hydrolyse, d. h. die Auflösung der l. Kohlehydrate (also etwa 23°/₀) ist in der elften Stde. beendet. Zu dieser Zeit dürfte der Stoff größtenteils aus unveränderter Lignocellulose bestehen, in der auf ein Mol. Lignin (angen. Mol.-Gew. 360) 5 Moll. Glucose kommen. Danach wäre das Cellulosemol. ein Mehrfaches des fünffachen Glucosemol. Die entsprechenden Ligninverbb. der Hemicellulosen beständen dann aus 1 Mol. Lignin u. 3 Moll. Monosen, letztere setzen sich aus 1 Mol. einer Pentose u. 2 Moll. Hexose zusammen. (Annales Acad. Scient. Fennicae. Serie A **26**. 26 Seiten. Sep.) BRAUNS.

Wilhelm Weltzien und **Gerhard zum Tobel**, *Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Alkalicellulose.* (Vorl. Mitt.) Im Hinblick auf die Arbeit von KULLGREN (Papierfabr. **24**. 187; C. **1926**. I. 3581) beschreiben Vff. einen Vers. nach dem *Natronzellstoff* bei 60° gleichmäßig O aufnimmt. Diese Aufnahme beträgt nach 35 Tagen etwa 1 Mol. O_2 pro $C_6H_{10}O_5$ u. ist nach 41 Tagen noch nicht beendet. (Papierfabr. **24**. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker u. -Ingenieure 413—14. Krefeld, Textilforschungsanstalt.) BRAUNS.

Ernst Profeld, *Die Reinigung der bei der Kunstseidefabrikation und Mercerisation entstehenden Ablaugen.* Ergänzung zu der gleichnamigen Arbeit von SCHROHE. (S. 513.)

(Papierfabr. **24**. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 520—21. Pirna.) BRAUNS.

Boutan, *Feine natürliche und gezüchtete Perlen.* I. *Antwort an Ryziger.* (Vgl. Ann. des Falsifications **19**. 5; C. **1926**. I. 2731). Die Ausführungen RYZIGERS (l. c.) über die unterschiedliche Behandlung gezüchteter u. natürlicher Perlen werden als unzutreffend verworfen. Vorschriften über die Beurteilung des Wertes gezüchteter Perlen sind nur berechtigt, wenn sie in gleicher Weise auch auf natürliche Perlen angewendet werden, welches auch ihr Ursprung sei (vgl. nachf. Ref.). (Ann. des Falsifications **19**. 340—44.) RÜHLE.

F. Ryziger, *Natürliche und gezüchtete Perlen.* II. *Antwort an Boutan.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hält seine Ausführungen aufrecht u. belegt sie an Hand von Abbildungen mit neuem Untersuchungsmaterial. (Ann. des Falsifications **19**. 344—52.) RÜHLE.

Alfred E. Levey, *Verfahren der Analyse von Graphitpackstoffen. Acetonlösliches.* Etwa 5 g der Probe werden zerschnitten u. die Fasern ohne Verlust an Graphit in eine gewogene Alundum-Extraktionshülse hineingewogen. Extraktion erfolgt in einem Soxhletapp. — Asche. 1 g wird in einer sehr h. Muffel im Tiegel verascht. — Graphit. Der gewogene Extraktionsrückstand wird durch Schütteln u. Waschen mit Ä. über einem Siebe von 14 Maschen vom Graphit befreit u. dieser mit den sonstigen abgewaschenen Stoffen in einem gewogenen Alundumtiegel getrocknet u. gewogen. Der Unterschied im Gewichte entspricht dem Gehalte an Graphit. — Baumwolle. Der vom Graphit befreite Rückstand wird gewogen u. nach dem Trocknen verbrannt oder 10 Minuten mit konz. H_2SO_4 behandelt. Dann gibt man die schleimige M. unter Umrühren zu etwa 400 ccm W., gießt die Aufschwemmung über ein Sieb von 100 Maschen, wäscht säurefrei, wobei man die Asbestpülpe zur Unterstützung des Auswaschens zwischen den Fingern ausquetscht. Zum Schlusse wäscht man noch mit A. aus, bis der A. klar abläuft, trocknet u. wägt. (Chemist-Analyst **1926**. Nr. 47. 15.) RÜ.

B. W. Scribner und **F. T. Carson**, *Eine Untersuchung von gefütterten Papieren zwecks Aufstellung von Standardbestimmungen.* Vff. untersuchen zahlreiche Proben von sogenannten doppelt asphaltiertem, wasserdichtem Papier verschiedener Herkunft auf Wasserdichtigkeit u. Widerstandsfähigkeit. Sie finden, daß die bisher gebrauchten Methoden der Wasserdichtigkeitsprüfung unbrauchbar sind. Ihre neue Methode beruht auf dem Prinzip der Capillarabsorption. Sie stellen aus dem zu prüfenden Papier hergestellte u. mit W. gefüllte Kästchen 24 Stdn. auf eine Glasplatte. Aus der auf dieser Platte niedergeschlagenen Feuchtigkeitsmenge bestimmen sie die durchgedrungene Wassermenge. Die Widerstandsfähigkeit wird durch den Asphalt erhöht. Zum Schluß geben Vff. noch Einzelheiten über Gewicht, Reißfestigkeit u. Stärke des Papiers an u. Bedingungen, denen das Papier entsprechen muß. (Department of Commerce. Technologic Papers of the Bureau of Standards **1926**. Nr. 312. 10 Seiten. Sep.) BRAUNS.

Korn, *Phloroglucinreaktion bei unvollständig aufgeschlossenem Sulfitzellstoff.* Bei der Papierprüfung auf Holzschliff ist zu beachten, daß auch bei unvollkommen aufgeschlossenem Zellstoff, wenn das Papier vorher mit NaOH behandelt, erhitzt oder mit W. gekocht worden ist, mit Phloroglucin u. HCl eine starke Rotfärbung auftritt; dies kann man benutzen, um den Aufschlußgrad des Zellstoffs zu bestimmen. Zur Best. des Holzschliffs ist also nur das mkr. Bild ausschlaggebend. (Wchbl. f. Papierfabr. **57**. 935—36. Zellstoff u. Papier **6**. 397—98. Berlin-Dahlem.) BRAUNS.

W. H. Birchard, *Ein Vergleich der Prüfungsmethoden für die Sulfitkochlauge.* Vf. vergleicht die einzelnen Methoden nach WINKLER, HOHN, SANDER u. die Jodatmethode zur Prüfung der Sulfitkochlauge vor u. während des Kochprozesses u. findet die Jodatmethode als die brauchbarste u. zuverlässigste. (Papierfabr. **8**. 793—96. Kingston, Ontario.) BRAUNS.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Ernst László, *Untersuchung und Eignung der Kohlen auf wirtschaftliche Tieftemperaturverkokung.* Der Zusammenhang zwischen den beiden Entgasungsverff. (Leuchtgasindustrie u. Urgas- bezw. Schwelindustrie) wird dargelegt; die Teerentw. hört bereits auf, bevor die Kohle die Temp. von 500° erreicht hat, bei dieser Temp. ist im großen u. ganzen die Entgasung der Kohle beendet. Auch wenn in eine auf hellrot bereits vorerhitzte Retorte Kohle gebracht wird, gibt sie bei 500° ihren Teer als Urteer ab, die Urteerdämpfe erleiden in Berührung mit den erhitzten Retortenwänden eingreifende Veränderungen, so daß sich das Endprodukt der Hochtemperaturentgasung zusammensetzt aus 1. therm. verändertem Urgas, 2. Gas (Ölgas, Teergas), das aus beiläufig der halben Menge des Urteers entstanden ist, 3. Restgase (H_2) des Halbkokses. — Der Endpunkt der Tieftemperaturverkokung ist abhängig von der Kohlengattung u. von der Art der Erwärmung. Zur Beurteilung einer Kohle behufs ihrer Schweleignung muß ein Schwelvers. mit verhältnismäßig bedeutenden, großstückigen Kohlemengen durchgeführt werden. Unter Hinweis auf den Einfluß, welchen das Maß der Zerklüftung der Kohle vor u. während der Teerentw. auf die Zus. des Teeres ausübt, werden die App., in denen die Unterss. zu erfolgen haben, u. die zu beobachtenden Gesichtspunkte aufgeführt. (Chem.-Ztg. **50**. 173—75.) FRIED.

L. M., *Extraktion nicht kondensierbarer Kohlenwasserstoffe aus den Gasen der trockenen Destillation von Kohlen, Braunkohlen, Torf und Ölschiefern. Entbenzolierung.* Es werden das Verf. von BRÉGEAT zur Gewinnung solcher KW-stoffe, insbesondere des Bzl., mittels Tetralins u. seine Vorteile erörtert. (Ind. chimique **13**. 305—08.) RÜHLE.

Peter Rauch, *Das Ölschiefervorkommen der Grube Messel bei Darmstadt.* (Glückauf **62**. 953—61. Darmstadt.) BEHRLE.

L. v. zur Mühlen, *Kalickij's Hypothese der Erdölentstehung und ihre praktische Bedeutung.* Als Erdölbildner der tertiären russischen Lagerstätten erachtet KALICKIJ (Mém. Com. Géol.; Bull. Com. Géol.; Geologičeskij Vestnik; Petroleum and Oile Shale Industry) ein noch heute im Kaspisee vorkommendes Seegras *Zostera*, das auch aus subfossilen Ablagerungen bekannt ist. Die Sedimentation soll bei Feinsandböden zur B. produktiver Ölhorizonte geführt haben, wogegen die mehr tonigen Schichten eine Anreicherung der Gase ermöglichten. — Ein Salsengebiet entspricht nach KALICKIJ den produktiven Ölhorizonten, nur kann es unmöglich nennenswerte Ölmengen einschließen. Schlammvulkane gelten in Rußland als ungünstige Anzeichen für die Auffindung reicherer Ölhorizonte. (Petroleum **22**. 669—67. Berlin.) FR.

Stefan Pawlikowski, *Über die Möglichkeit der Anwendung der elektrischen Entstaubung bei der Erdöldestillation.* Bei der Dest. von Mineralölen im Wasserdampfstrome ist mit einem mechan. Mitreißen der Fl. durch auf der Oberfläche der Fl. geplatzte Dampfblasen zu rechnen. Auf diese Weise entstandene feine Flüssigkeitströpfchen gelangen mit Leichtigkeit in die Kondensation u. können nur mittels elektr. Entstaubung entfernt werden. Vf. hat im Lab. eine vergleichende Dest. ausgeführt; bei Anwendung der in den Dephlegmator eingebauten elektr. Entstaubung wurden hellere Fraktionen erhalten als ohne diese Vorrichtung. Einzelheiten sind im Original nachzusehen. (Przemysl Chemiczny **10**. 25—28. Lwów, Polyt.) SCHÖNFELD.

F. Rainer, *Die Asphaltitgänge von Bentheim und ihre wirtschaftliche Bedeutung.* Auf dem Bentheimer Sattel treten eine Reihe von mineralführenden Gängen auf. Die ursprünglich fälschlicherweise für *Steinkohle* gehaltene Gangausfüllung kann auch nicht als *Asphalt*, sondern muß als echter hochwertiger *Asphaltit* bezeichnet werden, der ein zur selben Klasse wie *Grahamit, Gilsonit, Uintait* (?) gehöriges, fast reines Bitumen darstellt. Nach neuerdings unternommenen Verss. würde man aus 100 kg Bentheimer Asphaltit 3 kg Bzn., 14 kg Brennöl, 15 kg Paraffin + Schmieröl

u. 48 kg Koks gewinnen können. (Petroleum **22**. 677—78. Schwarmstedt, Hannover.) FRIEDMANN.

Walter L. Brooke, *Mineralische Seilschmieren.* Sie dienen an Stelle der animal. oder vegetabil. Öle zur *Imprägnierung von Tauwerk.* Meistgebraucht sind Öle mit einer Viscosität von 100 Sayboldgraden bei 100° F., die frei sind von flüchtigen Anteilen, freier Säure u. von S. Die Öle sollen mit W. schwer emulgieren. Zuweilen Zusatz von Talk, um das Knirschen der Seile zu verhindern. Einige Analysen handelsüblicher Öle. (Philippine Journ. of Science **30**. 213—18. Manila.) HELLER.

K. R. Dietrich, *Monopolin, unser neuer inländischer Kraftstoff.* Die Zus. des *Monopolin* (A.-Bzl.) u. seine Vorteile für die Verwendung als Treibmittel werden besprochen. (Brennereiztg. **43**. 147.) RÜHLE.

G. Ferreri, *Neue Antidetonantien.* (Vgl. Giorn. di Chim. ind. ed appl. **7**. 625; C. **1926**. I. 2065.) Besprechung des neueren Schrifttums über *Ferrocarbonyl, Pb-Oleat* u. *Naphthenmetallsalze* als Antidetonantien. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **8**. 314—15. Turin.) GRIMME.

W. A. Whatmough, *Zusammenhang zwischen Verdichtungstemperatur und Gleichgewichtssiedepunkt von Brennstoffen.* Es wird gezeigt, daß der Taupunkt der verschiedensten *Motortreibmittel* mit den von BARNARD u. WILSON (Ind. and Engin. Chem. **17**. 428; C. **1925**. II. 117) ermittelten Gleichgewichts-Kpp. prakt. zusammenfällt, so daß diese daher ein brauchbares Maß für die Flüchtigkeit eines Brennstoffes sind. Abbildung u. Beschreibung des App. zur Best. des Nebelpunktes, sowie der Versuchsanordnung. Der Gleichgewichtssiedepunkt erlaubt die Düsentemp. zu bestimmen, die zur Erhaltung eines vollkommen verbrennenden Treibmittelgemisches nötig ist, unabhängig von dessen Bestandteilen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 609—12. London, N. 12. Friern Watch Ave.) HELLER.

Wa. Ostwald, *Kennzifferrechnung für Benzin, Benzol und ähnliche Stoffe.* Für die Verwendung von Benzinen u. Benzolen ist weniger die Gestaltung als die Höhenlage der Siedekurve maßgebend. Diese läßt sich durch „Kennziffern" in Graden C angeben. Letztere gestatten Mischungsrechnungen u. gewähren die Möglichkeit für eine Normung von techn. Benzinen u. Benzolen bzgl. ihres Siedeverh. (Petroleum **22**. 678—79. Bochum.) FRIEDMANN.

Henri Dupuy, Paris, *Destillation von festen Brennstoffen.* Die Dest. wird durch überhitzten Wasserdampf bewirkt, wobei das Gemisch von letzterem mit den Destillationsprodd. in einen Kondensator geführt u. in diesem durch Einspritzen von W. derart abgekühlt wird, daß in dem Kondensator eine Temp. aufrecht erhalten wird, die über dem Kp. des W. liegt. (**Holl. P. 14 897** vom 24/3. 1924, ausg. 15/7. 1926. F. Prior. 29/3. 1923.) OELKER.

Gelsenkirchener Bergwerks-Akt.-Ges. Abteilung Schalke, Gelsenkirchen, *Herstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen.* Die bis etwa 200° sd. *Urteerneutralöle* der Tieftemperaturverkokung werden für sich allein oder im Gemisch mit indifferenten Gasen oder Dämpfen auf die zur Zers. erforderlichen Tempp. von ca. 500—700°, bei Ggw. oder Abwesenheit katalyt. wirkender Stoffe, erhitzt. — Als Katalysatoren eignen sich metall. oder nichtmetall. Stoffe, besonders Pd, ferner Ag, Cu, Ni u. Fe, Kohlepulver, poröser Koks, Al_2O_3. Bei ihrer Mitverwendung wird sowohl ein wesentlich glatterer Verlauf der Rk. erzielt, als auch die Anwendung niedrigerer Arbeitstempp. ermöglicht. So kann bei Verwendung eines durch Tränken von Asbestwolle mit $PdCl_2$ u. nachheriges Verglühen im H_2-Strom erhältlichen Katalysators die in den nachstehenden Beispielen vorgeschriebene Reaktionstemp. um 100—200° herabgesetzt werden, auch vollzieht sich die Umwandlung dann in kürzerer Zeit. Z. B. leitet man durch ein auf 600—650° erhitztes Porzellanrohr mit einem langsamen CO_2-Strom Dämpfe des bei 105—115° sd. Anteils der *neutralen Urteerleichtöle.* Man erhält in einer Ausbeute von

80% des angewandten Rohstoffes ein schwach bräunlich gefärbtes Öl, dessen D. von 0,825 auf 0,875 gestiegen ist, Kp. 111°; das sich durch seine Rkk. als *Toluol* erweist. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht glatt *Benzoesäure*, F. 121°; durch Nitrierung *2,4-Dinitrotoluol*, F. 70°; bei der Sulfonierung mit wss. H_2SO_4 bei 70—80° reine *p-Toluolsulfosäure*, identifizierbar durch das *Sulfochlorid*, F. 69°, u. das wl. *K-Salz*. — Nach demselben Verf. erhält man aus der Fraktion Kp. 76—82° des *Urteerleichtöls* neben H_2 reines *Benzol*, durch Nitrierung in *Nitrobenzol*, Kp. 205—206° u. weiter in *m-Dinitrobenzol*, F. 90°, überführbar. — In analoger Weise liefert *Urteerneutralöl* Kp. 135—145° die 3 isomeren *Xylole*, hauptsächlich *m-Xylol* enthaltend, das, in bekannter Weise aus dem Gemisch abgeschieden, bei 139° sd. — Verwendet man an Stelle der einzelnen Fraktionen das ungetrennte Urteerneutralölgemisch, so erhält man in derselben Weise in guter Ausbeute ein dem Leichtöl des Kokereiteers ähnlich zusammengesetztes Gemisch, das durch fraktionierte Dest. in *Bzl.*, *Toluol*, die *Xylole*, *Solventnaphtha* u. *Naphthalin* zerlegt werden kann. (**Oe. P. 101 681** vom 11/4. 1924, ausg. 25/11. 1925.) SCHOTTL.

Eugène Albert Prudhomme, Frankreich, *Steigerung katalytischer Verfahren*. Man führt in verschiedenen Phasen der Kontaktprozesse Gas oder Gasgemische ein, die die Wrkg. haben, die Menge der aktiven Gase (wie atomiger H_2 oder andere nicht gesätt. Gase [CO]) zu steigern. Das Verf. wird z. B. bei der Herst. fl. KW-stoffe aus *Braunkohle* verwendet. (**F. P. 606 897** vom 17/2. 1925, ausg. 22/6. 1926.) KAUSCH.

Pierre Joseph Henri Baurier, Frankreich, *Dem Petroleum analoge Flüssigkeiten*. Goudron, Öle oder Destillationsgase von kohlenstoffhaltigen Stoffen werden in Gas- oder Dampfform oder pulverisiert bei 300—450° in Ggw. von Wasserdampf auf wasserzersetzende Metalle zur Einw. gebracht. (**F. P. 606 900** vom 25/2. 1925, ausg. 22/6. 1926.) KAUSCH.

J. A. W. Pine, London, *Behandlung von Asphalt*. Der Rohasphalt wird gepulvert, gewaschen, u. zu Briketten komprimiert, die man dann bis zu einem Wassergehalt von etwa 6% trocknet. Das Prod. kann nach Vermahlen u. Vermischen mit Sand als Zement Verwendung finden. (**E. P. 252 802** vom 7/3. 1925, ausg. 1/7. 1926.) OELKER.

Georg Schmalzl, Neumarkt (Steiermark), *Verfahren zum lichtecht Durchfärben von Holz*, 1. dad. gek., daß das Holz in der betreffenden Farblsg. durchtränkt u. der Einw. von Röntgenstrahlen ausgesetzt wird. — 2. dad. gek., daß man das behandelte Holz während des Durchleuchtens mit strahlenundurchlässigen Schablonen abdeckt. — Zur Herst. eines blaugefärbten Holzes werden *Ahorn*- oder *Fichten*klötze 2—6 Stdn. in einer *Blutlaugensalzlsg.* getränkt, an der Luft getrocknet u. 10—40 Min. der Einw. von Röntgenstrahlen ausgesetzt. Hierauf wird das Holz mit W. ausgewaschen u. durch Tränkung in einer $AgNO_3$-Lsg. fixiert. Beim Schneiden zeigt das Holz dann eine schöne blaue Färbung. — Verwendet man eine *Sepialsg.* zur Tränkung, so wird ein braun gefärbtes Holz erhalten. Bedeckt man das Holz während des Exponierens mit Pb-Blenden, die den Maserungszeichnungen entsprechend geformt sind, so können die Röntgenstrahlen lediglich durch die Ausschnitte dieser Schablonen in das Holz dringen u. erzeugen eine der Maserung entsprechende Zeichnung des Holzes. (**Oe. P. 102 663** vom 13/5. 1924, ausg. 10/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Termit Ltd., A/S., Oslo, Norwegen, *Verfahren zum Schützen von Holz gegen Termiten und andere nagende Insekten*. Man imprägniert oder bestreicht das Holz mit einer verd. wss. Lsg. aus $Al_2(SO_4)_3$ oder K-, Na- oder NH_4-Alaun, Pb-Acetat in einer zur Fällung der H_2SO_4 im $Al_2(SO_4)_3$ unzureichenden Menge, mit oder ohne Zusatz von Campher, Farbstoffen u. flüchtigen Ölen. — Man mischt z. B. 3 Teile trockenes, pulverförmiges Pb-Acetat mit 97 Teilen $Al_2(SO_4)_3$, löst das Gemisch in W. u. kocht das Holz in der Lsg. 20 Min. mit oder ohne Druck. Zum Anstreichen des Holzes müssen konzentriertere Lsgg. verwendet werden. Die Menge des zugesetzten Pb-Acetats darf jedoch

10% nicht übersteigen. Zur Erzielung besonders widerstandsfähiger Überzüge setzt man dem Mittel Campher zu. Dies erfolgt entweder durch Imprägnieren des trockenen Pulvers mit Campherdämpfen, die sich hierbei auf den einzelnen Teilchen des Pulvers kondensieren, oder man mischt es mit einer alkoh. Campherlsg. u. treibt das Lösungsm. durch Erhitzen aus oder läßt die Campherlsg. von fein verteilten indifferenten Stoffen aufsaugen u. setzt diese zu dem Pulver. In derselben Weise kann man auch Eucalyptusöl oder andere äther. Öle zu dem Gemisch setzen. Will man das Holz gleichzeitig in der M. oder oberflächlich färben, so kann man dem Mittel auch Farbstoffe oder Pigmente, besonders Cr-Alaun zusetzen. (**E. P. 243 595** vom 26/3. 1925, ausg. 24/12. 1925. F. Prior. 17/2. 1925. **F. P. 606 215** vom 17/2. 1925, ausg. 9/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Hermann Suida und **Anton Wacek**, Oesterreich, *Verfahren zum Reinigen von Buchenholzteerölen und einzelnen ihrer Bestandteile.* Man behandelt die rohen Teeröle, D. größer als 1,0, unmittelbar, oder nach Abtrennung der neutralen Bestandteile, insgesamt, oder nach Zerlegung in Fraktionen von verschiedenem Kp., mit konz. HCl unter Druck bei höheren Tempp. — Z. B. wird eine Teerölfraktion Kp. 240—270° 4 Stdn. mit konz. HCl auf Tempp. über 100° erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man das entstandene CH_3Cl durch einen Hahn ab u. kondensiert es in einer Kältemischung oder komprimiert es in einer kleinen Stahlflasche. Die Ausbeute beträgt 32 Teile auf 100 Teile Teeröl. Die zurückgebliebene dunkelbraune Fl. wird alsdann zur Entfernung der überschüssigen HCl eingedampft u. das dunkle Öl im Vakuum dest., wobei Teer als Rückstand zurückbleibt. Hierauf wird das Öl mit Wasserdampf dest. Es gehen geringe Mengen *einwertiger Phenole* u. Neutralöl über. Man trennt alsdann im Destillationsrückstand die wss. Schicht von der dünnen Ölschicht, dampft sie bis zur Sirupdicke ein u. dest. im Vakuum, wobei fast alles übergeht u. nach Abtrennung geringer Mengen Fl. zu einer fast farblosen *Krystallmasse* erstarrt. Diese kann entweder unmittelbar als *photograph. Entwickler* als gleichwertiger Ersatz eines Pyrogallolentwicklers Verwendung finden oder durch fraktionierte Krystallisation in *Pyrogallol, C-Methyl-* u. *C-Propylpyrogallol* zerlegt werden. Die von der wss. Schicht abgetrennte Ölschicht läßt sich durch einfache Vakuumdest. in ein helles, nicht nachdunkelndes Prod. überführen. — Man kann auch aus der obigen Teerölfraktion die Phenole mit NaOH extrahieren u. durch Säuren die von Neutralölen freien Phenole abscheiden. Dieses saure Öl läßt sich in analoger Weise mit konz. HCl unter Druck in CH_3Cl u. krystallin. *mehrwertige Phenole* zerlegen. — Erhitzt man rohes *Buchenholzteeröl* Kp. 199—220° mehrere Stdn. unter Druck mit konz. HCl u. behandelt es nach Entfernung des CH_3Cl wie oben weiter, so erhält man nach der Wasserdampfdest. zunächst *Phenol, Kresole* u. *Äthylphenol,* die für sich in sehr reiner Form abgeschieden werden können. Die wss. Schicht des Destillationsrückstandes wird bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft u. dann im Vakuum dest. Die entstandene Krystallmasse besteht hauptsächlich aus *Brenzcatechin* neben wenig *C-Methylbrenzcatechin.* Das Brenzcatechin kann durch fraktionierte Krystallisation rein gewonnen werden, oder man verwendet die trockene Krystallmasse unmittelbar als *photograph. Entwickler.* — Die *Teerölfraktion* Kp. 220 bis 240° gibt beim Behandeln mit konz. HCl unter Druck neben CH_3Cl ein Gemisch von Derivv. des *Brenzcatechins* u. *Pyrogallols.* Ebenso kann man die Gesamtmenge des rohen Teeröls ohne vorherige Fraktionierung in obiger Weise in CH_3Cl, in W. unl. *reine Neutralöle* u. in ein krystallin. Gemisch von *Brenzcatechin-* u. *Pyrogallolderivv.* zerlegen. Das letzterwähnte Gemisch kann ebenfalls als *photograph. Entwickler* Verwendung finden. Das Verf. ermöglicht nicht nur die glatte Zerlegung der bisher aus dem Buchenholzteer techn. allein gewonnenen *Kreosotfraktion* in ein- u. mehrwertige Phenole, sondern auch die nutzbringende Verarbeitung der höher sd. Fraktionen auf Pyrogallol u. dessen Derivv. (**F. P. 602 866** vom 1/9. 1925, ausg. 2/4. 1926. Oe. Prior. 20/5. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

Bruno Walther, *Farben für Vervielfältigungsmaschinen.* Sie bestehen hauptsächlich aus in Mineralöl u. Olein aufgel. Ruß bzgl. Anilinfarbstoff. Ansatz u. Arbeitsweise. (Seifensieder-Ztg. **53**. 457—58.) HELLER.

P. S., *Rundgang durch eine Schuhcremefabrik.* Ausgangsstoffe für die Herst. von Schuhcremen sind Carnauba-, Bienen-, Montan- u. Japanwachs, Paraffin, Ceresin, ferner Terpentinöl u. als Farbstoffe hauptsächlich Nigrosine. Die Anlagen der Erdalfabrik WERNER u. MERTZ, Akt.-Ges., Mainz, werden beschrieben. (Ölmarkt **8**. 71 bis 72.) SÜVERN.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main (Erfinder: **Hermann Schladebach**, Dessau, und **Herbert Hähle**, Dessau-Ziebigk), *Herstellung von Farbstofftinten.* Abänderung des Verf. nach dem Patent 430582, darin bestehend, daß den Lsgg. von substantiven Farbstoffen Formaldehyd bezw. formaldehydabspaltende Mittel in An- oder Abwesenheit von Alkali zugesetzt werden. — Beispiel: Etwa 12 Teile eines Farbstoffes werden in 950 Teilen kochendem, destilliertem W. gel. Nach dem Erkalten u. Filtrieren werden 50 Teile Formaldehyd von 30% Gehalt zugesetzt u. die Lsg. auf 1000 Teile gestellt. Die mit der Tinte hergestellte Schrift ist nach kurzer Zeit völlig wasserecht. (**D. R. P. 431369** Kl. 22g vom 14/1. 1925, ausg. 6/7. 1926. **Zus. zu D. R. P. 430582.**) SCHALL.

Jim Thomas, Shreveport, Louisiana, *Möbel- und Autopolitur*, bestehend aus einem gekochten Gemisch von Leinöl, Fichtenharz, Terpentin u. Bienenwachs. (**A. P. 1584257** vom 26/5. 1925, ausg. 11/5. 1926.) KAUSCH.

Woodason D. Cook, Detroit, Michigan, *Mittel zum Überziehen von Rasiermesserabziehriemen*, bestehend aus 10 Teilen Paraffinwachs, $2^1/_2$ Teilen Eisensafran, 1 Teil Bienenwachs u. 20 Teilen $MgH_2(CO_3)_2$. (**A. P. 1593062** vom 17/7. 1925, ausg. 20/7. 1926.) KAUSCH.

James M. Oven, Emerson, V. St. A., *Poliermittel.* Es besteht aus einer Mischung von Gasolin, Firnis, Terpentin u. Ricinusöl. (**Can. P. 254100** vom 6/8. 1924, ausg. 29/9. 1925.) THIEL.

M. B. Moore, Earlsdon, Coventry, *Überziehen und Polieren von Flächen* aus Holz, Metall u. dgl. mit Celluloseacetat u. Abreiben des getrockneten Überzuges mit einem Gemisch eines milden Lösungsm. für Celluloseacetat, sehr feinem Sand u. einem fl. Schmiermittel. (**E. P. 249726** vom 25/7. 1925, ausg. 22/4. 1926.) KAUSCH.

XXIV. Photographie.

Burt H. Carroll, *Sensibilisierung für das ganze sichtbare Spektrum.* Vf. beschreibt ein Verf., photograph. Platten in einem Sensibilisierungsbad derart für rotes, gelbes u. grünes Licht empfindlich zu machen, daß sie sowohl bzgl. der Allgemeinempfindlichkeit als auch der Gleichmäßigkeit der Empfindlichkeit für alle Farben (die handelsüblichen panchromat. Platten besitzen ein Empfindlichkeitsminimum bei 550 $\mu\mu$) die panchromat. Platten erheblich übertreffen. Das Bad wird durch Mischen von 15 ccm Pyridin mit 6 ccm einer Pinacyanollsg. 1 : 1000 u. 6 ccm einer Pinaflavollsg. 1 : 1000 u. Zufügen dieses Gemisches zu 1500 ccm dest. W. bereitet. Die 5 Min. im dest. W. vorher gewässerten Platten verbleiben 1 Stde. bei Temp. unter 15° im Sensibilisierungsbad u. werden zweckmäßig mit Hilfe von etwa A. zwecks raschen Trocknens abgespült. Das Bad reicht für etwa 12 Platten. Die Platten erweisen sich als gut haltbar. (Journ. Opt. Soc. America **13**. 35—37. Washington [D. C.], Bureau of Standards.) FRANKENBURGER.

W. D. Baldsiefen, V. B. Sease und **F. F. Renwick**, *Das Silberjodid in den photographischen Emulsionen.* Ein Gehalt an AgJ bringt für die photograph. Emulsion

Vorteile in bezug auf Empfindlichkeit, Entwickelbarkeit, Fixierbarkeit u. Schönheit der Färbung des ausgeschiedenen Ag. Es bestehen die Annahmen, daß entweder in Ggw. von AgBr eine besonders empfindliche Modifikation von AgJ gebildet wird, oder daß ein Doppelsalz Ag_2BrJ entsteht. Diskutiert wurde auch die Möglichkeit der Existenz einer kontinuierlichen Reihe von festen Lsgg. der beiden Salze. Nach LÜPPO-CRAMER wird der Reifungsprozeß des AgBr durch AgJ beeinflußt. — Alle früheren Arbeiten vermögen kein klares Bild über die Rolle des AgJ zu geben. Vff. suchen die Frage auf experimentellem Wege zu lösen. Die Emulsionen werden dargestellt, indem aus einer verd. AgJ-Emulsion, zu der ein Alkalibromid zugegeben war, mit $AgNO_3$ das AgBr ausgefällt wird. Die Mengenverhältnisse der verwendeten Chemikalien u. die Arbeitsweise sind genau beschrieben; sie müssen streng innegehalten werden, um die gewünschte Gleichmäßigkeit der Emulsion, einen weiten Bereich an Korngrößen u. die Vermeidung von Zusammenballung zu gewährleisten. Die Rolle der Korngröße des AgJ bei der Ausgangsemulsion wird eingehend untersucht; weder die Größe, noch die ursprüngliche Anzahl der AgJ-Körner hat einen Einfluß auf die Charakteristik der Emulsion, lediglich die Gewichtsmenge. Dieses überraschende Resultat wird an mehreren Versuchsreihen bestätigt. Von etwa kolloid gel. AgJ werden die Eigenschaften der Emulsion nicht beeinflußt, wie die Verss. der Vff. an zentrifugierten Emulsionen zeigen. Ein weiterer Vers. zeigt, daß die Anwesenheit von AgJ die Reifung von AgBr verzögert u. eine desensibilisierende Wrkg. ausübt. Es wird angenommen, daß frisch gefälltes AgBr durch seine Oberflächeneigenschaften emulgiertes AgJ zu peptisieren u. Jodbrom-Ag zu bilden vermag; mit der Reifung des AgBr verschwindet diese Eigenschaft. Die Menge des AgJ läßt sich durch eine äquivalente an KJ ersetzen, ohne daß die Eigenschaften der Emulsion sich ändern. — Um den Einfluß der Gelatine bei der Entstehung der AgJ-Körner zu studieren, stellen Vff. AgJ-Krystalle von vergleichbarer Größe her. Diese werden trocken mit einer Gelatine-Alkalibromidlsg. verrührt; in diesem Falle zeigt sich das AgJ wirkungslos. (Photogr. Journ. **66**. 163 bis 181.) KELLERMANN.

S. E. Sheppard, *Charakteristische und anomale Eigenschaften der Emulsionen bei der Entwicklung.* I. Die Verwendung der photograph. Platte zu wissenschaftlichen Unterss. u. die wissenschaftliche Unters. der Platte selbst erfordern eine Normalisierung. Vf. teilt die Emulsionen ein in *orthophote* u. *anorthophote*. *Orthophot* nennt er die, bei denen die Verlängerungen der geradlinigen Stücke der bei verschiedener Entwicklungsdauer erhaltenen Schwärzungskurven einen gemeinsamen Schnittpunkt über, auf oder unter der log-Expositionsachse haben. Dabei gibt es auch Emulsionen, wo eine einzelne Schwärzungskurve zwei geradlinige Stücke hat, deren beider Verlängerungen den gemeinsamen Schnittpunkt treffen. Vf. hat festgestellt, daß die orthophoten Platten die mannigfaltigste Korngrößenverteilung, wahrscheinlich auch die mannigfaltigste Verteilung der Empfindlichkeitskerne haben. Nur solche Platten sind für wissenschaftliche Zwecke zu gebrauchen, da die anomalen Emulsionsarten weniger gut reproduzierbar sind. (Photogr. Journ. **66**. 190—200.) KELLERMANN.

E. Bassist, Westwood, V. St. A., *Photomechanische Druckplatten.* Auf einem durchscheinenden, aus Gelatine, Celluloid, Papier oder Glas bestehendem Träger wird elektrolyt. oder mittels Leim eine Schicht von Cu, Zn o. dgl. aufgebracht, diese durch Aufstäuben einer Emulsion von Fischleim, CrO_3, $(NH_4)_2Cr_2O_7$ u. W. sensibilisiert, zusammen mit dem zu reproduzierenden Bild belichtet, fixiert u. die unter den unbelichteten Stellen liegenden Teile der Metallschicht, z. B. durch Ätzen entfernt. (**E. P. 251 697** vom 6/2. 1925, ausg. 3/6. 1926.) KÜHLING.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 6. September 1926.

Enthält als Sonderbeilagen: Bibliographia chimica 1926 Nr. 8/9 und Antiquarischer Anzeiger 1926 Nr. 8/9

Nr. 13.
S. 1725—1812.

1926. Bd. II.
29. September.

Chemisches Zentralblatt

THE LIBRARY OF THE
1926
UNIVERSITY OF ILLINOIS

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

Herausgegeben vom
Vorstand der
Deutschen Chemischen Gesellschaft
vertreten durch
Prof. Dr. W. Marckwald

Redaktion:
Dr. M. Pflücke und **Dr. E. Behrle**
Berlin W. 10, Sigismundstraße 4

Liste der ständigen Mitarbeiter siehe Heft 1

97. Jahrgang · 1926

Wöchentlich eine Nummer, jährlich zwei Bände. — Jahresbezugspreis Rmk 100.—, Ausland Rmk 105.—

Die Bezieher des Zentralblatts
erhalten kostenlos als Beilage die monatlich erscheinende „**Bibliographia chimica**"

Reklamationen von Heften des Zentralblattes, welche den Beziehern nicht rechtzeitig zugegangen sind, bittet man in allen Fällen zunächst innerhalb 14 Tagen nach dem Erscheinungstermin schriftlich bei dem zuständigen Postamt anzubringen. Sollte dies ohne Erfolg sein, so werden **Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft und des Vereins Deutscher Chemiker** gebeten, sich direkt an die Geschäftsstelle der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin W. 10, Sigismundstraße 4, zu wenden, **Nichtmitglieder** dagegen an den Verlag Chemie, G. m. b. H., Leipzig, Bosestraße 2. — Kostenlos können Hefte, welche bei der Expedition verloren gegangen sind, nur nachgeliefert werden, wenn die Reklamation innerhalb von 4 Wochen nach dem Erscheinen des betreffenden Heftes erfolgt.

Verlag Chemie, G. m. b. H., Leipzig und Berlin

Inhalt

A. Allgemeine und physikalische Chemie 1725
A_1 Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie 1728
A_2 Elektrochemie. Thermochemie 1734
A_3 Kolloidchemie. Capillarchemie 1737
B. Anorganische Chemie 1741
C. Mineralogische und geologische Chemie . . 1745
D. Organische Chemie 1747
E. Biochemie . 1755
E_1 Enzymchemie —
E_2 Pflanzenchemie 1755
E_3 Pflanzenphysiologie. Bakteriologie —
E_4 Tierchemie 1757
E_5 Tierphysiologie 1758
F. Pharmazie. Desinfektion —
G. Analyse. Laboratorium 1772
a) Elemente und anorganische Verbindungen 1773
b) Organische Substanzen —
c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren . . . 1775
H. Angewandte Chemie 1777
I. Allgemeine chemische Technologie . . . —
II. Gewerbehygiene; Rettungswesen 1777
III. Elektrotechnik —
IV. Wasser; Abwasser 1778
V. Anorganische Industrie 1780
VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe . . . 1782
VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden . —
VIII. Metallurgie; Metallogr.; Metallverarb. . —
IX. Organische Präparate 1784
X. Farben; Färberei; Druckerei 1788
XI. Harze; Lacke; Firnis 1790
XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata 1795
XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe —
XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke 1797
XV. Gärungsgewerbe —
XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel . . —
XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel . . 1800
XVIII. Faser- und Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe 1803
XIX. Brennst.; Teerdest.; Beleuchtung; Heiz. 1807
XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren . —
XXI. Leder; Gerbstoffe —
XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw. —
XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw. . . 1811
XXIV. Photographie 1811

Alle Zuschriften an die Redaktion erbeten an: Die Redaktion des Chemischen Zentralblattes, Berlin W. 10, Sigismundstr. 4

Namenregister

Adams, L. H. 1746
Adams, R. 1751.
Adler - Herzmark, J 1777.
Ahlfeld, F. 1746.
A.-G. Chemischer Werte 1787.
A.-G. Metzeler & Co. 1797.
Albertoni, P. 1763.
Albrecht, P. 1767.
Alessio, F. 1770.
Allard, E. 1766.
Allmand, A. J. 1734.
Alty, T. 1734.
Amar, J. 1758.
André, E. 1758.
Andrejewsky, A. 1745.
Antonow, G. 1725.
Arndt, W. 1804.
Aschoff, L. 1764.
Atkinson, H. 1774.
Ato, S. 1774.
Badische Anilin- & Soda-Fabrik 1786. 1791.
Badollet 1799.
Bakelite Corp. 1793. 1794.
Bakelite G. m. b. H.
Baldsiefen, W. D. 1811.
Ball jr., C. D. 1755.
Barbaglia, V. 1765.
Barksdale, I. S. 1769.
Barrett Co. 1794.
Bary, P. 1795.
Bassist, E. 1812.
Batchelor, R. P. 1778.
Bate, S. C. 1789. 1792.
Bauch, M. 1775.
Baurier, P. J. H. 1809.
Beath, O. A. 1755.
Becher, E. 1767. 1776.
Bechhold, H. 1762.
Beck, W. 1761.
Bedford, C. W. 1796.
Bell, W. B. 1772.
Belsunce, G. de 1801.
Bergau, G. 1783.
Bianchini, G. 1770.
Biedermann, H. 1768.
Bierich, R. 1770.
Binet, L. 1763.
Birchard, W. H. 1806.
Bittorf, A. 1765.
Blanchetière, A. 1763.
Block, W. 1759.
Blom, A. V. 1790.
Blumenfeld, J. 1782.
Bonnet, J. 1801.
Boone, C. E. 1795.
Bottler, M. 1788.
Bourion, P. 1727.
Boutan 1806.
Boutaric, A. 1738.
Bowen, I. S. 1773.
Bradley, A. J. 1743.
Bragg, W. L. 1731.
Brandenburg, M. 1779.
Brecht, W. 1804.
Bremond, P. 1783.
Breyer, F. G. 1782.
Briggs, A. P. 1764.
Briner, E. 1742.
Brooke, W. L. 1801. 1808.
Brown, E. W. 1777.
Brown, G. B. 1731.
Brown, R. J. 1800.
Brügel, S. 1760.
Bruni, C. 1756.
Brunner, J. 1794.
Büttner, H. E. 1771.
Bugbee, E. P. 1775.
Bullard, R. H. 1749.
Bunce, E. H. 1782.
Burns, H. M. 1789.
Burrage, L. J. 1727.
Butler, J. A. V. 1734.
Byck, L. C. 1793.
Cabot, S. 1789.
Cameron, C. N. 1747.
Campbell, D. 1762.
Canadian General Electric Co., Ltd. 1784.
Canal, H. 1758.
Cantoni, O. 1774.
Carnot, P. 1766.
Carrier Engineering Co., Ltd. 1794.
Carroll, B. H. 1811.
Carson, F. T. 1806.
Cassal, A. 1749.
Celasco, J. L. 1769.
Chabot, G. 1799.
Charriou, A. 1739.
Chatterji, K. K. 1772.
Chauchard, A. 1766.
Chauchard, B. 1766.
Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer 1795.
Chirnoaga, E. 1727.
Chomkovic, G. 1763.
Chouchack 1746.
Christou 1763.
Clapperton, R. H. 1803.
Clark, C. P. 1776.
Clarke, F. E. L. 1777.
Cocks, H. C. 1734.
Colloisil Colour Co., Ltd. 1796.
Compton, A. 1765.
Conklin, M. N. 1789.
Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. 1791.
Cook, S. F. 1770.
Cook, W. D. 1811.
Cook, W. R. 1730.
Coolidge, A. S. 1739.
Coquoin, R. 1766.
Cori, G. T. 1772.
Cox, C. R. 1779.
Custer, M. 1776.
Dalsace, J. 1763.
Davidsohn, J. 1802.
Davidson, E. C. 1772.
Dent, B. M. 1730.
Deppe, A., Söhne 1786.
Dessauer, F. 1777.
Deutsch, W. 1771.
Deutsche Gold- & Silber - Scheideanstalt vorm. Roessler 1781.
Diamare, V. 1758.
Dietrich, K. R. 1808.
Dietze 1799.
Dingley, L. A. 1770.
Donath, F. 1761.
Doroszewski, A. 1726.
Driesens, F. J. J. 1804.
Drinker, K. R. 1778.
Dupuy, H. 1808.
Dyke, H. B. v. 1761.
Dyson, G. M. 1790.
Eberlein, W. 1796.
Eberlin, L. W. 1796.
Eckart, O. 1800.
Egger, F. 1779.
Ehrmann, R. 1764.
Elam, C. F. 1725.
Emden, F. 1796.
Engländer, M. 1765.
Erickson, J. L. E 1751.
Ernst, A. G. 1802.
Eschbacher, E. 1768.
Esselmann, P. 1786.
Euler, H. v. 1771.
Evans, D. C. 1742.
Evers 1769.
Fabre, R. 1761.
Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse 1782.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning 1781. 1794.
Falkenhausen, M. v. 1759. 1765.
Farkas, G. 1765.
Fehnel, J. W. 1778.
Ferreri, G. 1808.
Fikentscher, H. 1788.
Finder, G. 1768.
Fischmann, R. 1742.
Fodor, A. 1741.
Fonrobert, E. 1801.
Forbes, S. C. 1803.
Fowles, G. 1744.
Frank, E. 1765.
Freud, J. 1759.
Freund, H. 1759.
Freundlich, H. 1761.
Friend, H. 1775.
Fujii, M. 1765.
Fujita, K. 1762.
Gäbler, H. 1802.
Galewsky 1767. 1778.
Gehlen, H. 1729.
Gelsenkirchener Bergwerks-A.-G., Abtlg. Schalke 1808.
General Chemical Co. 1781.
Geniesse, J. C. 1772.
Gibson, R. E. 1746.
Gilbert, E. C. 1748.
Girard, A. 1768.
Glaessner, K. 1763.
Goodyear Tire & Rubber Co. 1796.
Goy, S. 1746.
Great Western Sugar Co. 1800.
Green, T. E. 1727.
Grollman, A. 1772.
Gronwall, T. H. 1726.
Groom, S. L. 1794.
Grosser, J. 1802.
Grüss, J. 1793.
Grunke, W. 1766.
Günther, F. 1789.
Günther, P. 1729.
Gundermann, E. 1797.
Guttmann, A. 1783.
Hähle, H. 1811.
Hainbach, O. 1796.
Hallesche Maschinenfabrik & Eisengießeri A.-G. 1799.
Hansborg, H. 1769.
Hardy, W. B. 1738.
Harnisch, O. 1764.
Harrison, D. M. 1784.
Harrison, G. A. 1760.
Hartwich, A. 1767.
Hauser, E. A. 1795.
Hawliczek, J. 1748.
Hedges, E. S. 1734.
Heim, F. 1770.
Henderson, W. 1803.
Henke, R. 1736.
Henning, N. 1775.
Henry, Y. 1800.
Herbig, W. 1789.
Herçay 1788.
Herrmann, E. 1776.
Herszky, P. 1760.
Herzog, R. O. 1731.

Herzog, W. 1790.
Hess, W. R. 1766.
Hey, M. H. 1747.
Hinshelwood, C. N. 1727.
Holborn, L. 1782.
Honig, P. 1797. 1798.
Hooley, L. J. 1789.
Hoyt, L. F. 1802.
Hubac, H. 1757.
Huebner, J. 1740.
Hülsenkamp 1790.
Hueter, R. 1790.
Iddles, H. A. 1798.
Illemann, R. 1784.
I. G. Farbenindustrie A.-G. 1781. 1794. 1811.
Ipatjew, W. 1745.
Jaeger, F. 1766.
Jakôb, W. F. 1774.
Jansen 1769.
Joannides, G. 1765.
Job, A. 1749.
John, H. 1754.
Johnson, J. W. H. 1780.
Jong, W. F. de 1731. 1757.
Junghenn, F. 1766.
Kaczkowski, W. 1803.
Kahane, M. 1758.
Kaho, H. 1755.
Kall, G. A. 1783. 1784.
Kantner, W. 1803.
Karplus, H. 1778.
Kataischi, K. 1769.
Kawenoki, F. 1736.
Kehren 1779.
Kerb, J. 1786.
King, C. G. 1760.
King, W. W. 1794.
Kingsbury, F. B. 1776.
Kirchhof, F. 1795.
Kirk, P. L. 1760.
Kirkpatrick, L. M. 1731.
Klein, A. S. 1804.
Klein, B. 1776.
Klemenc, A. 1742.
Kloeppel, F. W. 1768.
Kodak, Ltd. 1796.
Komarow, S. 1759.
Komori, Y. 1758.
Kondoleon, E. 1765.
Korn 1806.
Korolkow, K. 1780.
Kraus, C. A. 1749.
Kreider, D. A. 1773.
Kröger, M. 1795.
Kühnau, J. 1761.
Kulas, C. 1792.
Kwasniewski, S. 1775.
Laar, J. J. v. 1725.
Lafeuille, F. 1800.
Lamb, J. W. 1789.
La Mer, V. K. 1726.
Lange, F. 1735. 1758.
Lange, O. 1800.
Lasch, F. 1760.
Lasnitzki, A. 1771.
Lasselle, P. A. 1748.
László, E. 1807.
Lavoye, M. 1782.
Legeler, E. 1786.
Lehr, F. 1768.
Lenchner, T. 1783.
Lenher, S. 1739.
Lenk, E. 1760.
Lennard-Jones, J. E. 1730.
Leonhardt, J. 1730.
Lepape, A. 1747.
Leslie, E. H. 1772.
Levaditi, C. 1768.
Levey, A. E. 1806.
Lévy-Solal 1763.
Liebesny, P. 1760.
Liepatoff, S. 1740.
Lindeman, T. v. 1780.
Lindt, V. 1803.
Liquier, J. 1733.
Loeper 1762.
Loewe, S. 1758.
Lublin, A. 1760.
Mc Donagh, J. E. R. 1769.
Mc Elvan, S. M. 1752.
Machatschki, F. 1745.
Mc Hutchinson, J. P. 1727.
Mc Kenzie, C. L. 1784.
Mc Lay, A. B. 1733.
Mc Lennan, J. C. 1733.
Mc Petrie, J. S. 1732.
Mc Swiney, D. J. 1782.
Mahler, P. 1759. 1760.
Manin, Y. 1768.
Masetti-Zannini, C. 1756.
Mason, E. C. 1772.
Matthew, C. W. 1772.
Mauriac, P. 1760.
May, G. 1767.
Meeker, G. H. 1776.
Meiner, C. 1742.
Meißner, R. 1769.
Mellanby, J. 1759.
Mendel, B. 1775.
Mera, R. 1762.
Mertz, A. 1768.
Mestre 1797.
Metal & Thermit Corp. 1784.
Metallbank und Metallurgische Ges. 1777.
Meyer, K. 1762.
Meyer, K. H. 1788.
Meyerhof, O. 1763. 1764.
Mills, A. 1766.
Minimax G. m. b. H. 1778.
Mönch 1768.
Molisch, F. 1742.
Moore, M. B. 1811.
Moran, T. 1738.
Morgenstern, v. 1780.
Morrison, E. 1800.
Moureu, C. 1747.
Mühlen, L. v. zur 1807.
Müller, B. 1778.
Müller, H. 1743.
Muller, J. A. 1725.
Mullin, C. E. 1803.
Myers, W. M. 1745.
Myrbäck, K. 1771.
Nagel, A. 1742.
Nees, A. R. 1800.
Neuschloß, S. M. 1757.
Newman, F. H. 1732.
Newman, J. R. 1795.
New Jersey Zinc Co. 1782.
Nguyên-Nang-Tinh 1794.
Nicolau, S. 1768.
Niccoli, E. 1780.
Nicholas, H. O. 1751.
Nishina, T. 1759.
Nitschke, A. 1762.
Nothmann, M. 1765.
Nottage, M. 1738.
Obermiller, J. 1778.
Obregia, L. 1764.
Obst, W. 1789.
Ofner, R. 1798.
Olivier, J. 1762.
Oppenheim, M. 1767.
Oppenheimer, R. 1777.
Ormandy, W. R. 1798.
Ornstein, F. 1762.
Oser, B. L. 1776.
Ostwald, Wa. 1808.
Ott, E. 1731.
Otto, J. 1782.
Otto, K. 1782.
Oven, J. M. 1811.
Pack, D. A. 1797.
Padéano, G. 1764.
Paine 1799.
Palache, C. 1747.
Pallauf, F. 1801.
Palmer, H. F. 1772.
Palmieri, V. M. 1777.
Paneth, F. 1728.
Parentani, F. 1784.
Parhon, C. I. 1758.
Pariselle 1754.
Parisi, E. 1756.
Pauchly, G. 1765.
Pauling, L. 1731.
Pawlikowski, S. 1807.
Perlstein, A. 1761.
Perreau, G. 1738.
Peters, K. 1728.
Pettinari, V. 1757.
Peytral, E. 1725.
Pfeiffer, P. 1787.
Pfeil, L. B. 1725.
Philippson, A. 1771.
Pike, R. D. 1784.
Pine, J. A. W. 1809.
Pitzer, L. E. 1775.
Pizzarelli, A. 1773.
Porter, M. W. 1727.
Post, A. L. 1776.
Potter, H. H. 1735.
Pouget 1746.
Prikelmayer, J. 1795.
Pritchard, D. A. 1780.
Proctor, C. H. 1783.
Profeld, E. 1805.
Prudhomme, E. A. 1781. 1809.
Rabak, F. 1801.
Rabe, H. 1784.
Rainer, F. 1807.
Ranft, A. 1797.
Rauch, P. 1807.
Rayleigh, L. 1732.
Rayner, A. 1802.
Redman, L. V. 1794.
Reitler, R. 1766.
Renwick, F. F. 1811.
Richardson, A. S. 1800.
Richter, J. 1789.
Rideal, E. K. 1728. 1741.
Riedemann, A. 1790.
Risler, J. 1773.
Rizzolo, A. 1766.
Roberts, I. 1765.
Robinson, H. 1732.
Roessler Hasslacher Chemical Co. 1781.
Rona, P. 1771.
Roques, H. 1775.
Rosenbohm, A. 1770.
Rosenthal, F. 1759.
Rothen, A. 1742.
Routala, O. 1805.
Rouyer, E. 1727.
Rowell, S. W. 1742. 1743.
Roy, G. J. 1785.
Ruark, A. E. 1733.
Rudolph, W. 1746.
Runnström, J. 1755.
Rupe, H. 1787.
Russell, A. S. 1742. 1743.
Ryks, H. J. 1801.
Ryziger, F. 1806.
Saadi-Nazim 1759.
Sachs, A. P. 1802.
Saha, M. 1732.
Salant, E. O. 1735.
Saling, T. 1779.
Saxl, P. 1767.
Sázavský, V. 1798.
Scheele, E. 1794.
Scheiber, J. 1792.
Scheifele, B. 1800.
Schladebach, H. 1811.
Schmalzl, G. 1809.
Schmidding, W. 1794.
Schmidt, E. 1781.

Schoen, R. 1768.
Scholes, S. R. 1782.
Schoorl, N. 1733.
Schott, E. 1760.
Schuster, F. 1737.
Schwalbe, C. G. 1804.
Schwarz, H. 1802.
Scribner, B. W. 1806.
Sease, V. B. 1811.
Sebrell, L. B. 1796.
Seebach, F. 1792.
Seigel, W. 1781.
Selinger, A. 1777.
Selter, H. 1778.
Servantie, L. 1760.
Sevón, J. 1805.
Shafor, R. W. 1800.
Sheppard, S. E. 1796. 1812.
Shimoi, S. 1769.
Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H. 1780.
Siemens & Halske A.-G. 1793.
Simanow, J. 1735.
Simmons, W. H. 1802.
Simon, F. 1735.
Simond, A. E. 1775.
Simonnet, H. 1761.
Smith, H. B. 1803.
Smith, H. G. 1733.
Snoddy, A. O. 1800.
Snodgrass, W. R. 1762.
Soc. Anon. Industrielle des Matières grasses et Savons 1803.
Soc. Chimique des Usines du Rhône 1784. 1785.
Soc. Nationale de Recherches sur le Traitement des Combustibles 1781.
Soliterman, P. 1776.
Speller, F. N. 1779. 1780.
Spiegel-Adolf, M. 1764.
Stahl, O. 1770.
Steffen, C. 1800.
Steigmann, A. 1738.
Steinbrecher, F. 1783.
Stella, A. 1746.
Stenger, L. A. 1800.
Strachan, J. 1804.
Stroschneider, R. 1742.
Stühlern, V. R. 1772.
Sucksmith, W. 1735.
Suida, H. 1810.
Sur, R. K. 1732.
Suranyi, J. 1764.
Świętosławski, W. 1726.
Tangl, H. 1765.
Tanner, H. G. 1748.
Tarr, W. A. 1746.
Taylor, N. W. 1796.
Taylor, T. C. 1798.
Teplitz, M. M. 1761.
Termit Ltd., A/S. 1809.
Thomas, J. 1811.
Thomson, R. M. 1778.
Thor, P. 1783.
Tobel, G. zum 1805.
Toeldte, W. 1790.
Tokody, L. 1745.
Tonnet, J. 1762.
Tosa, P. 1745.
Trelles, R. A. 1757.
Trümpler, G. 1784.
Tullio, P. 1763.
Twiss, D. 1750.
Ullmann, K. 1767.
Unverricht 1760.
Urbain, E. 1781.
Usami, K. 1776.
Venkataraman, K. 1740.
Verwiebe, A. 1802.
Vleck, J. H. v. 1734.
Vliet, E. B. 1751.
Wacek, A. 1810.
Wada, I. 1774.
Wagner, A. 1765.
Wagner, P. A. 1746.
Walbum, L. E. 1765.
Wallace, G. H. 1772.
Walther, B. 1811.
Warburg, O. 1770.
Watanabe, M. 1765.
Waterman, H. I. 1801.
Waterman, N. 1771.
Watson, H. L. 1784.
Webb, E. T. 1802.
Weber 1769.
Weikel, J. H. 1782.
Weimarn, P. P. v. 1737.
Weise, C. 1783.
Weiss, R. F. 1767.
Weissenberger, G. 1736. 1737.
Weiß, O. 1767.
Weltzien, W. 1805.
Wenzl, H. 1804.
Westphal, K. 1768.
Whatmough, W. A. 1808.
Wibaut, J. P. 1754.
Wild, R. B. 1765.
Wildeman, E. de 1796.
Willey, E. J. B. 1741.
Williams, G. 1776.
Wimmer, R. 1768.
Winter, H. 1778.
Wolf, H. 1789.
Wolff, H. 1790. 1802.
Wood, J. K. 1789.
Wright, W. M. 1728.
Wwedensky, B. 1735.
Wyckoff, R. W. G. 1731.
Zeidler, G. 1789.
Zeitschel, F. O. 1786.
Zellstoffabrik Waldhof 1781.
Ziegler, K. 1767.
Zondek, B. 1758.

DEUTSCHE CHEMISCHE GESELLSCHAFT

PHOTOKOPIEN

von Original-Arbeiten aus Zeitschriften, die in der Gesellschaftsbibliothek vorhanden sind, werden zu folgenden Preisen geliefert:

Preise pro Blatt in Reichsmark:

Format	Mitglieder d. Deutschen Chem. Gesellschaft [1]		Chemische Hochschul-Institute [2]		Nichtmitglieder	
	weiße Schrift	schwarze Schrift	weiße Schrift	schwarze Schrift	weiße Schrift	schwarze Schrift
12 × 18 cm	0.25	0.80	0.15	0.70	0.50	1.60
18 × 24 cm	0.45	1.45	0.30	1.30	0.90	2.90
24 × 32 cm	0.80	2.30	0.55	2.05	1.60	4.60

[1]) Der **Name des Mitgliedes** muß bei der Bestellung angegeben werden (Fabriken, Institute usw. können satzungsgemäß **nicht** Mitglieder sein).
[2]) Die Preise für chemische Hochschul-Institute haben nur Gültigkeit, wenn der Direktor persönlich bescheinigt, daß die Photokopie für die Unterrichts- oder Forschungszwecke des Instituts gebraucht wird.

Bestellungen mit genauen Angaben (Verfasser, Titel, Literaturstelle der Veröffentlichung; Stelle des Referats im Zentralblatt; gewünschte Ausführung und Format) sind **an die** unterzeichnete **Geschäftsstelle** zu richten.

Falls nähere Angaben fehlen, wird die Ausführung in dem zweckmäßig erscheinenden Format geliefert. Sollte das vom Besteller gewünschte Format eine zu starke Verkleinerung ergeben, durch welche die klare Lesbarkeit der Kopie beeinträchtigt wird, so behalten wir uns vor, das nächst größere Format zu verwenden.

Die Zustellung erfolgt durch die Geschäftsstelle unter Nachnahme zuzüglich Verpackungs- und Postgebühren.

Berlin W. 10,
Sigismundstr. 4

**Geschäftsstelle der
Deutschen Chemischen Gesellschaft**

DEUTSCHE CHEMISCHE GESELLSCHAFT

Band IX soeben erschienen!

BEILSTEIN
Handbuch der Organischen Chemie

Vierte Auflage

Herausgegeben von der **Deutschen Chemischen Gesellschaft**

Bearbeitet von B. PRAGER, P. JACOBSON†, P. SCHMIDT und D. STERN

Mitglieder-Vorzugspreise der bisher erschienenen Bände:

Band	Preis gebunden Reichsmark
Bd. I: Acyclische Kohlenwasserstoffe, Oxy- und Oxoverbindungen	99.—
Bd. II: Acyclische Mono- und Polycarbonsäuren	89.—
Bd. III: Acyclische Oxy- und Oxocarbonsäuren	91.—
Bd. IV: Acyclische Sulfin- und Sulfonsäuren, Amine, Hydrazine etc.; P-, As-, Sb-, Bi-, Si- und metallorganische Verbindungen	73.—
Bd. V: Cyclische Kohlenwasserstoffe	77.—
Bd. VI: Isocyclische Oxyverbindungen	124.—
Bd. VII: Isocyclische Mono- und Polyoxoverbindungen	98.—
Bd. VIII: Isocyclische Oxyoxoverbindungen	62.—
Bd. IX: Isocyclische Mono- und Polycarbonsäuren	122.—

Ausland: Für jeden Band RM. 1.— Versand-Zuschlag

Das gesamte Werk wird voraussichtlich etwa 19000 Seiten (1200 Bogen) umfassen, die auf etwa 18 Bände verteilt werden sollen. Jeder einzelne Band enthält ein ausführliches alphabetisches Register.

*Ein **Ergänzungswerk zur vierten Auflage**, das die Literatur bis 1919 umfaßt, ist in Bearbeitung.*

Die **Bestellung geschieht** durch Einsendung des Betrages an die **Schatzmeisterei der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin SO 36, Jordanstr. 1, Postscheckkonto: Berlin 88 250. (Ausland:** mandat de poste international, Landesmünze oder Scheck **auf Berlin.)** Bei jeder Zahlung muß der **Name des einsendenden Mitgliedes mit genauer Adresse** (Fabriken, Institute usw. können satzungsgemäß **nicht** Mitglieder sein) sowie der **Verwendungszweck** der Zahlung angegeben werden.

**Geschäftsstelle der
Deutschen Chemischen Gesellschaft.**

FILTRIR PAPIER

CARL SCHLEICHER & SCHÜLL
RFP
Eingetr. Schutzmarke

In unerreichter Vollkommenheit und Vielseitigkeit liefern wir auf Grund 40jähriger Erfahrung unsere

Filtrirpapier-Sonderheiten

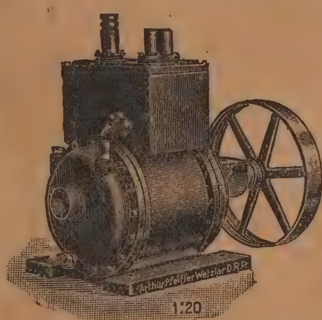
für die Zwecke der Technik und analytischen Chemie. Beim Einkauf achte man auf unsere in allen Kulturstaaten eingetragenen Etiketten und Schutzmarken.

Carl Schleicher & Schüll, Düren (Rheinland)

Pfeiffer's

Hoch-Vacuum-Pumpen D. R. P.

Stdl. Saugleistung bis 120 cbm
Vacua bis 1/1000000 mm Hg



Rot. Öl-Luftpumpe D. R. P.
Stdl. 60 cbm bei 0,02 mm Hg

Öl-Prüfapparate

Schnell-Viskosimeter D.R.P.

Funkeninduktoren
bis 1000 mm Funkenlänge

Photometer

Arthur Pfeiffer · Wetzlar 58

Fabrik physikalischer und chemischer Apparate
Telegramme: Vacupfeif

Wasserklärapparate

für Wäschereien, Fabriken, Brauereien, Wasserwerke

Wasserreiniger D.R.P.

mit Filterpressen, Kiesfiltern oder Holzwollefiltern, dem Bedarfe und der Verunreinigung des Wassers angepaßt

Geringe Bedienung u. wenig Platz erforderlich. Unter Garantie zuverlässig u. billig im Betriebe

A. L. G. Dehne, Halle a. Saale

Verantwortlich für den redaktionellen Teil: Dr. M. Pflücke, Berlin.
Für den Inseratenteil: Anton Burger, Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

02-22 STD ECO
8 032919 996824
www.colibrisystem.com

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 063579491